

**Mitteilungen aus dem chemischen Institut der  
Universität Heidelberg.**

**163. Die Zersetzung des Carbaminsäureazids  $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{N}_3$   
für sich und in aromatischen Kohlenwasserstoffen.**

Von

**Theodor Curtius und Friedrich Schmidt.**

(Eingegangen am 12. August 1922.)

Das von J. Thiele und O. Stange und von Th. Curtius und K. Heidenreich 1894 gleichzeitig entdeckte prachtvoll krystallisierende Carbaminsäureazid  $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{N}_3$ <sup>1)</sup> ist jetzt eine aus dem käuflichen salzsauren Semicarbazid  $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{NHNH}_2$ <sup>1)</sup> leicht zu erhaltende Substanz geworden, welche vor allen Dingen verhältnismäßig ungefährlich zu handhaben ist.<sup>2)</sup>

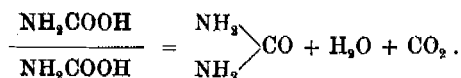
Man kann ihren Schmelzpunkt feststellen und sie durch langsames Erhitzen unter Stickstoffentwicklung ohne Explosion zersetzen. Unter Umständen kann der Körper aber auch mit der beispiellosen Heftigkeit aller Stickwasserstoffverbindungen explodieren, so z. B. unter der Einwirkung von Kupferpulver, welches die Stickstoffabspaltung katalytisch beschleunigen sollte. Ein paar Gramm Substanz zertrümmerten dabei alle in der Nähe befindlichen Gegenstände und schleuderten Bruchstücke der Gefäße in den unglaublichsten Richtungen umher, dabei dicke Glasscheiben auf weite Entfernung durchschlagend.

Carbaminsäureazid löst sich schon in kaltem Wasser ziemlich leicht auf. Beim Kochen damit zerfällt es in Kohlensäure und Stickstoffammonium  $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\cdot\text{N}_3 + \text{CO}_2$ .

<sup>1)</sup> Th. Curtius und K. Heidenreich, Ber. 27, 56 (1894); Dieselben, dies. Journ. [2] 52, 454ff. (1895); J. Thiele und O. Stange, Ber. 27, 31 (1894); Ann. Chem. 283, 1ff. (1894).

<sup>2)</sup> Die im Nachfolgenden mitgeteilten theoretischen Auseinandersetzungen bildeten einen Teil des nicht abgedruckten zusammenfassenden Vortrages: „Über starre Säureazide“, welchen Th. Curtius am 11. Mai 1918 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin hielt.

Daneben bilden sich aber nicht unbeträchtliche Mengen von Harnstoff, indem sich von der zunächst entstehenden Carbaminsäure  $\text{NH}_2\text{COOH}$  2 Mol. unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  vereinigen,



Ebenso haben Th. Curtius und A. Burkhardt<sup>1)</sup> schon vor längerer Zeit beim Phenylcarbaminsäureazid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO.N}_3$  beobachtet, daß es beim Kochen mit Wasser Diphenylharnstoff bildet. Carbaminsäureazid und ebenso Phenylcarbaminsäureazid lieferten mit Alkohol gekocht dementsprechend die Ester der Carbaminsäuren.

Wir haben das Verhalten des Carbaminsäureazids beim Erhitzen für sich und in aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht.

Durch Erhitzen mit Kohlenwasserstoffen: Benzol im Rohr auf  $115\text{--}120^\circ$ , durch Kochen mit Toluol oder mit p-Xylol entsteht eine bräunlichgelbe, durch Erhitzen im Ölbad bis  $120^\circ$  schließlich eine fast farblose krystallinische Substanz. Die Versuche wurden mit Portionen von 3—5 g Azid ausgeführt; der Rückstand wog stets weniger mehr als die Hälfte der angewandten Substanz. Verarbeitet wurden im ganzen mehr als 150 g Carbaminsäureazid. Das entweichende Gas wurde, nachdem es einen großen aufrechtstehenden Kühler passiert, in der Verdrängungsapparatur über Wasser aufgefangen. Das Volumen des vom Wasser nicht absorbierten Gases, das im wesentlichen nur aus Stickstoff besteht, entspricht nahe  $\frac{3}{5}$  der Stickstoffmenge, welche erhalten werden müßte, wenn ein Molekül Carbaminsäureazid 2 Atome Stickstoff verliert. Die Stickstoffentwicklung ist um so später beendet, je tiefer die Temperatur des siedenden Kohlenwasserstoffs liegt; Benzol greift überhaupt erst unter Druck an. Aber auch p-Xylol braucht viele Stunden, um 3—5 g Azid in dem genannten Sinne zu zersetzen. Nach beendeter Gasentwicklung finden sich im Kühler mehr oder weniger dichte Beschläge von Stickstoffammonium, die bei größeren Mengen

<sup>1)</sup> Th. Curtius und A. Burkhardt, Dies. Journ. [2] 58, 207 (1898); siehe auch Th. Curtius und T. S. Hofmann, Dies. Journ. [2] 53, 567 (1896).

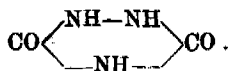
Substanz das Rohr verstopfen können. Auch im Sperrwasser ist Stickstoffwasserstoff resp. Stickstoffammonium enthalten. Auch etwas Kohlensäure kann nachgewiesen werden. Das vom Kohlenwasserstoff abgesaugte Produkt wurde mit Äther ausgekocht, um kleine Mengen unzersetzt gebliebenen Carbaminsäureazids zu entfernen. Die so erhaltene Substanz bildet ein sandiges Krystallpulver, welches fein zerrieben eine graugelblich bräunliche Farbe besitzt. Dieses Rohprodukt enthält geringe Mengen Stickstoffammonium. Es schmolz stets unscharf bei  $139^{\circ}$ , und lieferte regelmäßig bei der Verbrennung etwa 40% Stickstoff. Das Pulver löst sich in warmem Wasser unter deutlicher schwacher Gasentwicklung auf. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und reduziert Silberlösung ohne Zusatz von Ammoniak schon in der Kälte sehr stark. Aus der kochenden wäßrigen, deutlich sauer reagierenden Lösung destillieren anhaltend kleine Mengen von Stickstoffammonium und kohlen-saurem Ammon über. Das beim Kochen erhaltene Gas besteht aus viel  $\text{CO}_2$  und wenig Stickstoff. Die siedende gelbe wäßrige Lösung des Rohproduktes wird durch Tierkohle leicht vollständig entfärbt.

Das durch Erhitzen für sich gewonnene Produkt zeigt sehr ähnliche Eigenschaften, ist aber bedeutend weniger gelb gefärbt und gibt beim Umkrystallisieren aus Wasser eine viel hellere Lösung unter geringerer Gasentwicklung.

Durch fraktionierte Krystallisation des festen Rückstandes aus heißem Wasser wurden neben den beschriebenen flüchtigen Bestandteilen in krystallinem Zustande isoliert:

1. Sehr große Mengen von Cyanursäure  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ .

2. Eine wesentlich kleinere Menge Urazol von der Formel



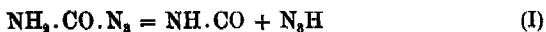
3. Sehr kleine Mengen von Hydrazodicarbonamid  $\text{NH}_2\text{CO}.\text{NHNH}.\text{CONH}_2$ . In dem vom festen Produkt abgegossenen Kohlenwasserstoff sind die bei der Reaktion in nicht sehr großer Menge entstandenen Harnstoffe: Diphenyl-, Ditolyl-, Dixylylharnstoff gelöst enthalten. Durch Abdestillieren des Kohlenwasserstoffs gewinnt man dieselben leicht.

Nachdem die Cyanursäure zum größten Teil entfernt ist,

wird das Urazol aus der Mutterlauge als Silbersalz gefällt und durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff isoliert. Das Hydrazodicarbonamid wird manchmal vermöge seiner Schwerlöslichkeit in kleinen Mengen bei den Krystallisationen rein erhalten. Man erkennt seine Gegenwart an dem eminent starken Reduktionsvermögen der wäßrigen Lösung ohne Zusatz von Ammoniak, während Urazol erst ammoniakalische Silberlösung allmählich reduziert, Cyanursäure unter diesen Bedingungen überhaupt keine reduzierende Wirkung darauf ausübt. Vielleicht sind in dem Rohprodukt größere Mengen von Hydrazo- bzw. Azodicarbonamid enthalten, denn auf der Gegenwart dieses Körpers kann nur die starke Reduktionsfähigkeit der Lösung des Rohproduktes ohne Zusatz von Ammoniak beruhen. Durch die großen Mengen der in kaltem Wasser ebenfalls schwerlöslichen Cyanursäure wird aber die Isolierung des Hydrazodicarbonamids auf das äußerste erschwert. Nach der Fällung des Urazols mit Höllenstein gibt das von überschüssigem Silber durch Schwefelwasserstoff wieder befreite Filtrat beim Eindampfen ziemlich beträchtliche Mengen von salpetersaurem Ammon. Endlich muß noch erwähnt werden, daß die stark reduzierende wäßrige Lösung des Rohproduktes keine Spur von einem Diammoniumsalz enthält oder von einer Hydrazinverbindung mit den Resten  $-\text{NH.NH}_2$  oder  $=\text{N.NH}_2$ , denn es gelang niemals aus dieser Lösung oder aus der reduzierenden Lösung irgendeiner Fraktion mit Benzaldehyd auch nur Spuren eines Kondensationsproduktes zu erzielen, Reaktionen, welche ja bekanntlich äußerst empfindlich und leicht auszuführen sind. Auch nach dem Kochen des Rohproduktes mit verdünnten Säuren läßt sich kein Hydrazin nachweisen, dasselbe gilt für alle fraktionierten Substanzmengen. Erst beim Kochen mit konzentrierter HCl, besser beim Einschließen damit im Rohr, wird Hydrazinsalz abgespalten. Die reichlich vorhandene Cyanursäure gibt natürlich dabei keine Spur von Hydrazin. Carbaminsäureazid selbst, von dem, wie wir sahen, kleine Mengen im Rohprodukt vorhanden sein können, gibt beim Kochen mit Wasser keine irgendwie reduzierende Lösung und gibt bei der Zersetzung mit konzentrierter Salzsäure im Rohr keine Spur von Hydrazin.

I. Entstehung der Cyanursäure.

Es ist klar, daß Carbaminsäureazid beim Erhitzen für sich nach der Gleichung:



in Isocyanensäure und Stickstoffwasserstoff zerfallen kann. Die Isocyanensäure bildet polymer die reichlichen Mengen von Cyanursäure, welche das Rohprodukt enthält. Der entstehende Stickstoffwasserstoff zerfällt bei der hohen Temperatur der Reaktion offenbar sehr leicht in Stickstoff und Stickstoffammonium. Wenn dieser Prozeß glatt verläuft, vollzieht er sich nach der Gleichung:



Wenn ein Molekül Carbaminsäureazid Cyansäure bildet, würde demnach die Abspaltung von einem Molekül Stickstoff zu erwarten sein. Durch diesen Zerfall wird aber die Menge der bestimmbareren  $\text{N}_2\text{H}$  verringert, so daß die für letztere gefundenen Werte nicht als Norm für den Anteil der Gleichung (I) am Stoffumsatz ohne weiteres gelten können.

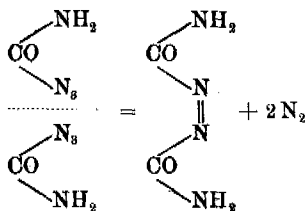
II. Entstehung des Hydrazodicarbonamids.

Carbaminsäureazid bildet entsprechend dem Widerstand, welchen es einer Umlagerung im Molekül entgegensetzt, nach der Gleichung:



unter Stickstoffentwicklung den starren Rest  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array}$ .

Zwei Moleküle desselben können sich nach der Gleichung:

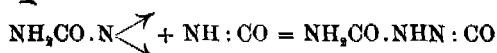


zum gelben Azodicarbonamid zusammenlagern. Letzteres gibt beim Umkrystallisieren aus Wasser nach Thiele in der bekannten Weise zur Hälfte das farblose Hydrazodicarbonamid unter Stickstoffentwicklung.

Ob die deutlich gelbe Farbe der Rohprodukte wirklich auf der Anwesenheit von Azodicarbonamid beruht, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden.<sup>1)</sup> Auch über die Menge des nach dieser Reaktion entstehenden Körpers läßt sich kein sicheres Bild gewinnen, da die Eigenschaften der großen Mengen Cyanursäure eine Isolierung von reinem Hydrazodicarbonamid nur selten gestatten. Eine Regel läßt sich dafür nicht aufstellen; manchmal erhält man statt Cyanursäure kleine Mengen reinen Hydrazodicarbonamids mit seinen sehr charakteristischen Eigenschaften. Bei der Bildung des Hydrazodicarbonamids aus Carbaminsäureazid wird demnach theoretisch aus einem Molekül Azid ebenfalls ein Molekül Stickstoff in Freiheit gesetzt.

### III. Bildung des Urazols.

Der unter Stickstoffabspaltung entstandene starre Rest  $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{N}$  lagert sich nach der Gleichung:



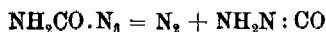
an die unter Stickwasserstoffabspaltung entstandene Isocyan-säure an und bildet damit das Isocyanat



das spontan in Urazol übergeht:



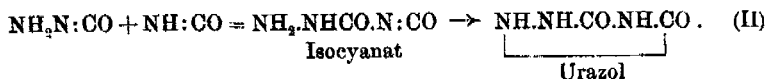
Man könnte auch annehmen, daß Carbaminsäureazid, wenn es auch beim Kochen mit Wasser und Alkohol keine Spur von Bildung eines Hydrazinderivats unter Anlagerung von Stickstoff an Stickstoff ergibt, doch beim Erhitzen für sich oder in einem Kohlenwasserstoff gelöst unter Stickstoffentwicklung nicht den starren, sondern den umgelagerten Rest nach der Gleichung:



ergäbe.

<sup>1)</sup> Siehe Ber. 55, 1572 (1922) oben die Bemerkung über die tiefgelbe Farbe bei der Bildung starrer Reste.

Auch dieser umgelagerte Rest würde sich aber mit Iso-  
cyansäure zu demselben Urazol vereinigen:

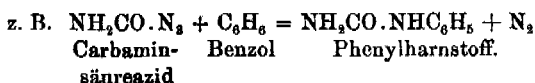


Es läßt sich also nicht a priori entscheiden, in welchem Sinne die Zersetzung des Carbaminsäureazids unter Stickstoffentwicklung verläuft, aber es läßt sich beweisen, daß der starre Rest

$\text{NH}_2\text{CO.N}$   $\begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix}$  in der Tat aus Carbaminsäureazid unter Stickstoffentwicklung entsteht, denn beim Erhitzen in Benzol, Toluol oder Xylol entstehen die Vereinigungsprodukte des Restes  $\text{NH}_2\text{CO.N}$   $\begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix}$  mit dem betr. Kohlenwasserstoff zu Harnstoffen.

#### IV. Einwirkung von Carbaminsäureazid auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

Der Prozeß vollzieht sich nach der Gleichung:

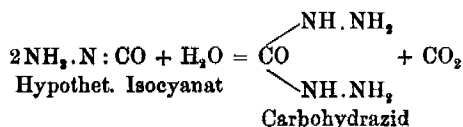


Der so entstehende phenylierte Harnstoff liefert bei der Reaktionstemperatur in der bekannten Weise leicht Diphenylharnstoff. Diese Additionsprodukte des starren Restes an die Kohlenwasserstoffe finden sich gelöst in der großen Menge der angewandten Kohlenwasserstoffe und werden daraus durch Abdestillieren der letzteren isoliert. Vielleicht befinden sich auch weitere Mengen derselben in den festen ausgeschiedenen Produkten. Ihre Aufsuchung und Isolierung wird besonders wiederum durch die großen Mengen Cyanursäure erschwert und verdeckt. Aus Carbaminsäureazid wurde so mit den betr. Kohlenwasserstoffen dargestellt: Diphenyl-, Ditolyl- und Di-p-xylylharnstoff.

Die Entstehung des Urazols aus Carbaminsäureazid.

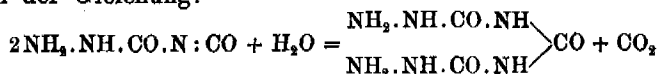
Die eben beschriebene Einwirkung der Kohlenwasserstoffe auf Carbaminsäureazid beweist, daß der starre Rest  $\text{NH}_2\text{CO.N}$   $\begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix}$  ohne Umlagerung zu erleiden frei werden kann. Ob nebenbei eine Reaktion verläuft, bei welcher das Um-

lagerungsprodukt  $\text{NH}_2.\text{N}:\text{CO}$  entsteht, läßt sich nicht entscheiden. In beiden Fällen entstünde, wie wir vorhin gesehen haben, dasselbe Urazol durch Wasserstoffwanderung in den beiden zunächst entstehenden, verschieden konstituierten Isocyanaten. Das durch Addition von Isocyan säure an das umgelagerte Produkt entstehende Isocyanat (I) hat die Zusammensetzung  $\text{NH}_2.\text{NH}.\text{CO}.\text{N}:\text{CO}$ . Das durch Addition von Isocyan säure an den starren Rest entstehende hypothetische Isocyanat (II) hat dagegen die Formel  $\text{NH}_2.\text{CO}.\text{NH}.\text{N}:\text{CO}$ . Das aus Carbaminsäureazid durch Erhitzen in Kohlenwasserstoffen entstehende, vorhin beschriebene Rohprodukt verhält sich nun beim Kochen mit Wasser ganz so, als wenn beträchtliche Mengen eines unveränderten Isocyanates in ihm vorhanden wären. Die Substanz liefert beim Kochen mit Wasser beträchtliche Mengen Kohlensäure, die nicht oder auch nur zum kleinsten Teil aus etwa beigemengtem Carbaminsäureazid herkommen können, wie oben beschrieben wurde. Befände sich das aus Carbaminsäureazid allein entstehende Isocyanat  $\text{NH}_2.\text{N}:\text{CO}$  in der Substanz, so würde beim Kochen mit Wasser etwas Carbohydrazid im Sinne der Gleichung:

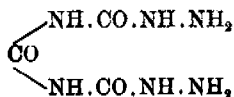


entstehen.

Es ist uns aber niemals gelungen, aus den reduzierenden gekochten Lösungen die so leicht zu erhaltende charakteristische Benzalverbindung dieses Körpers durch Schütteln mit Benzaldehyd zu isolieren. Befände sich das Isocyanat (I) in der Substanz, so würde dieselbe beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung:



einen Harnstoff von der Zusammensetzung

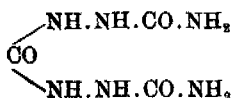
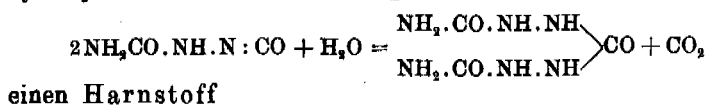


bilden. Auch dieser würde mit seinen beiden primären Hydr-

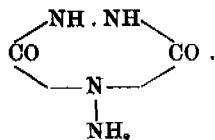


azingruppen mit der größten Leichtigkeit eine Dibenzalverbindung liefern. Die wäßrige Lösung des Rohprodukts gibt aber, wie wir gesehen haben, ja niemals eine Reaktion mit Benzaldehyd, ehe das Rohprodukt mit starker Salzsäure hydrolysiert worden ist.

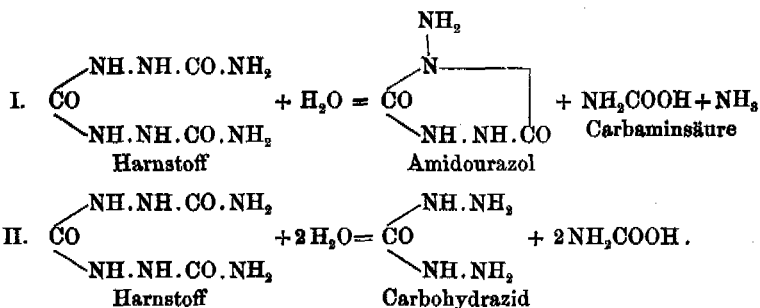
Das mögliche Isocyanat (II)  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CO}$  sollte hydrolytisch nach der Gleichung:



liefern. Dieser Körper, welcher mit Benzaldehyd keine Benzalverbindung geben kann, ist von Pellizari dargestellt worden. Wir haben denselben nach dessen Angaben<sup>1)</sup> bereitet. Die Substanz wurde durch Kochen mit Wasser nicht verändert; beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150° entstand neben Carbohydrazid auch Amidourazol



Die beiden Reaktionen würden wie folgt verlaufen:

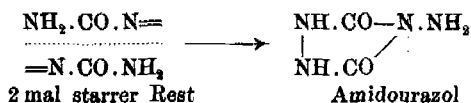


Aus der wäßrigen Lösung wurde das Carbohydrazid mit Benzaldehyd vollständig entzogen, das Amidourazol aus dem

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 37, I, 441.

Filtrat als Silbersalz gefällt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

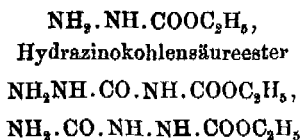
Wir haben im Anfang überhaupt geglaubt, daß die Substanz, welche beim Umkrystallisieren des „Rohprodukts“ als Ursache erkannt wurde, Amidourazol sei, denn die Bildung dieses Körpers ist aus zwei starren Resten  $\text{NH}_2\text{CO.N}$  im Sinne des Schemas



sehr wohl möglich.

Wir haben auch versucht in dem „Rohprodukt“ etwa vorhandenes Isocyanat durch Kochen mit Alkohol in ein faßbares Urethan überzuführen.

Es hätten nach dem vorher Erwähnten drei verschiedene Urethane



als beständige Derivate des Carbaminsäureesters entstehen können. Es ist indessen nicht gelungen, eine Substanz von den zu erwartenden Eigenschaften eines dieser Urethane nach dem Kochen des „Rohprodukts“ in absolutem Alkohol durch fraktionierte Krystallisation zu isolieren.

Wie aus diesen Untersuchungen hervorgeht, wird der unmittelbare Beweis für die Bildung des starren Systems  $\text{NH}_2\text{CO.N}$  aus dem Carbaminsäureazid  $\text{NH}_2\text{CO.N}_3$  unter Abspaltung von Stickstoff nur dadurch erbracht, daß der Rest Kohlenwasserstoffe zu Harnstoffen addiert. Alle anderen Reaktionen, wie vor allem die Bildung des Urazols, können auch dadurch erklärt werden, daß aus dem Carbaminsäureazid sich zuerst das umgelagerte gesättigte Isocyanat  $\text{NH}_2\text{N:CO}$  bildet. Diese Umlagerung im Molekül des Carbaminsäureazids ist aber höchst unwahrscheinlich, denn man müßte beim Kochen der ursprünglich unter Stickstoffentwicklung erhaltenen Produkte, wie ausführlich erörtert wurde, irgendwie einmal Hydrazin

oder primären Hydrazinderivaten begegnen, Körpern, welche sich mit aromatischen Aldehyden zu bekannten schwer löslichen Substanzen kondensieren ließen. Dies war aber niemals der Fall: Aus den erhaltenen Produkten wird immer erst durch energische Hydrolyse mit starken Säuren Hydrazinsalz in Freiheit gesetzt.<sup>1)</sup>

### Beschreibung der Versuche.

Die Eigenschaften des Carbaminsäureazids sind ausführlich von J. Thiele und O. Stange beschrieben worden.<sup>2)</sup>

#### Carbaminsäureazid in kochendem Äther.

Durch 8 stündiges Kochen in Äther wird Carbaminsäureazid nicht verändert.

#### Veresterung von Carbaminsäureazid mit Alkohol.

1 g aus Äther umkrystallisiertes Carbaminsäureazid wurde in 150 ccm ganz absoluten Alkohols gelöst und der Alkohol am absteigenden Kühler langsam abdestilliert, während gleichzeitig das entweichende Gas aufgefangen wurde. Die Lösung färbte sich dabei bald gelb, später dunkler. Nachdem fast aller Alkohol übergegangen und der Apparat wieder erkaltet war, wurden nur wenige Kubikzentimeter Gas gemessen. Bei einem Zerfall von 1 g Carbaminsäureazid in  $N_2$  und den Rest  $H_2N.CO.N <$  wären 280 ccm  $N_2$  zu erwarten gewesen.

Das alkoholische Destillat reagierte sauer, roch nach Stickstoffwasserstoff und gab mit  $AgNO_3$  sofort reichliche Fällung von  $N_3Ag$ . Nach Verdünnen mit etwa 1 Liter Wasser wurde die Lösung mit  $n/10-NaOH$  titriert, wobei 93 ccm bis zur Neutralisation verbraucht wurden. Entsprechend 0,4 g  $N_3H$ . Theoretisch sind aus 1 g Carbaminsäureazid bei vollständiger Veresterung 0,5 g  $N_3H$  zu erwarten.

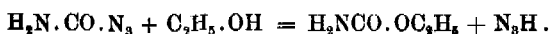
<sup>1)</sup> Aus den zahlreichen Synthesen, welche neuerdings mit Carbaminsäureazid im hiesigen Institut (Einwirkung des starren Restes  $NH_2.CO.N <$  auf Malonester, Acetessigester, Barbitursäure, Fumarsäureester) ausgeführt worden sind, geht mit Sicherheit hervor, daß niemals eine Umlagerung im Molekül des Carbaminsäureazids unter Verknüpfung von 2 Atomen Stickstoff eintritt.

Th. Curtius.

<sup>2)</sup> J. Thiele u. O. Stange, Ann. Chem. 283, 38 u. 39 (1894).

Der Destillationsrückstand erstarrte im Vakuum zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmp.  $46^{\circ}$  (etwa 0,6 g), die noch geringe Mengen unveränderten Carbaminsäureazids enthielt. Nach dem Umkrystallisieren schmolz der Körper bei  $49-50^{\circ}$  und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt als Urethan.

Beim Kochen in Alkohol zerfällt also das Carbaminsäureazid fast ausschließlich nach der Gleichung:



in Urethan und Stickwasserstoffsäure.

#### Einwirkung von verdünntem Alkali auf Carbaminsäureazid.

Eine kalte wäßrig-alkoholische Lösung von 0,5 g Carbaminsäureazid wurde bis zur neutralen Reaktion mit  $n/10\text{-NaOH}$  versetzt. Hierzu waren 62 ccm erforderlich. Durch sofortiges Ausäthern wurden noch 0,1 g Azid zurückgewonnen. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung hinterblieb Stickstoffnatrium.

#### Verseifung von Carbaminsäureazid durch starke Salzsäure.

0,5 g Carbaminsäureazid wurden mit 15 ccm 18 prozent. Salzsäure 6 Stunden lang gekocht. Eine Probe gab alsdann nach starkem Verdünnen mit Wasser keine Spur einer Fällung mit Benzaldehyd, ammoniakalische  $\text{AgNO}_3$ -Lösung wurde nicht reduziert. Auch durch Erhitzen mit konzentrierter  $\text{HCl}$  auf  $110^{\circ}$  unter Druck blieben diese beiden Reaktionen aus. Nach dem Eindampfen fand sich nur Salmiak als Rückstand.

#### Kochen von Carbaminsäureazid in Benzol.

1 g Carbaminsäureazid wurde mit 20 g Benzol 12 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht; es trat keinerlei Verfärbung ein; nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Azid unverändert wiedergewonnen.

#### Zersetzung des Carbaminsäureazids in siedendem Toluol.

Eine Lösung von  $\frac{1}{10}$  Mol = 8,6 g Carbaminsäureazid in 100 g Toluol wurde bis zur Beendigung der Gasentwicklung

(80 Stunden) am Rückflußkühler gekocht. Im Kühler hatte sich dabei ein Anflug von Stickstoffammonium gebildet. Die entstandene braun gefärbte Ausscheidung wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen; sie wog trocken 3,6 g.

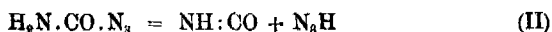
### I. Bestimmung der flüchtigen Stoffe.

(N<sub>2</sub> und N<sub>3</sub>H.)

Für vollständigen Zerfall von  $\frac{1}{10}$  Mol Azid nach der Gleichung:



berechnen sich 2240 ccm ( $\frac{1}{10}$  Mol) Stickstoff. Die gemessene Gasmenge, 1300 ccm, beträgt hiervon etwa  $\frac{8}{10}$ . Daß wenigstens die fehlenden  $\frac{2}{5}$  des Stoffumsatzes auf Zerfall nach der Gleichung:



kommen, ließ sich durch ungefähre Bestimmung des auftretenden N<sub>3</sub>H zeigen:

Eine Probe des Sperrwassers gab mit AgNO<sub>3</sub> Niederschlag von explosivem Silberazid; die gesamte Menge wurde dann titriert und enthielt 0,5 g N<sub>3</sub>H. Durch Ausschütteln des Toluols mit Wasser und Destillation in n-Natronlauge ergaben sich weitere 1,2 g N<sub>3</sub>H. Gesamtmenge somit 1,7 g N<sub>3</sub>H. Für vollständigen Zerfall nach Gleichung II berechnen sich 4,3 g. Da indessen ein Teil davon in N<sub>4</sub>H<sub>4</sub> und N<sub>2</sub> zerfallen ist, muß in Wirklichkeit Gleichung II als bevorzugt angesehen werden, was auch mit den auftretenden großen Mengen Cyanursäure in Einklang steht.

### II. Verarbeitung der festen Ausscheidung.

Das gelbbraun gefärbte Reaktionsprodukt wurde zuerst mit kaltem, dann mit heißem Wasser behandelt, wobei geringe Gasentwicklung zu beobachten war und schließlich alles in Lösung ging. Beim Eindampfen der Auszüge schied sich überall eine gelb gefärbte, krystallinische, aber noch von harziger Substanz begleitete Masse ab. Nach Kochen mit Tierkohle in wäßriger Lösung konnte die krystallinische Ausscheidung nach dem Erkalten in allen Auszügen als Cyanursäure charakterisiert werden; nach dreimaligem Umkrystalli-

sieren war sie völlig rein weiß; schwer löslich in kaltem Wasser mit saurer Reaktion. Ganz rein sublimierte sie über 300°.

#### Nachweis der Cyanursäure.

1. Eine Probe schied in heißem Wasser gelöst nach Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Natronlauge feine Nadelchen des schwerlöslichen Trinatriumsalzes aus.

2. Eine gleiche Probe mit etwas ammoniakalischer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung versetzt schied allmählich das charakteristische violette Cupriammoniumsals der Cyanursäure in wohl ausgebildeten Krystallen ab.

Die Analyse der 3 mal umkrystallisierten und bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Cyanursäure gab folgende Werte:

0,1117 g gaben 0,1135 g  $\text{CO}_2$  und 0,0259 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1819 g „ 54,3 ccm  $\text{N}_2$  bei 24° und 749 mm.

Berechnet für  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3$ :

C	27,9
H	2,33
N	32,56

Gefunden:

27,72 %
2,59 „
32,82 „

### III. Verarbeitung der Toluollösung.

Beim Abdestillieren des dunkel gefärbten Toluols hinterblieb eine krystallinische braune Substanz, die sich nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol in feinen Nadelchen vom Schmp. 240° ausschied. Die Menge war zu einer Analyse nicht ausreichend; nachdem aber aus späteren Versuchen hervorgegangen war, daß hier Ditolylharnstoff vorliegen muß, wurde das Produkt durch Mischschmelzpunkt mit einem reinen Präparat identifiziert. Ferner wurde eine kleine Menge im Einschlußrohr mit wenig konzentrierter Salzsäure auf 150° erhitzt, der Rohrinhalt alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destilliert und das Destillat nach Ansäuern mit Salzsäure eingedampft. Der Rückstand gab beim Lösen in Wasser mit Na-Nitrit gelbe Flocken (Diazoamidotoluol), das in rotes Amidoazotoluolchlorhydrat übergeführt wurde.

#### Zersetzung von Carbaminsäureazid durch Kochen in Xylol.

3 g Carbaminsäureazid wurden mit 30 g p-Xylol (über Na destilliert) am Rückflußkühler im Ölbad bis zur Beendigung

der Gasentwicklung, die hier schon nach 9 Stunden erreicht war, gekocht. Das Gas passierte zuerst Silbernitrat- und dann Barytlösung, welche beide getrübt wurden. Außer  $N_3H$  findet sich also auch etwas  $CO_2$  im Gas, worauf bei dem Toluolversuch nicht geachtet worden war. Das Verhältnis von  $N_2$  zu  $N_3H$  war ungefähr das gleiche, wie überhaupt keine prinzipiellen Abweichungen auftraten. Entsprechend der höheren Reaktionstemperatur hatte sich etwas mehr Stickstoffammonium (durch Zersetzung von  $N_3H$ ) im Kühler abgeschieden.

### I. Verarbeitung des festen Reaktionsprodukts.

Auch dieses unterschied sich von dem analogen Produkt des Toluolversuchs äußerlich nicht wesentlich. Es wurde gründlich mit Äther gewaschen und bestand, wie sich leicht erkennen ließ, wieder zum größten Teil aus der unwillkommenen, schwer zu entfernenden Cyanursäure.

Die wäßrige Lösung dieses, wie auch des Toluolproduktes reduzierte ammoniakalische  $AgNO_3$ -Lösung noch in ziemlich starker Verdünnung in der Kälte ungewöhnlich heftig, ohne daß sich mit Benzaldehyd eine Spur Hydrazin nachweisen ließe.

Erst nach Spaltung durch 6 stündiges Erhitzen im Einschlußrohr trat Hydrazin auf, das mit Benzaldehyd ausgeschüttelt und als Benzalazin gewonnen wurde. Ausbeute 0,3 g aus 1,5 g Rohprodukt, Schmelzpunkt nach Umkrystallisation  $93^\circ$ .

0,1105 g gaben 13,8 ccm N bei  $22,5^\circ$  und 751 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$ :		Gefunden:
N	13,46	13,37 %.

Aus dem Filtrat des Benzalazins schied sich beim Eindampfen die Cyanursäure aus, ein in Wasser leicht löslicher Rest war Salmiak, der durch Überführen in Pt-Salmiak charakterisiert wurde.

0,1469 g gaben 0,0644 g Pt.

Berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$ :		Gefunden:
Pt	43,9	43,8 %.

### II. Verarbeitung der Xylollösung.

Das gelb gefärbte Xylol wurde auf ein kleines Volumen eingeengt und zuletzt im Vakuum über Paraffin zur Trockene

gebracht. Aus dem hinterbleibenden gelben Harz ließ sich durch Kochen mit Tierkohle und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol ein weißer, pulverig krystallinischer Körper vom Schmp.  $247^{\circ}$  abscheiden, der sich als Dixylylharnstoff erwies:

0,0612 g gaben 5,7 ccm N bei  $21^{\circ}$  und 747 mm.

Berechnet für  $C_{17}H_{30}ON_2$ :

N 10,4

Gefunden:

10,36 %.

### Zersetzung von Carbaminsäureazid in Benzol unter Druck.

In einer größeren Versuchsreihe wurden je 6 g Carbaminsäureazid mit 40 g Benzol im Einschlußrohr 8 Stunden auf  $100\text{--}115^{\circ}$  erhitzt. Die Bomben hatten beim Öffnen erheblichen Druck, doch gelang es meist durch Abkneifen der Capillare in einem übergezogenen Gummischlauch den entwickelten Stickstoff samt  $N_3H$  und  $CO_2$  zu messen, bzw. die letzteren im Sperrwasser zu bestimmen. Das Gasvolumen betrug durchschnittlich 1300 ccm =  $\frac{3}{4}$  der theoretisch möglichen Menge und war somit im Verhältnis zu den früheren Versuchen ein wenig größer.

Die Werte für Stickstoffwasserstoff lagen zwischen 0,7 und 0,9 g und erreichten somit etwa  $\frac{1}{4}$  der theoretisch möglichen Menge (3 g). Die unbedeutende Verschiebung des Verhältnisses  $N_2:N_3H$  gegenüber den Versuchen in Toluol und Xylol ist wohl wieder nur auf den sekundären Zerfall von  $N_3H$  in  $N_4H_4$  und  $N_2$  zurückzuführen, der natürlich beim Arbeiten unter Druck stärker zum Ausdruck kommen wird. In der Tat ließ sich bei solchen Einschlußrohren, die ein Stück aus dem Ofen herausragten, ein stärkerer Ansatz von  $N_4H_4$  in dem kalten Ende beobachten.

Die gelbbraun gefärbte Ausscheidung entsprach völlig den früher beschriebenen Produkten, ihre Menge betrug pro Versuch 3,6 g mit nur geringen Schwankungen. Über die Weiterverarbeitung derselben wird weiter unten berichtet.

Die benzolischen Lösungen hinterließen nach dem Abdestillieren je 0,2 g harziger Substanz, die vereinigt zur Entfernung anhaftenden Benzols mit Wasserdampf behandelt und dann in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht wurde.



Beim Einengen schieden sich Flocken aus, die aus Alkohol umkrystallisiert Nadeln vom Schmp.  $230^{\circ}$  lieferten. Durch Mischschmelzpunkt wurde die Identität mit Diphenylharnstoff sichergestellt.

Ferner wurde eine Probe mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr auf  $150^{\circ}$  erhitzt, der Rohrinhalt dann mit KOH alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destilliert und das mit HCl angewärmte Destillat eingedampft. Der Rückstand gab nach Lösen in Wasser auf Zusatz von Na-Nitrit gelbe Flocken von Diazoamidobenzol, das in das charakteristische Amidoazobenzol übergeführt wurde.

#### I. Vorversuche mit dem festen Reaktionsprodukt.

Analyse des mit Äther ausgekochten Rohprodukts:

0,1959 g gaben 71,0 ccm N bei  $21^{\circ}$  und 749 mm.

Gefunden: 40,4 % N.

0,2261 g gaben 81,0 ccm N bei  $19^{\circ}$  und 752 mm.

Gefunden: 40,5 % N.

Schmelzpunkt stets unscharf  $139^{\circ}$ ; dabei sublimiert ein weißer Körper heraus, Cyanursäure. Nachweis durch Cupriammonium- und Trinatriumsalz.

Eine mit Äther ausgekochte und in Wasser gelöste Probe reduzierte ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte; sehr stark beim Erwärmen. Beim Schütteln mit Benzaldehyd keine Trübung, auch nicht nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Erst nach 8 stündigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr auf  $110^{\circ}$  ließ sich Hydrazin als Benzalazin nachweisen. 1,0 g Substanz gaben 0,23 g Benzalazin; Schmelzpunkt nach Umkrystallisation  $92^{\circ}$ . Das Filtrat des Benzalazins wurde eingedampft und mit Eiswasser versetzt. Dabei blieb die Cyanursäure (Nachweis wie früher) ungelöst, der in Lösung gehende Teil war Salmiak, 0,75 g.

Die Beobachtung von Gasentwicklung beim Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser veranlaßte uns, die dabei auftretenden flüchtigen Substanzen zu untersuchen.

7,5 g wurden in 100 ccm Wasser am absteigenden Kühler gekocht, wobei gleichzeitig das Gas aufgefangen wurde. Die

ersten Destillate reagierten sauer, gaben mit  $\text{AgNO}_3$  explosiven Niederschlag und enthielten insgesamt 0,1 g  $\text{N}_3\text{H}$ . Im aufgefangenen Gas (etwa 100 ccm) und Sperrwasser fanden sich 0,06 g  $\text{CO}_2$ , das als  $\text{BaCO}_3$  bestimmt wurde.

Beim Fortsetzen des Abkochens unter Erneuerung des Wassers ging die Reaktion des Destillats in eine alkalische über ( $\text{NH}_3$ ), während die siedende Lösung selbst stark sauer reagierte, ein ungewöhnliches Bild, das sich aber an einer Ammoncarbonatlösung, der Cyanursäure bis zur kräftig sauren Reaktion zugesetzt war, reproduzieren ließ. Das alkalische Destillat enthielt Ammoncarbonat, von welchem auch nach stundenlangem Abkochen andauernd kleine Mengen übergingen.

Da die Möglichkeit bestand, daß die Gasentwicklung von noch anhaftendem Carbaminsäureazid herrührt, das durch Kochen mit Äther nicht leicht entfernt werden kann, wurde bei dieser Gelegenheit auch der Zerfall von Carbaminsäureazid in Wasser studiert.

1 g, in 150 ccm Wasser gekocht, lieferte dabei ziemlich rasch 160 ccm Gas, das  $\text{CO}_2$  enthielt; dann hörte die Gasentwicklung auf. In dem Destillat fanden sich 0,4 g  $\text{N}_3\text{H}$  und Spuren von  $\text{NH}_3$ . Beim Eindampfen des wäßrigen Destillationsrückstandes hinterblieb 0,1 g Harnstoff. Das Bild war somit hier erheblich anders, besonders was die Dauer der  $\text{CO}_2$ - und  $\text{NH}_3$ -Abspaltung anbetrifft, so daß die oben beschriebenen Erscheinungen unmöglich nur auf einer Beimengung von unzersetztem Carbaminsäureazid herrühren konnten.

## II. Umkrystallisieren des festen Reaktionsprodukts aus Wasser.

Zuvor war die Löslichkeit reiner Cyanursäure in Wasser von Zimmertemperatur zu ermitteln. In 100 ccm lösten sich bei intensivem Verreiben und längerem Stehen nur 0,2 g auf; es muß aber bemerkt werden, daß die Löslichkeit dieser Säure durch fremde Beimengungen nach unseren Beobachtungen offenbar besonders stark beeinflußt wird. Aus den erhaltenen Gemischen mit Körpern sehr verschiedener Löslichkeit läßt sich die Cyanursäure durch mühevollen Arbeit nur sehr schwer und unvollständig entfernen.

7 g Reaktionsprodukt wurden in etwa 100 ccm Wasser mit etwas Tierkohle bis zur Entfärbung gekocht und dann durch wiederholtes Einengen nacheinander drei Ausscheidungen erzielt, die im wesentlichen aus Cyanursäure bestanden, aber noch schmolzen und Reduktion zeigten. Die Mutterlauge wurde mit Silbernitrat gefällt, die ausgewaschene und getrocknete Fällung ergab folgenden Ag-Wert:

0,1189 g gaben	0,0554 g Ag.	Gefunden	48,7 % Ag.
0,1873 g	„ 0,1201 g AgCl.	„	48,4 „ Ag.

Der Körper ist Urazolsilber, denn obgleich sich für dieses 52% Ag berechnen, werden in diesem Salz nach den Untersuchungen von R. Stollé und Leverkus<sup>1)</sup> nie mehr als 48—49% Ag gefunden.<sup>2)</sup> Über die Abscheidung des Urazols aus dem Ag-Salz vgl. weiter unten.

Die drei im wesentlichen aus Cyanursäure bestehenden Ausscheidungen wurden nun vereint und mit einer ungenügenden Menge Wasser ausgekocht. Aus dem ungelöst gebliebenen Rest ließ sich dann durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser eine geringe Menge der Substanz herausarbeiten, die ammoniakalisches Silbernitrat sofort schon in der Kälte reduziert. Sie schmolz unter Gasentwicklung bei 251° und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt als Hydrazodicarbonamid.

Die übrigen Fraktionen bestanden sämtlich aus Cyanursäure; auf die Wiedergabe der Analysen kann hier verzichtet werden.

#### Umkrystallisieren des festen Rohprodukts aus Alkohol.

5 g Substanz wurden mit Alkohol mehrmals ausgekocht. Die ersten Auszüge enthielten im wesentlichen Cyanursäure, der Eindampfrückstand zeigte jedoch unscharfen Schmelzpunkt (etwa 220°) und reduzierte ammoniakalische AgNO<sub>3</sub>-Lösung schon in der Kälte. Die Rückstände der folgenden Auszüge wurden nach möglichster Entfernung der auch in ihnen noch

<sup>1)</sup> Ber. 45, 286 (1912).

<sup>2)</sup> J. Thiele u. O. Stange, Ann. Chem. 283, 43. Der theoretische Wert ist hier unrichtig berechnet.

enthaltenen Cyanursäure mit Wasser aufgenommen und mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung gefällt. Die gut ausgewaschene voluminöse Fällung wurde dann in Wasser suspendiert und durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt. Beim Einengen der filtrierten Lösung schieden sich feine Nadelchen aus, die, zweimal aus Wasser umkrystallisiert, bei  $244^\circ$  schmolzen.

0,2155 g gaben 0,1851 g  $\text{CO}_2$  und 0,0563 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,2464 g „ 91,0 ccm N bei  $20^\circ$  und 755 mm.

Berechnet für  $\text{C}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{H}_2$ :

C	23,7
H	2,9
N	41,6

Gefunden:

23,48 %
2,92 „
41,8 „

Mischschmelzpunkt und Reaktionen bestätigten die Identität mit Urazol.

Wahrscheinlich infolge der Anwesenheit der durch das  $\text{AgNO}_3$  eingeschleppten Salpetersäure, die sich in den letzten Mutterlaugen als Ammonnitrat wiederfand, gelang es nicht, aus dem Filtrat des Urazolsilbers hier Hydrazodicarbonamid zu fassen. Während dasselbe zu Anfang ammoniakalische  $\text{AgNO}_3$ -Lösung noch stark reduzierte, verlor sich diese Eigenschaft beim Eindampfen immer mehr; es schied sich nur mehr Cyanursäure ab, so daß fast der Eindruck erweckt wurde, als ob diese sich aus dem reduzierenden Körper bilde.

Erhitzen von Carbaminsäureazid ohne Lösungsmittel.

Die Verarbeitung von 30 g erfolgte in Portionen von je 5 g im geschlossenen Kolben, der mit Eudiometer verbunden war. Die Erhitzung geschah im Ölbad; bei  $110^\circ$  setzte die Gasentwicklung ein, worauf die Temperatur langsam bis  $120^\circ$  gesteigert und hier bis zur Beendigung der Gasentwicklung konstant gehalten wurde. Aus je 5 g entwickelten sich dabei 800 ccm  $\text{N}_2$ , im Sperrwasser konnte 1,1 g  $\text{N}_3\text{H}$  titrimetrisch ermittelt werden.

Der feste Rückstand war hier nicht braun, sondern völlig farblos; die Ausbeute betrug je 2 g, also etwas weniger, wie bei den früheren Versuchen, die Verluste waren durch Verflüchtigung unzersetzten Carbaminsäureazids bedingt, das sich im Kühler ansetzte. Das rohe Reaktionsprodukt

schmolz unscharf über  $160^{\circ}$ , nach gründlichem Auskochen mit Äther war bis  $300^{\circ}$  kein Schmelzen zu beobachten.

0,1668 g gaben 58,5 ccm  $N_2$  bei  $19^{\circ}$  und 761 mm = 40,2 %.

Das Produkt besaß also den gleichen N-Gehalt; aber stets veränderten Schmelzpunkt und nicht die gelbe Farbe.

1 g wurde mit konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr auf  $150^{\circ}$  erhitzt, der Rohrinhalt dann mit Eiswasser versetzt und die Cyanursäure (0,37 g) abgesaugt. Das Filtrat gab, mit Benzaldehyd geschüttelt, 0,3 g Benzalazin. Das Filtrat des Benzalazins hinterließ nach Ausäthern und Eindampfen 1,0 g  $NH_4Cl$ .

#### Umkrystallisieren des Rohprodukts.

12 g Substanz wurden dreimal mit Eiswasser ausgezogen. Aus den kalt gehaltenen Auszügen schied sich merkwürdigerweise nach längerer Zeit eine nicht unerhebliche Menge Cyanursäure ab, so daß auch hier wieder der Eindruck erweckt wurde, daß diese sich zum Teil erst beim Umkrystallisieren bildet. Das Ungelöste lieferte aus heißem Wasser zuerst mehrere Fraktionen Cyanursäure, dann wurde die Mutterlauge wieder mit  $AgNO_3$ -Lösung gefällt, der Niederschlag gründlich ausgewaschen und getrocknet.

0,2375 g gaben 0,1165 g Ag = 49,1 % Ag. <sup>1)</sup>

Das Urazolsilber wurde wie früher mit  $H_2S$  zersetzt und das Urazol mit einem reinen Präparat verglichen.

Die von überschüssigem Silber mit  $H_2S$  befreite Mutterlauge hinterließ beim Eindampfen einen schwer löslichen Rest vom Schmp.  $242-245^{\circ}$ , der mit  $AgNO_3$  keine Fällung, nach Ammoniakzusatz aber sofort in der Kälte starke Reduktion zeigte.

Nach Mischschmelzpunkt und Eigenschaften lag wieder Hydrazodicarbonamid vor. Im Filtrat fand sich eine nicht unbedeutende Menge Ammonnitrat.

Erhitzen des Harnstoffs  $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH.NH.CONH_2$  mit Wasser.

Nach den Angaben von Pellizari<sup>2)</sup> wurde dieser Harnstoff von der Zusammensetzung  $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH.NH.CO.NH_2$

<sup>1)</sup> R. Stollé u. Leverkus, a. a. O.

<sup>2)</sup> Pellizari, Gazz. chim. 37, I, 441.

dargestellt und 1 g desselben im Einschlußrohr mit Wasser auf  $150^{\circ}$  erhitzt, nachdem er beim Kochen damit nicht verändert worden war. Die zu Anfang neutrale Flüssigkeit reagierte nach dem Erhitzen stark alkalisch, beim Kochen ging ständig  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  über. Eine angesäuerte Probe gab, mit Benzaldehyd geschüttelt, Benzalazin und einen in Äther unlöslichen weißen Körper vom Schmp.  $195^{\circ}$ , das Dibenzalcarbohydrazid.

Nachdem die Flüssigkeit zur Entfernung von Hydrazin und Ammoncarbonat längere Zeit unter Erneuerung des Wassers abgekocht war, wurde mit Silbernitrat gefällt, das Ag-Salz in Wasser suspendiert und  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Die von Schwefelsilber getrennte Flüssigkeit hinterließ beim Eindampfen einen krystallinischen Rückstand vom Schmp.  $271^{\circ}$ , der sich durch den Mischschmelzpunkt als Amidourazol erwies. Ebenso stimmten die Eigenschaften seines Benzaldehydkondensationsproduktes mit denen des Benzalamidourazols vom Schmp.  $240^{\circ}$  überein.

---