

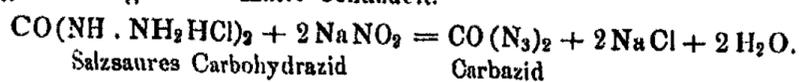
487. Th. Curtius und Karl Heidenreich: Stickstoffkohlenoxyd und Diharnstoff¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 10. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Stickstoffkohlenoxyd, CON_6 .

Das Carbazid oder Stickstoffkohlenoxyd CON_6 , das Analogon des Chlorkohlenoxyds oder Phosgens COCl_2 bildet sich glatt, wenn man salzsaures Carbohydrazid mit zwei Molekülen Natriumnitrit in wässriger Lösung in der Kälte behandelt.



Carbazid entsteht als farbloses Oel, welches beim Berühren äusserst heftig explodirt. Nimmt man das Oel in Aether auf, trocknet über Chlorcalcium und lässt verdunsten, so hinterbleibt Stickstoffkohlenoxyd in langen, spiessigen Krystallen, welche bei heller Belichtung meistens spontan explodiren, zuweilen aber längere Zeit haltbar sind.

Stickstoffkohlenoxyd ist ungeheuer flüchtig und besitzt einen durchdringenden, betäubenden Geruch, welcher an Stickstoffwasserstoff und Chlorkohlenoxyd erinnert. In Aether und Alkohol ist es leicht löslich.

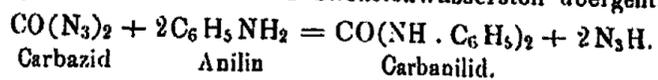
Die Zusammensetzung der Verbindung ergiebt sich unzweifelhaft aus der Verseifung mit Alkalien und durch Fällen des entstehenden Stickstoffalkalis mittels Silberlösung.

Analyse: Ber. für $\text{CO} \cdot \text{N}_6$.

Procente: N 75.00.

Gef. » » 74.60.

Ebenso daraus, dass Carbazid mit Anilin in alkoholischer Lösung gekocht glatt in Carbanilid und Stickstoffwasserstoff übergeht.



Letzteres Product bildete lange weisse Nadeln vom Schmp. 235—237°.

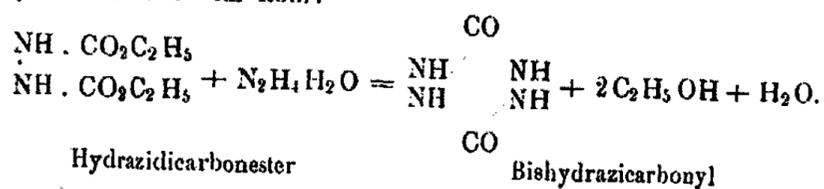
Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: N 13.21.

Gef. » » 13.35.

II. Bishydrazidcarbonyl (Diharnstoff), $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{NH})_2\text{CO}$.

Entsteht durch Erhitzen von Hydrazidcarbonester mit Hydrazinhydrat auf 100° im Rohr.



¹⁾ Vergl. diese Berichte 27, 56: ibid. 773.

Das Product wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.
Analyse: Ber. für $C_2H_4N_4O$.

Procente: C 20.69, H 3.45, N 48.28.

Gef. » » 20.41, » 3.60, » 48.42.

Monosymmetrische Prismen vom Schmelzpunkt 270° , in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich. Diharnstoff verhält sich wie eine starke einbasische Säure, welche Kohlensäure aus ihren Salzen austreibt.

Analysirte Salze:

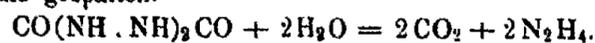
Ammoniumsalz, $C_2H_3N_4O_2 \cdot NH_4 + H_2O$.

Baryumsalz, $(C_2H_3N_4O_2)_2Ba + 3H_2O$.

Silbersalz, $C_2H_3N_4O_2Ag$.

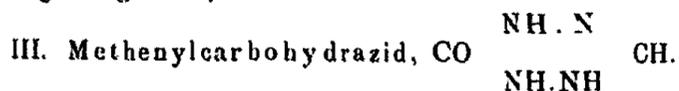
Diammoniumsalz, $C_2H_3N_4O_2 \cdot N_2H_5$.

Giebt mit Benzaldehyd ziemlich schwierig eine farblose Benzalverbindung, $C_2H_2N_4O_2:CH.C_6H_5$. Prismen vom Schmp. 253° . Diese Benzalverbindung giebt noch ein Silbersalz, $C_2HAgN_4O_2:CHC_6H_5$. Bishydrazicarbonyl ist sehr beständig; allein durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150° wird es in Kohlensäure und Hydrazinsalz gespalten.

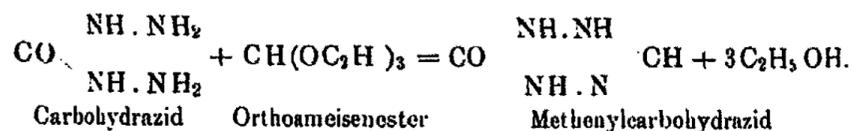


Bishydrazicarbonyl

Durch Oxydationsmittel wird die Verbindung nicht in die Azoverbindung übergeführt¹⁾.



Ein Körper, welchem sehr wahrscheinlich obige Formel zukommt, entsteht aus Carbohydrazid und Orthoameisensäureester durch Erhitzen im Rohr auf 100° .



Das Product wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_2H_4N_4O$.

Procente: C 24.00, H 4.00, N 56.00.

Gef. » » 23.87, » 4.20, » 55.95.

Farbloses Pulver vom Schmp. 181° . Schwache einbasische Säure.

Silbersalz $C_2H_3N_4O.Ag$.

Analyse: Ber. Procente: Ag 52.17.

Gef. » » 52.15.

Methenylcarbohydrazid spaltet sich erst beim Kochen mit concentrirter Salzsäure, und zwar zunächst in Carbohydrazid und Ameisensäure.

¹⁾ Diese Berichte 27, 774.