

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

283. Band.

Ueber Semicarbazid;
von *Johannes Thiele* und *Otto Stange*.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie
der Wissenschaften in München.)

Theoretischer Theil.

Alkylderivate des Semicarbazids, $\text{NH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, sind schon durch die grundlegenden Arbeiten E. Fischer's über Alkylhydrazine bekannt geworden, das Semicarbazid selbst konnte erst zugänglich werden, nachdem das Hydrazin durch Curtius entdeckt war. Thiele wies durch die Benzaldehydverbindung nach, dass Semicarbazid sowohl durch theilweise Spaltung des Amidoguanidins¹⁾ als auch durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Hydrazinsalze²⁾ entstehe, später erschien eine vorläufige Mittheilung über die Darstellung von Salzen des Semicarbazids aus Hydrazinsalzen³⁾, während gleichzeitig Curtius und Heidenreich⁴⁾ die freie Base durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Harnstoff erhielten und daraus eine Reihe von Derivaten herstellten.

Aehnlich wie für das Amidoguanidin eine symmetrische und eine unsymmetrische Formel denkbar sind, könnte man auch für das Semicarbazid zwei verschiedene Formeln in Be-

¹⁾ Ann. Chem. **270**, 5.

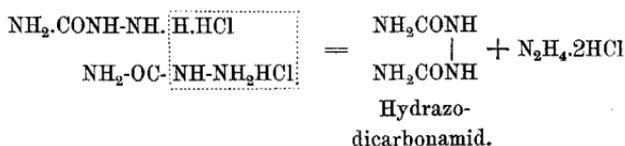
²⁾ Ann. Chem. **270**, 6.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 31.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 55.

sich aus dem Reactionsproducte zwischen Kaliumcyanat und *neutralen* Hydrazinsalzen so gut wie quantitativ herstellen. Durch Spalten mit Säuren liefert sie ohne grosse Schwierigkeit in recht guter Ausbeute das salzsaure Salz und die übrigen Verbindungen des Semicarbazids. Auf diesem Wege kann man die freie Basis allerdings nicht gewinnen, wie bei dem Verfahren von Curtius und Heidenreich⁶⁾, welche Hydrazinhydrat auf Harnstoff reagiren liessen.

Der schwach basische Charakter des Harnstoffs ist durch den Eintritt der Amidogruppe naturgemäss bedeutend gesteigert. Semicarbazid ist eine ziemlich starke Basis, die mit Säuren recht beständige einsäurige Salze bildet, welche in Wasser mit saurer Reaction meist sehr löslich sind. Dass es nicht im Stande ist, sich mit zwei Molekülen einer Säure zu verbinden, ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass schon der Eintritt des doch nur sehr schwach sauren Phenyls in das Diamid hinreicht, um dasselbe einsäurig zu machen. Durch anhaltendes Kochen werden die Salze mit Mineralsäuren in geringem Grade folgendermassen zerlegt:

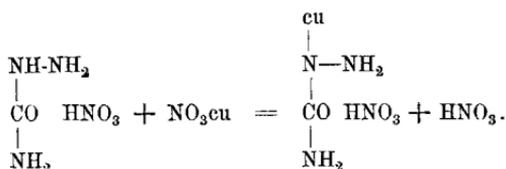


Beim Kochen der Salze mit Alkalien oder starken Säuren wird die Basis glatt in Hydrazin, Kohlensäure und Ammoniak gespalten:



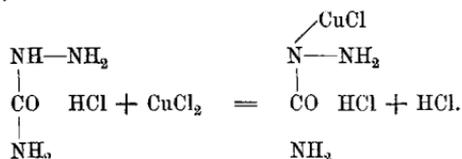
Im Semicarbazid lässt sich ein Wasserstoffatom, höchst wahrscheinlich das der Imidgruppe, analog wie im Biguanid, im Dicyandiamidin und im Biuret, durch Kupfer ersetzen. Vermischt man eine Lösung des salpetersauren Salzes mit einer alkoholischen Kupfernitratlösung, so tritt folgende Umsetzung ein:

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 55.



Dieses Salz entspricht vollkommen dem Amidoguanidinkupfersalz. Es ist jedoch bemerkenswerth, dass die Tendenz zur Bildung des Salzes hier so gross ist, dass es ohne Abstumpfung der frei werdenden Säure gebildet wird, was bei der Amidoguanidinkupferverbindung nur in geringem Maasse der Fall ist. Selbst von starker Salpetersäure wird das Salz in der Kälte nur schwer gelöst.

Ein wenig anders verläuft die Bildung des salzsauren Kupfersalzes:



Auch dieses Salz zeigt sich in der Kälte gegen starke Säuren ziemlich beständig. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich im Gegensatz zum salpetersauren Semicarbazidkupfer, welches sich ohne Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt. Die freien Kupferverbindungen darzustellen gelingt nicht, da auch bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak vollkommene Zerstörung eintritt.

Als substituirtes Hydrazin verbindet sich das Semicarbazid mit Aldehyden und Ketonen unter Wasserabspaltung. Die entstehenden Hydrazone, welche vortheilhaft als *Semicarbazone* bezeichnet werden, sind wie die Phenylhydrazone nicht mehr basisch, im Gegensatze zu den stark basischen Hydrazonen aus Amidoguanidin. Die Beständigkeit der Semicarbazone gegen Säuren und Alkalien ist eine recht verschiedene. *Aceton-Semicarbazone* wird schon von verdünnten Mineralsäuren in der Kälte augenblicklich gespalten, während die Benzaldehydverbindung nur bei ziemlich starkem Erwärmen mit concentrirten

Säuren zerlegt wird. Aehnlich ist ihr Unterschied im Verhalten gegen Alkalien. Die Acetonverbindung reducirt mit Leichtigkeit heisse ammoniakalisch-alkalische Silberlösung; Benzalsemicarbazon thut es nicht. Das Benzalsemicarbazon ist so beständig, dass starke kochende Natronlauge nicht einmal das Ammoniak des Carbonamid-Restes abzuspalten vermag. Nicht ohne Interesse ist das Verhalten der verschiedenen *Nitrobenzalsemicarbazone*. Dieselben sind stark gelb gefärbt, die m-Verbindung weniger als o- und p-; die p-Verbindung, welche ein Molekül Wasser enthält, tritt wasserfrei in einer gelben und einer schmutzig weissen Form auf, welche sich im Schmelzpunkt und chemischen Verhalten nicht unterscheiden.

Alle drei Nitrobenzalsemicarbazone, die in heissem Wasser nur äusserst schwer löslich sind, lösen sich eigenthümlicher Weise ziemlich leicht in heisser Natronlauge mit Farbenumschlag auf. Dabei entstehen Salze, welche noch näher untersucht werden sollen. Das Ortho-Semicarbazon giebt eine kirschrothe, das Para- eine prächtige tiefrothe, die Meta-Verbindung eine intensiv gelbbraune Lösung. Ammoniak wird auch bei längerem Kochen mit Natronlauge nicht abgespalten. Beim Ansäuern der Lösungen fallen die Semicarbazone unverändert wieder aus. Da alle dargestellten Semicarbazone feste, schön krystallisirende, meistens sehr schwer lösliche Körper sind, die leicht zu erhalten und durch starke Säuren wieder zu spalten sind, so dürfte das Semicarbazid vielleicht ein empfehlenswerthes Mittel sein, um Aldehyde und Ketone abzuscheiden und zu reinigen, wenn andere Methoden versagen⁷⁾.

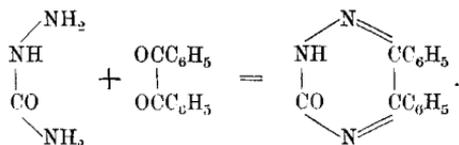
Das Semicarbazid lässt sich auch als ein α -Diamin auffassen:



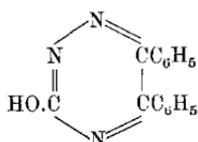
Aehnlich wie bei dem Aethyldiamin und den Orthodiaminen der Benzolreihe, lag auch hier die Möglichkeit vor, dass α -Di-

⁷⁾ Vergl. A. v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1918.

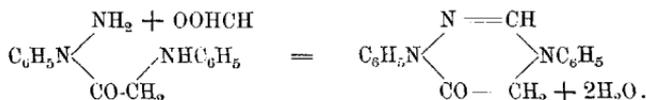
ketone einen Ringschluss bewirken würden. In der That trat bei anhaltendem Kochen der alkoholischen Lösungen von Benzil und Semicarbazid die gewünschte Reaction ein:



Der so entstehende Körper lagert sich wahrscheinlich sofort in folgende Form um:



und wäre als unsymmetrisches *1,2-Diphenyloxytriazin* zu bezeichnen. Für diese Auffassung spricht vor allem der Umstand, dass das Triazin saure Eigenschaften hat und sich beim Erwärmen mit Leichtigkeit in Soda löst, während es in Wasser fast unlöslich ist. Rein theoretisch verdient die Formel wohl schon deswegen den Vorzug, weil in ihr die doppelten Bindungen symmetrisch vertheilt sind. Von einfachen Triazinen, welche die Stickstoffatome in derselben Stellung enthalten, findet sich nur das Diphenylacettrihydrotriazin von Widmann⁸⁾ beschrieben, der es nach folgender Reaction erhielt:



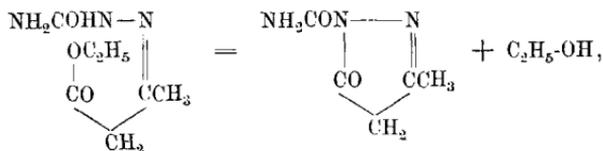
Unsymmetrische Phenyltriazine sind bekanntlich in grosser Menge dargestellt.

Das unsymmetrische *1,2-Diphenyloxytriazin* giebt ein in starker Natronlauge unlösliches Natronsalz. Durch Behandeln dieses Salzes mit Jodäthyl erhält man den Aethyläther des Triazins. Beim Kochen mit starker Kalilauge verschmiert der-

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2616.

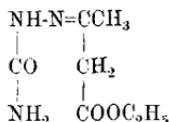
entsprechend reagirt hat. Aus diesem Resultate folgert er, dass dem Acetessigester nur die Hydroxylstructur zukommen könne. Wie unzulässig dieser von allen Seiten angefochtene Schluss ist, zeigt sich auch bei der Acetessigester Verbindung des Semicarbazids. Alle Oxydationsversuche (Näheres siehe im experimentellen Theile) blieben erfolglos, sodass der Körper unmöglich eine Hydrazogruppe enthalten kann. Der Acetessigester hat also gegen Semicarbazid als Keton reagirt, ein Beweis mehr für die Tautomerie desselben.

Lässt man auf das Semicarbazon des Acetessigesters in der Kälte Ammoniak einwirken, so wird Alkohol abgespalten und in bekannter Weise ein Pyrazolonderivat gebildet:



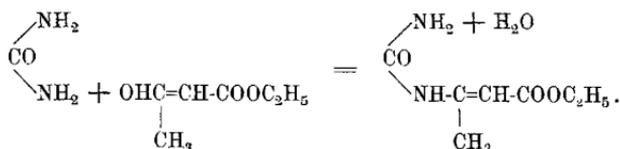
Das entstehende (1)-Carbonamid-(3)-Methylpyrazolon ist im Gegensatz zum Hydrazon ein sehr zersetzlicher Körper und nur in der Kälte beständig. Es spaltet nämlich mit der grössten Leichtigkeit die Gruppe CONH_2 ab unter Bildung des (3)-Methylpyrazolons. Es stimmt dies mit der schon öfter gemachten Erfahrung überein, dass in fünfgliedrigen Stickstoffringen saure Reste nur lose an dem secundären Stickstoffatom des Ringes haften.

Das Acetessigestersemicarbazon kann noch als ein substituierter Harnstoff betrachtet werden:



Durch die Untersuchungen von Behrend¹⁰⁾ ist nun bekannt, dass Acetessigester mit Harnstoff in der Weise reagirt, dass zwischen beiden ein Molekül Wasser austritt und der sogenannte Uramidocrotonsäureester entsteht:

¹⁰⁾ Ann. Chem. **220**, 5.



Behrend hat nachgewiesen, dass dem Körper nur diese Formel zukommen kann und nicht etwa die von der Ketonformel des Acetessigesters abgeleitete. Dieselbe Reaction geht auch die Harnstoffgruppe des Acetessigestersemicarbazons ein, wenn man dasselbe in Sodalösung mit Acetessigester schüttelt. Ausserdem wird aber noch ein Molekül Alkohol abgespalten.

Dieser Process könnte auf zweierlei Art verlaufen sein: einerseits kann sich ein substituirtes Pyrazolon, andererseits nach der von Behrend¹¹⁾ eingehend erforschten Reaction ein Derivat des Methyluracils gebildet haben:



Es war einfach nachzuweisen, dass es sich nur um Formel 1) handeln kann, denn der Körper lässt sich mit der grössten Leichtigkeit in Methylpyrazolon, Kohlensäure, Ammoniak und Acetessigester spalten. Dass der Acetessigester bei der Einwirkung auf den Harnstoffrest auch hier in der That als β -Oxycrotonsäureester reagirt hat, wie die Formel angiebt, geht daraus hervor, dass der Körper, der in Wasser fast unlöslich ist, sich sehr leicht schon in der Kälte in Ammoniak, Soda und verdünnten Alkalien löst und ein in starken Alkalien unlösliches Natriumsalz bildet. Dieser saure Charakter aber ist erklärlich, wenn man annimmt, dass noch ein Wasserstoffatom mit Stickstoff verbunden ist. Die Verbindung kann daher als *3-Methylpyrazolon-1-Carbonamidocrotonsäureester* bezeichnet werden.

¹¹⁾ loc. cit.

Bemerkenswerth sind die verschiedenen Färbungen, welche die einzelnen aus Semicarbazid und Acetessigester erhaltenen Körper mit Eisenchlorid geben, da hierbei der Einfluss der Harnstoffgruppe im Pyrazolon auf den Farbenton lebhaft hervortritt.

1) Das Acetessigestersemicarbazon giebt keine Farbenreaction.

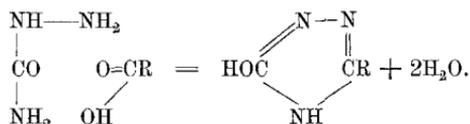
2) Das (3)-Methylpyrazolon wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt.

3) Das (1)-Carbonamid-(3)-Methylpyrazolon giebt einen blauen Niederschlag.

4) Der (3)-Methylpyrazolon-(1)-Carbonamidocrotonsäureester giebt einen intensiv dunkelblauen prächtigen Niederschlag.

Analog den Anhydrobasen von Hobrecker und Hübner¹²⁾ sind in letzterer Zeit viele ringförmige Gebilde, namentlich Triazole, durch Einwirkung von Säureanhydriden auf Diamine und diaminähnliche Verbindungen dargestellt worden.

Aus dem Semicarbazid, als einer orthodiaminartigen Verbindung, sollten nach folgender Reaction Derivate des Oxytriazols zu erhalten sein:



Die Einwirkung von Säuren, deren Anhydriden und Chloriden führte jedoch vorerst nicht zum gewünschten Resultate. Bei einigen Versuchen entstanden als Reactionsproduct nur unerquickliche Schmierer; in anderen Fällen wurden allerdings gut krystallisirende Körper erhalten, die ihren Eigenschaften nach Triazole sein konnten; die Analysen ergaben jedoch keine auf eine Oxytriazol-Formel stimmende Zahlen.

Neuerdings hat Widmann¹³⁾ in ähnlicher Absicht das Phenylsemicarbazid untersucht. Er hat mit Essigsäure eben-

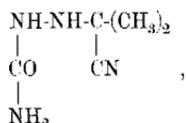
¹²⁾ Ann. Chem. **209**, 339.

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2612.

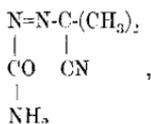
während der Phenylhydrazonacetessigester sofort mit Blausäure reagirt.

Es liegt die Erklärung nahe, dass bei Gegenwart der im Semicarbazid vorhandenen Gruppe -NHCONH_2 , die bedeutend negativer ist als $\text{-NHC}_6\text{H}_5$ -, schon der Eintritt von $\text{CO.OC}_2\text{H}_5$ an die β -Stelle im Alkyl hinreicht, um das Stickstoffatom asymmetrisch zu machen.

Das *Blausäureadditionsproduct des Aceton-semicarbazons*,

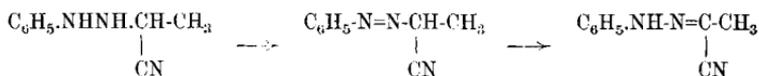


welches als *Carbonamid-hydraso-i-butyronitril* zu bezeichnen ist, ist ein sehr unbeständiger Körper, dessen Lösung schon bei gelindem Erwärmen Blausäure abgibt. Es gelang aber, den Körper ohne Schwierigkeit zu der entsprechenden Azoverbindung, dem *Carbonamid-azo-i-butyronitril*,



zu oxydiren.

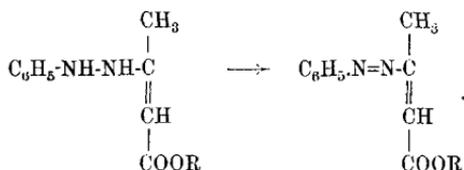
Unter den vielen von v. Miller beschriebenen Phenylhydrazonitrilen findet sich nur einmal die Oxydation zu einem Phenylazokörper erwähnt; er und Rohde¹⁶⁾ haben nämlich durch Oxydation des Phenylhydrazidopropionsäurenitrils zuerst einen gelben Körper erhalten, der erst durch Umkrystallisiren weiss wurde. Sie lassen die Frage offen, ob hier der zugehörige Azokörper oder das Nitril der Phenylhydrazinbrenztraubensäure entstanden ist. (Diese Säure bildet sich beim Verseifen.)



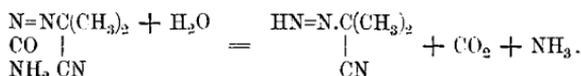
Da das oben erwähnte Oxydationsproduct des Nitrils, welches nur ein Azokörper sein kann, schön gelb gefärbt ist, so ist

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2067.

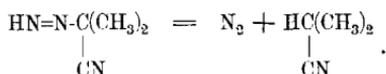
es sehr wahrscheinlich, dass v. Miller und Rohde in dem gelben Körper gleichfalls eine Azoverbindung vor sich gehabt haben, die sich beim Umkrystallisiren in das isomere, farblose Nitril der Phenylhydrazinbrenztraubensäure umwandelte. Einen ähnlichen Azokörper hat, wie schon erwähnt, Nef¹⁷⁾ durch Oxydation des Phenylhydrazidocrotonsäureesters erhalten:



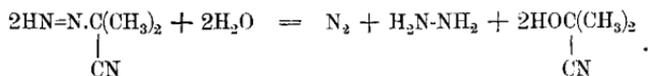
Der Azokörper aus Acetonsemicarbazon könnte nun bei seiner Zersetzung ein einseitig substituirtes Diimid liefern:



Ein solcher Körper kann anscheinend ebenso wenig bestehen wie das Diimid HN=NH ¹⁸⁾ und zerfällt schon in der Kälte sofort unter Eliminirung der beiden Stickstoffatome:



Das gemessene Volumen des entweichenden Stickstoffs differirte mit der theoretisch berechneten Menge um circa 2 pC.; es liess sich jedoch hierfür ein wenig Hydrazin nachweisen, sodass neben obiger Hauptreaction in kleiner Menge folgende Umsetzung stattzufinden scheint:



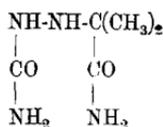
Das *Carbonamid-azo-i-butyronitril* lässt sich nicht direct zu dem Säureamid oder der Säure selbst verseifen, da die Verbindung auch von concentrirter Salzsäure in der Kälte, wenn auch langsam unter Gasentwicklung zersetzt wird. Leicht

¹⁷⁾ Ann. Chem. **266**, 70.

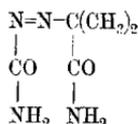
¹⁸⁾ Vergl. Ann. Chem. **273**, 133. Volhard, Ann. Chem. **267**, 111.

jedoch gelingt die Wasseranlagerung unter Bildung des Säureamides bei dem zugehörigen Hydrazokörper, also dem ursprünglichen Blausäureanlagerungsproduct.

Das entstehende *Carbonamid-hydrazo-i-butyramid*

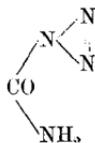


besitzt basische Eigenschaften, da es mit Salzsäure eine (nicht rein dargestellte) Verbindung eingeht. Es lässt sich gleichfalls leicht oxydiren zu

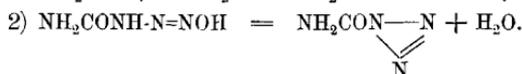


Carbonamid-azo-i-butyramid.

Durch die Einwirkung von Natriumnitrit gehen die Salze des Semicarbazids in das *Azid der Carbaminsäure*



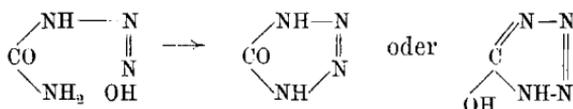
über. Wie aus der Dissertation von Heidenreich (Kiel 1894) hervorgeht, entsteht derselbe Körper und nicht die zuerst angekündigte¹⁹⁾, dem Diazoguanidin entsprechende Diazoverbindung auch bei Einwirkung von freier salpetriger Säure auf Semicarbazidsalze. Die Bildung des Carbaminsäureazids verläuft indess wohl in zwei Phasen:



Die Abspaltung des zweiten Moleküls Wasser könnte jedoch auch in einer anderen Richtung verlaufen sein, nämlich

¹⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 56.

unter Bildung eines Oxytetrazols, analog wie aus dem Diazoguanidin Amidotetrazotsäure²⁰⁾ entsteht:

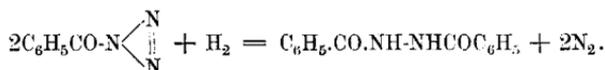


Dass dem Körper diese Constitution nicht zukommen kann, geht schon daraus hervor, dass derselbe beim Kochen mit Wasser mit Leichtigkeit Azoimid abspaltet:



Nach der Oxytetrazol-Formel aber lässt sich eine solche leichte Stickwasserstoffbildung nur sehr gezwungen erklären, zumal aus der Amidotetrazotsäure unter keiner Bedingung Azoimid zu erhalten ist. Der Körper $\text{N}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ entspricht etwa dem sogenannten Harnstoffchlorid $\text{Cl} \cdot \text{CONH}_2$. Er zeigt das Verhalten einer schwachen Säure, die Lackmuspapier röthet. Seine beiden Wasserstoffatome können durch Silber ersetzt werden.

Curtius²¹⁾ hat vergebens versucht, seine Acidylazoimide zu reduciren, um zum Triimid N_3H_3 zu gelangen. Die Reaction verlief beim Benzoylazoimid folgendermassen:



Das Carbaminsäureazid spaltet bei der Reduction mit Zinnchlorür die Hälfte des Stickstoffs ab nach der Gleichung:



Der gebildete Harnstoff zerfällt sofort in Kohlensäure und Ammoniak. Hydrazodicarbonamid, welches sich bilden müsste, wenn die Reaction wie oben beim Benzoylazoimid verlief:



entsteht nicht.

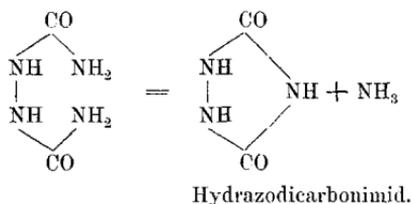
²⁰⁾ Ann. Chem. **270**, 12.

²¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 407.

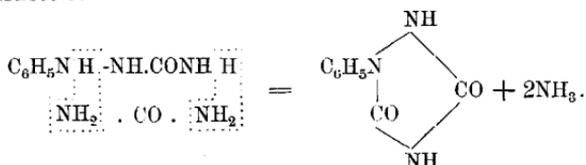
Es schien auch nicht unmöglich, die Doppelbindung im N_3 -Ring ähnlich wie bei Diazobenzolsalzen durch Anlagerung von Brom zu sprengen. Ein Versuch gab aber ein negatives Resultat. Ausser aus Semicarbazid lässt sich die Verbindung $N_3\text{.CONH}_2$ auch aus Hydrazodicarbonamid erhalten. Auf diesem Wege ist der Körper schon von Curtius und Finger erhalten worden²²⁾. Da inzwischen das Hydrazodicarbonamid von Thiele beschrieben wurde, verzichtete Herr Prof. Curtius indess auf eine weitere Untersuchung. Curtius vermuthete, dass Hydrazodicarbonsäure vorliege, die Umsetzung geht jedoch folgendermassen vor sich:



Bei weiterer Untersuchung des Hydrazodicarbonamids ist es auch gelungen, dasselbe durch Erhitzen in das zugehörige Imid umzuwandeln:



Der Körper kann als ein Dioxytriazol oder ein Triazolidon aufgefasst werden. Ein Derivat dieses Körpers hat zuerst Pinner²³⁾ dargestellt durch Einwirkung von Phenylsemicarbazid auf Harnstoff:



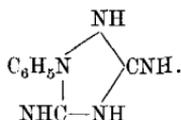
Er benennt diese Verbindung Phenylurazol. Dasselbe Product erhielten Skinner und Ruhemann²⁴⁾ aus Biuret

²²⁾ Briefliche Mittheilung, vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 405.

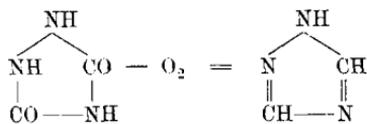
²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1219.

²⁴⁾ Journ. of the Chem. Soc. 1888, S. 550.

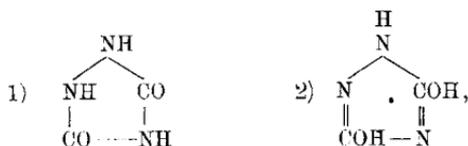
und Phenylhydrazin. Ein Körper, welcher sich vom Phenylurazol durch Ersatz der beiden Sauerstoffatome durch NH ableitet, wurde nach ganz analoger Reaction und auf ähnliche Weise von Pellizzari²⁵⁾ durch Condensation von Anilguanidin mit Guanidin erhalten. Er legt seinem Körper den Namen Phenylguanazol bei:



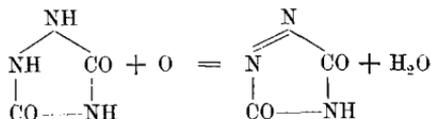
Kürzlich ist Pellizzari²⁶⁾ ebenfalls zu dem freien Urazol oder Hydrazodicarbonimid gekommen; es ist ihm gelungen, dasselbe zum Triazol zu reduciren:



und hierdurch seinen Zusammenhang mit demselben definitiv zu beweisen. Von den beiden Formeln, welche dem Hydrazodicarbonimid je nach Lagerung der Wasserstoffatome zukommen können:



ist die erstere bedeutend wahrscheinlicher, da es sich sehr leicht zu einem Azokörper oxydirt:



und überhaupt seine starke Fähigkeit zu reduciren für das Vorhandensein der Hydrazogruppe spricht.

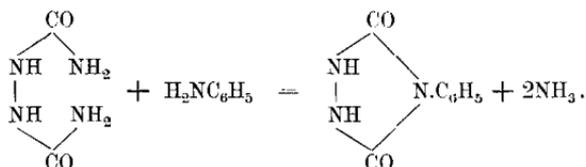
Das *Hydrazodicarbonimid* stellt eine ziemlich starke Säure vor, die Lackmus röthet, Kohlensäure aus ihren Salzen aus-

²⁵⁾ Gazz. chim. 1891, II, pag. 143.

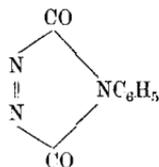
²⁶⁾ Gazz. chim. 1894, 24 I, 499.

zutreiben vermag und beständige Salze bildet, welche Pellizzari eingehend untersucht hat. Durch Silber wird nur *ein* Wasserstoffatom ersetzt. Es gelang nicht, das eingetretene Silber durch Benzoyl oder Aethyl zu substituiren. Das *Azodicarbonimid* konnte wegen seiner grossen Unbeständigkeit nicht in fester Form isolirt werden, doch dürfte über seine Constitution kein Zweifel obwalten. Es ist gleichfalls eine starke Säure, die intensiv gefärbte Salze bildet.

Aus Hydrazodicarbonamid und salzsaurem Anilin entsteht das mit dem Pinner'schen Phenylurazol isomere *Hydrazodicarbon-phenylimid* (*Hydrazodicarbonanil*):



Durch Oxydation geht es in einen Körper über, dem nach seinen Eigenschaften jedenfalls die Formel des *Azodicarbonanils*



zukommt. In analysenreinem Zustande konnte er ebenfalls bisher nicht erhalten werden.

Experimenteller Theil.

Darstellung von Benzalsemicarbazid.

Die von Curtius²⁷⁾ zur Darstellung des Semicarbazids angewandte Methode dürfte wegen der nothwendigen Darstellung von Hydrazinhydrat und wegen der Anwendung von Einschlussröhren nur dann vortheilhaft sein, wenn es sich um Gewinnung des freien Semicarbazids und nicht seiner Salze handelt. Das

²⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 56.

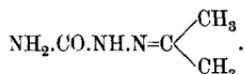
zu den folgenden Untersuchungen nöthige Semicarbazid wurde daher aus Hydrazinsulfat dargestellt und über die Benzaldehydverbindung gereinigt und isolirt.

130 g Hydrazinsulfat mit 1000 g Wasser und 55 g Soda gelöst, wurden durch 85 g Kaliumcyanat in Semicarbazid verwandelt²⁸⁾. Aus der nach zwölf Stunden essigsauer gemachten und von einer geringen Menge Hydrazodicarbonamid getrennten Flüssigkeit wird durch Benzaldehyd das Benzalsemicarbazon gefällt, welches nach dem Auswaschen mit Aether rein ist. Ausbeute fast quantitativ. Unterlässt man das Neutralisiren des Hydrazinsulfates mit Soda, so entsteht fast nur Hydrazodicarbonamid. In diesem Falle reicht nämlich die Schwefelsäure des Sulfates noch aus, um mit dem zuerst entstandenen Semicarbazid ein Salz zu bilden:



welches sich offenbar leichter als das noch unveränderte Hydrazinsulfat mit noch vorhandenem Kaliumcyanat zu Kaliumsulfat und Hydrazodicarbonamid umsetzt. Im anderen Falle entsteht *freies* Semicarbazid; dasselbe kann als verhältnissmässig schwache Base dem etwa noch vorhandenen *neutralen* Hydrazinsulfat keine Säure unter Salzbildung entziehen, sodass es mit dem Kaliumcyanat nicht weiter zu reagiren vermag.

Aceton-Semicarbazon,



Dasselbe scheidet sich in weissen Nadelchen ab, wenn man die oben erwähnte essigsäure Flüssigkeit mit Aceton durchschüttelt und zur völligen Abscheidung einen Tag stehen lässt. Ausbeute ca. 60 pC. der Theorie, der Rest bleibt in den Mutterlaugen und Waschwassern gelöst. Dieselben werden zur Gewinnung entweder genau neutralisirt, trocken gemacht und der Rückstand mit Aceton ausgezogen oder sie werden ohne

²⁸⁾ Vergl. vorläufige Mittheilung, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 31.

weiteres mit Benzaldehyd gekocht, wobei sich rasch die unlösliche Benzaldehydverbindung bildet. Da sich die Acetonverbindung viel leichter und mit besserer Ausbeute als die Benzalverbindung verarbeiten lässt, empfiehlt es sich zur Darstellung von Semicarbazidsalzen sehr, auf diese Weise den grössten Theil des Semicarbazids in Form des Aceton-Hydratzons zu isoliren.

Zur Analyse wurde die Acetonverbindung aus Wasser umkrystallisirt.

0,1402 g gaben 45,5 ccm Stickgas bei 12° und 754 mm Druck.

0,3292 g „ 0,5017 CO₂, entsprechend 0,1369 C und 0,2319 H₂O,
entsprechend 0,0257 H.

	Berechnet für	Gefunden
	NH ₂ CONH-N=C(CH ₃) ₂	
C	41,74	41,49
H	7,82	7,81
N	36,52	36,76

Aceton-Semicarbazon krystallisirt in schönen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 187°. Es ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. Ammoniakalisch-alkalische Silberlösung wird beim Erwärmen reducirt. Durch Mineralsäuren wird es schon in der Kälte leicht gespalten. Durch Kochen der wässrigen Lösung mit Benzaldehyd verdrängt letzterer vollkommen das Aceton.

Salzsaures Semicarbazid, NH₂.CO.NH.NH₂.HCl.

Zur Gewinnung desselben wird die von Wasser nur sehr schwer benetzbare Benzaldehydverbindung mit Alkohol befeuchtet und mit ihrem doppelten Gewicht starker Salzsäure vorsichtig auf dem Wasserbade bis zur völligen Zersetzung erwärmt. Wollte man den ausgeschiedenen Benzaldehyd mit Dampf abtreiben, so träte Zersetzung des Semicarbazids ein; man schüttelt daher einigemal mit Benzol oder Toluol aus. Die wässrige Schicht scheidet beim Erkalten einen grossen Theil des salzsauren Semicarbazids ab. Zur Gewinnung des übrigen übergiesst man die Mutterlauge mit ca. dem gleichen Volumen Aether

und leitet unter Abkühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Ausbeute 89 pC. der Theorie (berechnet auf das angewandte Hydrazinsulfat).

Zur Analyse wurde das Salz aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0,1817 g gaben 60,8 cem Stickstoff bei 9,5° und 714 mm Druck.
 0,6827 g „ 0,2735 CO₂, entsprechend 0,0746 C und 0,3309 H₂O,
 entsprechend 0,0368 H.
 0,3472 g gaben 0,4446 AgCl, entsprechend 0,1099 Cl.

	Berechnet für NH ₂ CONH-NH ₂ HCl	Gefunden
C	10,76	10,92
H	5,38	5,39
N	37,67	37,60
Cl	31,84	31,67

Salzsaures Semicarbazid krystallisirt in grossen Prismen, die bei 173° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser ist es mit saurer Reaction sehr leicht löslich, wenig in starker Salzsäure, unlöslich in Alkohol und Aether. Durch anhaltendes Kochen mit Säuren oder Alkalien wird es zerlegt, seine alkalische Lösung zeigt starke Reductionswirkung. Platinchlorid wird schon in saurer Lösung reducirt. Auch nach der beim Amidoguanidin und Hydrazin²⁹⁾ erfolgreich angewandten Methode — Vermischen einer absolut alkoholischen Lösung von Platinchlorid mit einer sehr concentrirten, wässrigen Lösung des salzsauren Salzes — gelang es nicht, ein Platindoppelsalz herzustellen, da ein in gelben Flocken ausgefallener Körper sich bei der Analyse als Gemisch von einem Doppelsalze mit salzsaurem Semicarbazid erwies.

Durch längeres Kochen zerfällt es in geringem Maasse unter Bildung von Hydrazin³⁰⁾ und Hydrazodicarbonamid.

²⁹⁾ Ann. Chem. **270**, 33, 40.

³⁰⁾ Auch ganz geringe Mengen von Hydrazin lassen sich leicht auf folgende Weise nachweisen: Man schüttelt die Lösung mit wenig Benzaldehyd und nimmt das entstandene Benzalazin in Aether auf. Das nach Verjagen des Aethers zurückbleibende Benzalazin lässt

Ein Salz mit zwei Molekülen HCl entstand auch dann nicht, als eine Lösung von salzsaurem Semicarbazid in Salzsäure im Vacuum verdunstete.

Salpetersaures Semicarbazid, $\text{NH}_2\text{CONHNH}_2\text{HNO}_3$.

Zur Darstellung desselben zersetzt man am besten die Acetonverbindung (10 g) mit concentrirter Salpetersäure (15 g) unter vorsichtigem Erwärmen³¹⁾. Durch Aether fällt das entstandene Salz meist zuerst als Oel aus, das jedoch nach einigem Umrühren und Stehenlassen bald zu einem weissen Pulver erstarrt. Es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

0,1608 g gaben 57,2 ccm Stickgas bei 9° und 712 mm Druck.
 0,5689 g „ 0,1844 CO_2 , entsprechend 0,0503 C und 0,2191 H_2O ,
 entsprechend 0,0243 H.

	Berechnet für $\text{NH}_2\text{CONHNH}_2\text{HNO}_3$	Gefunden
C	8,70	8,84
H	4,35	4,29
N	40,58	40,06

Salpetersaures Semicarbazid ist sehr löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 123° (Zers.). Beim Umkrystallisiren aus Wasser schießt es in grossen Prismen an, die ein Molekül Wasser enthalten und bei ca. 65° in ihrem Krystallwasser schmelzen. Im Vacuum verliert es das Wasser.

1,1714 g verloren 0,1295 H_2O .

	Berechnet für $\text{NH}_2\text{CONHNH}_2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O	11,53	11,06

sich nur unter ziemlichen Verlusten reinigen. Es wird deswegen mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade möglichst stark eingedampft. Hierbei geht aller Benzaldehyd mit den Wasserdämpfen weg. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol versetzt, der alles Hydrazinsulfat rein abscheidet, welches nun durch Schmelzpunkt und Reactionen leicht zu identificiren ist.

³¹⁾ Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 33.

Schwefelsaures Semicarbazid, $\text{NH}_2\text{CONHNH}_2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Das Sulfat wird in analoger Weise wie das Nitrat aus der Acetonverbindung gewonnen.

1 g Aceton-Semicarbazid wurde unter gelindem Erwärmen in 1 ccm reiner H_2SO_4 aufgelöst, mit absolutem Alkohol und Aether versetzt. Der pulverige Niederschlag wurde aus Wasser umkrystallisirt.

0,2240 g gaben 48,5 ccm Stickgas bei 10° und 713 mm Druck.

0,4428 g „ 0,5966 BaSO_4 , entsprechend 0,1909 S.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{CONH}_2\text{NHNH}_2\text{H}_2\text{SO}_4$	
N	24,30	24,28
S	18,49	18,50

Semicarbazidsulfat ist sehr löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Es krystallisirt in schönen, grossen Prismen vom Schmelzp. 144° .

Bei längerem Erhitzen auf 120° wird es allmählich in Hydrazodicarbonamid und Hydrazinsulfat zerlegt.

In der gleichen Weise wie das Nitrat und Sulfat lässt sich auch das Chlorhydrat leicht aus der Acetonverbindung in quantitativer Ausbeute gewinnen.

Pikrinsaures Semicarbazid, $\text{NH}_2\text{CONH-NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$.

Aus salzsaurem Salz und Natriumpikrat erhalten, bildet es gelbe, in Wasser nicht sehr schwer lösliche Nadelchen, welche schon bei 130° Pikrinsäure verlieren. Der Schmelzpunkt ist daher nicht scharf (ca. 166°).

0,2650 g gaben 66,7 ccm Stickgas bei 12° und 709 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{NH}_2\text{CONH-NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$	
N	27,63	27,80

Salzsaures Semicarbazidkupferchlorid,



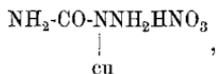
Dieses Salz fällt auf Zusatz von Kupferchlorid zu einer nicht zu verdünnten Lösung von salzsaurem Semicarbazid als

hellblaues, krystallinisches Pulver aus. Nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser ist es analysenrein.

0,3406 g	gaben	0,1303 Cu ₂ S,	entsprechend	0,1038 Cu.
0,3188 g	"	0,4350 AgCl,	"	0,1076 Cl.
0,2429 g	"	43,6 ccm Stickgas bei 11° und 723 mm Druck.		
		Berechnet für		Gefunden
		CON ₃ H ₅ Cl ₂ Cu		
Cu		30,14		30,47
N		20,10		20,33
Cl		33,97		33,75

Das Salz ist in Wasser, Alkohol, auch in Salzsäure schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser löst es sich auf, verliert aber bald unter Gasentwicklung die blaue Farbe und scheidet einen weissen Körper aus. Ebenso ist es unter Gasentwicklung und Verschwinden der Farbe in Ammoniak löslich.

Salpetersaures Semicarbazidkupfer,



entsteht durch Vermischen einer gesättigten alkoholischen Kupfernitratlösung mit einem Molekül in möglichst wenig Wasser gelösten salpetersauren Semicarbazids. Die Abscheidung erfolgt nur langsam und ist erst nach mehreren Tagen vollendet. Das Salz bildet prächtig tiefblaue Krystalle. Dieselben werden abgesaugt, fein zerrieben und mit wenig Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

0,2524 g	gaben	75,9 ccm Stickstoff bei 17° und 721 mm Druck.
0,4114 g	"	0,0963 Cu ₂ S, entsprechend 0,0775 Cu.
		Berechnet für
		(C ₂ N ₆ O ₂ H ₁₀)Cu2HNO ₃
N		33,23
Cu		18,69
		Gefunden
		33,08
		18,84

Salpetersaures Semicarbazidkupfer ist schwer löslich in Alkohol, bedeutend leichter in Wasser; aus heissem Wasser lässt es sich ohne Zersetzung umkrystallisiren. In Ammoniak löst es sich in der Kälte unter Gasentwicklung und Verschwinden der Farbe.

Orthonitrobenzalsemicarbazon, $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$.

Man löst salzsaures Semicarbazid in Wasser und versetzt es mit einer alkoholischen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd. Die Verbindung scheidet sich sofort in gelben Flocken ab. Zur vollständigen Umsetzung erhitzt man kurze Zeit auf dem Wasserbade. Der mit Wasser und Alkohol gewaschene Niederschlag wird aus sehr viel kochendem Wasser umkrystallisirt.

0,2250 g gaben 53,8 ccm Stickgas bei 14° und 717 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_8$	
N	26,92	26,52

Die Verbindung krystallisirt in kleinen, leichten, citronengelben Nadeln, die bei 256° unter Zersetzung schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heissem, etwas leichter in Alkohol; unlöslich in Aether und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Ammoniakalisch-alkalische Silberlösung wird auch beim Kochen nicht reducirt. Der Körper löst sich in heisser Natronlauge mit rother Farbe auf, Ammoniak wird auch bei längerem Kochen nicht entwickelt. Beim Erkalten fallen röthliche Flocken aus, die beim Verdünnen oder Ansäuern der Lösung wieder den ursprünglichen gelben Körper regeneriren.

m-Nitrobenzalsemicarbazon

wird ebenso wie die Ortho-Verbindung dargestellt. Es wurde aus viel Alkohol umkrystallisirt.

1,1509 g gaben 37,8 ccm bei 17,5° und 712 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_8$	
N	26,92	27,14

Schwach gelbe, zu Büscheln vereinigte, äusserst leichte Nadelchen. In Wasser nur sehr schwer löslich, leichter in Alkohol. In heisser Natronlauge mit gelbbrauner Farbe löslich; im übrigen verhält es sich ebenso wie die o-Verbindung. Es schmilzt bei 246°.

p-Nitrobenzalsemicarbazon.

Das Rohproduct, welches auf dieselbe Weise wie die o- und m-Verbindung dargestellt wurde, giebt an kochenden Alkohol einen Theil der Verbindung ab, welcher beim Erkalten in schmutzig gelbweissen Krystallen vom Schmelzpt. 221° ausfällt. Der Rest wurde durch Behandeln mit sehr viel kochendem Wasser gelöst, aus dem die Verbindung in sehr schönen citronengelben Nadeln ausfällt.

Diese gelbe Modification enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welches sie indess an der Luft äusserst rasch theilweise verliert.

1,3823 g verloren im Vacuum 0,1957 H₂O.

Berechnet für		Gefunden
$C_8O_3N_4H_8 + 2H_2O$		
H ₂ O	14,87	14,17

Die entwässerte Substanz besitzt noch die ursprüngliche citronengelbe Farbe, durch Uebergiessen mit Alkohol oder beim Erhitzen auf 100° geht die Farbe ohne Gewichtsveränderung in das schmutzig gelbliche Weiss über, welches auch die Krystallisation aus Alkohol zeigt.

Die aus Wasser krystallisirte, zuerst im Vacuum, dann bei 100° getrocknete Verbindung wurde analysirt.

0,1672 g gaben bei 17° und 727 mm Druck 40,4 ccm Stickgas.

Berechnet für		Gefunden
$H_8O_3N_4H_8$		
N	26,92	26,96

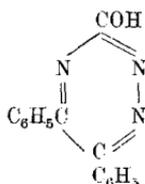
Das wasserfreie *p*-Nitrobenzalsemicarbazon ist nicht sehr löslich in Alkohol, aus dem es in kleinen, dicken, schwach gelblichen Nadeln krystallisirt. Sehr schwer löslich in Wasser, welches die Verbindung beim Erkalten in den vorhin erwähnten citronengelben, wasserhaltigen Nadelchen abscheidet. In diesem Zustande ist es recht leicht löslich in Alkohol. Gegen Natronlauge verhalten sich beide Modificationen gleich, indem sie beim Kochen mit derselben eine dunkelrothe Lösung geben und bei genügender Concentration beim Erkalten ein braun-

rothes Natriumsalz ausscheiden, welches noch näher untersucht werden soll. Die Salze mit Baryum und Silber sind schwer lösliche rothe Flocken.

Beim Auskochen des rohen Semicarbazons mit Wasser und Alkohol blieb ein kleiner Theil eines Körpers ungelöst, der nur aus Nitrobenzol krystallisirbar, bei 300° noch nicht schmolz. Durch Natronlauge wird er nicht verändert; die Analyse gab über seine Natur keinen Aufschluss.

Einwirkung von Benzil auf Semicarbazid.

Unsymm. 1,2-Diphenyloxytriazin,



Trotz verschiedener Versuche gelang es nicht, ein Condensationsproduct darzustellen, welches durch Abspaltung nur eines Moleküls Wasser zwischen Semicarbazid und Benzil entsteht. Bei nur kurzem Kochen der freien Semicarbazidbase mit Benzil in alkoholischer Lösung bleibt der grösste Theil desselben unverändert und das auf Zusatz von Wasser ausfallende und ausgewaschene Product erwies sich stets als Gemisch von Benzil, Triazin und geringen Mengen eines dritten Körpers, der Silberlösung stark reducirte, jedoch nicht rein zu erhalten war.

11,5 g salzsaures Semicarbazid (ein Molekül) werden zur Abstumpfung der Säure mit 4,5 g Magnesiicarbonat und 21 g Benzil (ein Molekül) in ca. 200 g absolutem Alkohol 15 Stunden gekocht. Eine grosse Menge des Benzils hat auch dann noch nicht reagirt. Der Alkohol wird jetzt abdestillirt, das Gemisch angesäuert, mit Wasser ausgekocht, nach dem Erkalten filtrirt und zuerst mit Wasser, dann öfters mit Aether gewaschen, bis alles unveränderte Benzil entfernt ist. Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand in heisser Sodalösung gelöst und nach dem

Filtriren und Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Die Ausbeute an Triazin beträgt nur 5 g.

0,2150 g gaben 32,7 cem Stickgas bei 13° und 719 mm Druck.

0,2076 g „ 0,5493 CO₂, entsprechend 0,1498 C und 0,0880 H₂O, entsprechend 0,0097 H.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ N ₃ OH ₁₁	
C	72,29	72,16
H	4,42	4,71
N	16,87	16,98

Das *1,2-Diphenyloxytriazin* krystallisirt in schwach gelben, kleinen Nadeln, die bei 218° schmelzen, jedoch von 190° an schon zu sintern beginnen. Es ist schwer löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol und Benzol, leicht in verdünnter Natronlauge und heisser Sodalösung. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt es ein in schwach gelblichen Flocken ausfallendes Silbersalz, löslich in überschüssigem Ammoniak. Diese Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge beim Kochen nicht reducirt. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt das Triazin eine rothe Färbung.

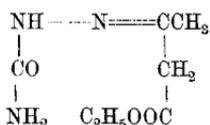
Aethyläther. Versetzt man die Lösung des Triazins in Soda mit starker Natronlauge, so fällt das in concentrirter Alkalilösung unlösliche Natriumsalz des Triazins aus. Eine kleine Menge dieses Salzes wurde mit wenig Wasser und Alkohol gewaschen und hierauf mit absolutem Alkohol und überschüssigem Jodäthyl fünf Stunden gekocht. Die vollkommen klare Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, mit Wasser und einigen Tropfen Natronlauge versetzt und hierauf verschiedentlich mit Essigäther ausgeschüttelt. Der mit Kaliumcarbonat getrocknete Essigäther hinterliess beim Verdampfen ein braunes Oel, welches bald krystallinisch erstarrte. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether unter Zusatz von Ligroin wurde der Körper in hübschen, concentrisch angeordneten, farblosen Nadelchen erhalten, die ihren Schmelzpunkt (105°) nicht mehr änderten. Die Stickstoffbestimmung erwies den Körper als den erwarteten *1,2-Diphenyloxytriazinäthyläther*.

0,1560 g gaben 21,5 ccm Stickgas bei 18° und 720 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}N_3OH_{15}$	
N	15,17	15,05

Der Aether ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Ligroin, leicht in Alkohol, Essigäther. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge oder mit starker Salzsäure wurde die Substanz nicht verändert, von concentrirter Kalilauge wurde sie verschmiert.

Semicarbazon des Acetessigesters,



Versetzt man eine Lösung von salzsaurem Semicarbazid mit Acetessigester und schüttelt öfters durch, so fällt nach einiger Zeit das Semicarbazon aus; schneller und vollständiger erfolgt die Abscheidung nach Zusatz von Natriumacetat. War die Lösung concentrirt genug, so ist nach wenigen Minuten das Ganze zu einer weissen Masse erstarrt. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol wird die Verbindung leicht zersetzt, zur vollständigen Reinigung wird sie daher aus Aether umkrystallisirt.

0,1313 g gaben 26,3 ccm Stickgas bei 9° und 720 mm Druck.

0,2440 g „ 0,4028 CO₂, entsprechend 0,1098 C und 0,1511 H₂O,
entsprechend 0,0168 H.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7N_3O_3H_{13}$	
C	44,92	45,00
H	6,95	6,88
N	22,46	22,81

Das Semicarbazon des Acetessigesters krystallisirt in schön ausgebildeten, breiten Nadeln, die bei 129° schmelzen. Es ist leicht löslich in heissem Wasser, unschwer in kaltem, ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Aether. Mit Eisenchlorid giebt es keine Reaction.

Oxydationsversuche mit dem Semicarbazon. Dasselbe reducirt ammoniakalische Silberlösung erst beim Erwärmen und zwar *unter Gasentwicklung*; es geht also offenbar eine Spaltung in Semicarbazid und Acetessigester voraus. Mit Essigsäure angesäuerte Permanganatlösung wird nur beim Erwärmen unter Gasentwicklung entfärbt. Quecksilberoxyd wird weder in wässriger noch alkoholischer Lösung des Hydrazons beim Kochen reducirt.

Mehrfache Versuche, Blausäure an das Semicarbazon anzulagern, blieben erfolglos. Mit stärkster Blausäure entstand weder bei Zimmertemperatur noch bei 70° ein Additionsproduct. Ebenso wenig konnte ein solches durch Einwirkung von freiem Semicarbazid auf das Blausäureadditionsproduct des Acetessigesters erhalten werden.

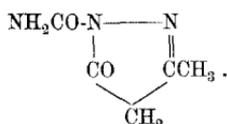
Bei 100° verliert der Körper nichts an Gewicht, bei 120° tritt unter Bräunung bedeutende Gewichtsabnahme ein. Aus dem Rückstande liess sich durch Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle ein bei 215—216° schmelzender Körper isoliren, der sich als identisch mit dem von Curtius³²⁾ beschriebenen (3)-Methylpyrazolon erwies.

0,1626 g gaben 41,0 ccm Stickgas bei 12° und 727 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_4ON_2H_6$	
N	28,57	28,60

Derselbe Körper entsteht aus dem Hydrazon auch durch anhaltendes Kochen der wässrigen Lösung; nebenher entsteht ausser wenig Hydrazodicarbonamid noch ein hoch schmelzender, nicht reducirender Körper, der wegen seiner geringen Menge nicht weiter untersucht wurde.

³²⁾ Journ. f. pract. Chem. **39**, 52.

(3)-Methyl-Pyrazolon-(1)-Carbonamid,

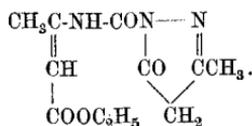
Zur Darstellung dieses Körpers übergießt man das Semicarbazon des Acetessigesters mit starker Ammoniaklösung und lässt bei gewöhnlicher Temperatur zwei Tage stehen, bis alles in Lösung gegangen ist. Man verdunstet die Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure. Da der Rückstand schon durch ganz gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade verändert wird, löst man ihn zur Reinigung kalt in möglichst wenig Methylalkohol und fällt mit Aether wieder aus. Der Schmelzpunkt blieb bei 192° constant.

0,1142 g gaben 30,2 ccm Stickgas bei 12° und 722 mm Druck.

0,2104 g „ 0,3270 CO₂, entsprechend 0,0891 C und 0,1004 H₂O,
entsprechend 0,0111 H.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₅ O ₂ N ₃ H ₇	
C	42,55	42,35
N	29,58	29,83
H	4,97	5,28

Kleine derbe Nadeln, ziemlich löslich in kaltem Wasser, Holzgeist und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit FeCl₃ eine blaue Färbung, die beim Erwärmen in Braun umschlägt. Schon bei gelindem Erwärmen der wässrigen Lösung wird die Carbonamidgruppe abgespalten und Methylpyrazolon gebildet; in alkoholischer Lösung ist der Körper beim Erhitzen etwas beständiger.

(3)-Methylpyrazolon-(1)-carbonyl-β-amidocrotonsäureester,

Wendet man bei der Darstellung des Semicarbazons des Acetessigesters statt Natriumacetat überschüssige Sodalösung

und überschüssigen Ester an, so giebt die vom ausgefallenen Hydrazon abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Ansäuern nochmals einen Niederschlag. Derselbe Körper entsteht, wenn man fertiges Semicarbazon mit einer zur Lösung genügenden Menge sehr verdünnter Soda und mit Acetessigester unter öfterem Schütteln einige Zeit stehen lässt und dann ansäuert. Zur Reinigung wird die Verbindung entweder in der Kälte in Holzgeist gelöst und mit Aether gefällt oder nochmals in kalter Soda gelöst und durch Säuren niedergeschlagen. Der Körper krystallisirt in kleinen Prismen, die bei 176° unter Zersetzung schmelzen.

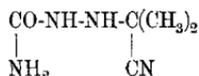
0,2424 g gaben 37,1 ccm Stickstoff bei 17° und 717 mm Druck.
 0,1008 g „ 0,1942 CO_2 , entsprechend 0,0529 C und 0,0558 H_2O ,
 entsprechend 0,0062 H.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{O}_4\text{N}_3\text{H}_{15}$	
C	52,17	52,48
H	5,93	6,15
N	16,60	16,74

Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Methylalkohol, unlöslich in Aether, löslich in verdünnter kalter Soda. Die Verbindung ist gegen Wärme sehr empfindlich. Mit FeCl_3 giebt sie einen prachtvollen tiefblauen Farbstoff. Bläst man durch den in Wasser suspendirten Körper einen Dampfstrom, so geht allmählich alles in Lösung; im Destillat sind Acetessigester, Ammoniak und Kohlensäure nachweisbar; nach dem Eindampfen der Lösung krystallisirt Methylpyrazolon (Schmelzpunkt 216°) aus. Im trocknen Zustande verliert der Körper bei 100° nicht an Gewicht, bei höherer Temperatur tritt Bräunung und weitergehende Zersetzung ein. Versetzt man eine methylalkoholische Lösung des Körpers mit Silbernitrat und giebt vorsichtig Ammoniak zu, so scheidet sich ein Silbersalz in gelblichen Flocken ab. Ein Natriumsalz lässt sich leicht erhalten, indem man zu einer Lösung der Substanz in verdünnter Natronlauge sehr concentrirte Lauge hinzufügt. Das

Salz scheidet sich sofort in dicken, weissen Flocken ab, die in Wasser und Alkohol ziemlich löslich sind.

Carbonamid-hydrazo-i-butyronitril,



Schon oben wurde berichtet, dass es nicht gelungen ist, Blausäure an das Acetessigester-Semicarbazon anzulagern, ebenso verlief ein Versuch, Blausäure mit Benzalsemicarbazon zu verbinden, negativ.

Benzalsemicarbazid wurde mit brennbarer Blausäure übergossen und vier Tage stehen gelassen; es hatte sich nichts gelöst und der Rückstand bestand lediglich aus unverändertem Benzalsemicarbazid (Schmelzp. 214°). Leicht dagegen lässt sich Cyanwasserstoff an die Acetonverbindung anlagern unter Bildung von *Carbonamid-hydrazo-i-butyronitril*.

Die Acetonverbindung des Semicarbazids wird mit starker Blausäure übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur drei bis vier Tage stehen gelassen. Es braucht nicht alles gelöst zu sein. Die überschüssige Blausäure wird im Vacuum über Natronkalk verdunstet; der Rückstand ist fast reines Nitril. Zur Analyse wurde es in wenig Methylalkohol in der Kälte gelöst und mit Aether ausgefällt.

0,1270 g gaben 45,0 ccm Stickstoff bei 14° und 722 mm Druck.
0,2562 g „ 0,4000 CO₂, entsprechend 0,1091 C und 0,1678 H₂O,
entsprechend 0,01864 H.

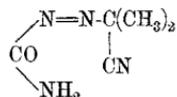
	Berechnet für C ₅ N ₄ H ₁₀ O	Gefunden
C	42,25	42,57
H	7,04	7,27
N	39,49	39,50

Das Nitril krystallisirt in diamantglänzenden Tafeln und Prismen, die bei 144° schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol; in Aether wie in den meisten anderen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Ammonikalisch-alkalische Silberlösung wird schon in der Kälte stark reducirt.

Mit Eisenchlorid giebt es eine schwach bräunliche Färbung. Schon bei gelindem Anwärmen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade beginnt dieselbe stark nach Blausäure zu riechen. Nach kurzer Zeit ist alles Nitril zersetzt und der Rückstand ist wieder reine Acetonverbindung. In der Kälte giebt das Nitril jedoch auch an starkes Aetzkali keine Blausäure ab.

Versuche, das Nitril direct aus der Acetonverbindung, Cyankalium und Essigsäure darzustellen, um die Anwendung der starken, freien Blausäure zu vermeiden, gaben kein günstiges Resultat, da das Nitril sich wegen seiner grossen Zersetzlichkeit und Leichtlöslichkeit nicht gut isoliren liess.

Carbonamid-azo-i-butyronitril,



Zu einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung des Hydrazonitrils in wenig Wasser wird unter Eiskühlung tropfenweise eine nicht zu verdünnte Permanganatlösung gegeben, bis die rothe Farbe nicht mehr verschwindet. Durch Zusatz von einigen Tropfen Bisulfit wird das überschüssige Permanganat und das eventuell abgeschiedene Mangansuperoxyd zerstört. Die Flüssigkeit, welche nun eine gelbe Farbe angenommen hat, wird mit Ammoniumsulfat gesättigt und wiederholt ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt die in grossen citronengelben Tafeln prächtig krystallisirende Azoverbindung zurück, die vor der Analyse noch zweimal aus heissem Benzol umkrystallisirt wurde. Der Schmelzpunkt blieb bei 78° constant. Ausbeute fast quantitativ.

0,1473 g gaben 54,2 ccm Stickstoff bei 17° und 710 mm Druck.

0,2747 g „ 0,4327 CO₂, entsprechend 0,0118 C und 0,1475 H₂O,
entsprechend 0,01639 H.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₆ N ₄ OH ₈	
C	42,86	42,96
H	5,72	5,97
N	40,00	39,75

Der Azokörper ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Essigäther, schwer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus heissem Benzol fällt er in der Kälte zum grössten Theile wieder aus. In fester Form und in indifferenten Lösungsmitteln ist er recht beständig. Auch starke Säuren greifen ihn nur allmählich an und entwickeln auch beim Kochen nur langsam Gas. Von verdünnten Alkalien hingegen wird er unter Gasentwicklung schon in der Kälte lebhaft zersetzt, nach dem Kochen und Ansäuern tritt der Geruch nach Isobuttersäure auf. Seine Reaction ist neutral.

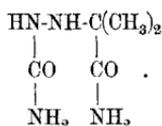
Die beim Behandeln mit Natronlauge entweichenden Gase wurden nach dem Waschen mit Säure über Kalilauge aufgefangen und gemessen. Es zeigte sich, dass fast die Hälfte des Stickstoffs gasförmig entweicht unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Isopropylcyanid. (Siehe theoretischer Theil.)

0,2642 g gaben beim Kochen mit Natronlauge 42,0 ccm Stickstoff bei 16,5° und 708 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7N_4OH_8$	
2N	20,00	17,60
1N	10,00	—

Die am Stickstoff fehlenden Procente sind in Hydrazin umgewandelt, da Benzaldehyd in der angesäuerten Flüssigkeit eine gelbliche Trübung gab (zu gering um das Hydrazin genauer identificiren zu können). Das Isopropylcyanid wurde durch seinen charakteristischen Geruch nachgewiesen, der mit einem aus Isobuttersäure dargestellten Präparate übereinstimmte.

Die Azoverbindung wird durch Schwefelwasserstoff nicht wie Azodicarbonamid und -amidin reducirt, wohl aber durch Zinkstaub und Säure.

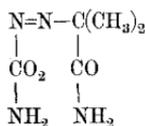
Carbonamid-hydrazo-i-butynamid:

Das Hydrazonitril wird mit rauchender Salzsäure übergossen und die Flüssigkeit nach eintägigem Stehen über Natronkalk im Vacuum zur Trockne verdunstet. Da der in Wasser leicht lösliche Rückstand Salzsäure gebunden enthält, wird er mit Ammoniumcarbonat versetzt und zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Das Amid scheidet sich dann in grossen, derben, anscheinend hexagonalen Krystallen ab. Es schmilzt bei 205 bis 206° unter Zersetzung.

0,1816 g gaben 58 ccm Stickgas bei 16° und 718 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_5\text{O}_2\text{N}_4\text{H}_{12}$	
N	35,00	35,14

Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Reducirt ammoniakalische Silberlösung bei schwachem Erwärmen.

Carbonamid-azo-i-butynamid,

Das vorhin beschriebene Azo-Nitril lässt sich nicht direct zu diesem Körper verseifen, da die starke Salzsäure das Nitril bei andauernder Einwirkung völlig zerstört. Leicht dagegen ist die Verbindung durch Oxydation aus dem Hydrazo-Amid auf dieselbe Weise zu erhalten, wie das Azo-Nitril aus dem Hydrazo-Nitril. Nachdem man unter Eiskühlung vorsichtig mit Permanganat und Schwefelsäure oxydirt hat, sättigt man wiederum mit Ammoniumsulfat und schüttelt dann öfters mit Aceton aus. Nach dem Verjagen des Acetons bleibt der Azokörper als Oel zurück, das noch mit anorganischen Salzen verunreinigt ist, welche beim Behandeln mit Alkohol zurückbleiben. Beim

Verdunsten bleibt das Amid abermals als ein gelbgefärbtes, in der Kälte nur sehr schwer erstarrendes Oel zurück. Dagegen erhält man es nach weiterem Auflösen in wenig heissem Wasser in schönen, derben, tief gelben Krystallen, die bei 151° constant schmelzen (Zers.).

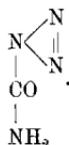
0,1873 g gaben 61,0 cem Stickstoff bei 19° und 715 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_5O_2N_4H_{10}$	
N	35,44	35,19

Das Amid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, etwas schwerer in Aceton und Essigäther, sehr schwer in Aether etc. Die wässrige Lösung zersetzt sich anscheinend bei etwas längerem Erhitzen auf dem Wasserbade, da sich hierbei stets ein weisser, in Wasser schwer löslicher Körper abscheidet. Zur Untersuchung war die Menge zu gering.

Aus dem Amid der α -Carbonamidhydrazoisobuttersäure wurde durch Verseifen mit Salzsäure oder Natronlauge die α -Hydrazoisobuttersäure und weiter ihre Benzaldehydverbindung erhalten. Ueber diese Körper wird nach ausführlicheren Untersuchungen später im Zusammenhange berichtet werden.

*Einwirkung von salpetriger Säure auf Semicarbazid.
Carbaminsäureazid.*



Zu einer wässrigen Lösung von 1 Molekül salzsaurem Semicarbazid lässt man unter Kühlung eine wässrige Lösung von Natriumnitrit tropfenweise unter fortgesetztem Umrühren einfließen. Wenn trotzdem salpetrige Säure entweicht, fügt man noch etwas Nitrit und einige Tropfen Schwefelsäure hinzu. Die Lösung wird sodann mit Ammoniumsulfat gesättigt und 6 bis 8 Mal mit nicht zu wenig Aether ausgeschüttelt, der nach vorsichtigem Abdestilliren das Azid fast rein hinterlässt. Noch

mals in wenig heissem Aether gelöst, krystallisirt es beim Erkalten oftmals in zollgrossen, prächtig ausgebildeten Prismen, die bei 92—93° unscharf schmelzen. Das Azid verliert im Vacuum ziemlich schnell an Gewicht und ist selbst an der Luft ziemlich flüchtig, sodass es nicht von constantem Gewicht zu erhalten ist. Wegen dieser Flüchtigkeit boten die Analysen einige Schwierigkeiten ³³⁾.

0,1221 g gaben 71,2 ccm Stickstoff bei 10° und 710 mm Druck.

0,3073 g „ 0,1593 CO₂, entsprechend 0,0434 C und 0,0673 H₂O,
entsprechend 0,00748 H.

	Berechnet für CON ₃ H ₂	Gefunden
C	13,95	14,13
H	2,33	2,43
N	65,1	65,2

Das Carbaminsäureazid ist ziemlich löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Es besitzt saure Reaction und verbindet sich nicht mit Säuren. Beim Kochen der wässrigen Lösung (es genügt auch schon Erhitzen auf circa 70°) macht sich der betäubende Geruch der Stickwasserstoffsäure bemerkbar. Noch stärker tritt derselbe beim Kochen mit Natronlauge und nachherigen Ansäuern auf. Ammoniakalische Silberlösung bringt einen starken Niederschlag hervor. Auch Sublimat verursacht eine weisse Fällung. Versuche, das Azid zu benzoyliren, hatten keinen Erfolg. Ein Reductionsversuch mit Natriumamalgame und Essigsäure unter starker Abkühlung gab keinen Körper, welcher ammoniakalische Silberlösung reducirte; ebenso wenig entstand ein solcher durch Einwirkung von Natrium auf die gut gekühlte alkoholische Lösung des Amids. Brom bleibt in der Kälte ohne Einwirkung.

Versetzt man eine Lösung des Azids mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung, so tritt schon in der Kälte lebhaft Gasentwicklung ein. Der entweichende Stickstoff wurde über Kali-

³³⁾ Bei einer Analyse explodirte das Verbrennungsrohr sehr heftig, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Stickstoffkupfer.

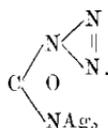
lauge aufgefangen und gemessen; das Volumen entsprach der Hälfte des im Azid enthaltenen Stickstoffs.

0,1288 g gaben 37⁷ccm Stickstoff bei 11,5⁰ und 718 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	CONH ₂ N ₃	
2N	32,56	32,32

Hydrazodicarbonamid wurde bei der Reaction nicht abgeschieden; auch bei den eben erwähnten Reductionsversuchen mittelst Natrium war dies nicht der Fall.

Carbaminsäureazidsilber,



Eine Lösung des Azids wird mit zwei Molekülen einer einprocentigen Silberlösung versetzt und Natriumacetat hinzugefügt. Es fällt sofort das Silbersalz in weissen, schweren Flocken aus, welche in Wasser unlöslich sind, löslich in verdünnter Salpetersäure, Ammoniak und etwas in salpetersaurem Ammonium. Concentrirte Salpetersäure zerlegt das Salz in Stickstoffsilber, Kohlensäure und Ammoniak. Es ist ein recht explosiver Körper, jedoch nicht in dem Maasse wie Stickstoffsilber. Beim Erhitzen einer Spur auf dem Platinblech verknallt es mit der für Stickstoffsilber charakteristischen bläulichen Flamme. Schon beim vorsichtigem Reiben im Mörser explodirt es heftig. Zur Analyse wurde deswegen eine mit Alkohol und Aether gewaschene Portion des Salzes noch feucht in einen glasierten Rose'schen Tiegel gebracht, der vorher gewogen war, im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, zweimal mit Schwefelammonium verdampft und kräftig geglüht (zuletzt im Wasserstoffstrom).

0,4970 g gaben 0,3597 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	CON ₃ NAg ₂	
	72,00	72,37

Darstellung des Carbaminsäureazids aus Hydrazodicarbonamid.

Wie schon erwähnt, kann man das Azid auch aus Hydrazodicarbonamid darstellen.

2,36 g (zwei Moleküle) Hydrazodicarbonamid wurden in ca. 50 g Wasser suspendirt und mit 2,8 g (zwei Moleküle) NaNO_2 versetzt. In die Flüssigkeit wird bei $40-50^\circ$ unter kräftigem Umrühren verdünnte Salzsäure eingetropf. Unter Gasentwicklung geht das Hydrazodicarbonamid allmählich mit schwach gelber Farbe in Lösung. Die entweichenden Gase lassen mittelst Barytwasser Kohlensäure erkennen, die mit salpetriger Säure vermischt ist. Die erkaltete Flüssigkeit wird öfters mit Aether ausgeschüttelt; der farblose ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten etwas mehr als 1 g eines in grossen Prismen krystallisirenden Körpers, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei $92-93^\circ$ schmilzt und durch die Analyse und seine chemischen und physikalischen Eigenschaften sich als vollkommen identisch mit dem aus Semicarbazid erhaltenen Carbaminsäureazid erweist.

0,1142 g gaben 65,4 ccm Stickstoff bei 9° und 715 mm Druck.

0,2098 g „ 0,1070 CO_2 , entsprechend 0,02918 C und 0,0526 H_2O ,
entsprechend 0,00585 H.

	Berechnet für	Gefunden
	CONH_2N_3	
C	13,95	13,94
H	2,33	2,31
N	65,10	64,71

Zur Controlle wurde auch das Silbersalz analysirt.

0,5342 g gaben 0,3863 Ag.

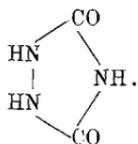
	Berechnet für	Gefunden
	CON_2NAg_2	
Ag	72,00	72,31

Es gelang nicht, aus Hydrazodicarbonamid durch Einwirkung von salpetriger Säure unter anderen Bedingungen ein anderes Reactionsproduct als Carbaminsäureazid zu erhalten. Gasförmige salpetrige Säure greift bei 0° das Hydrazodicarbonamid

fast gar nicht an, bei vorsichtigem Erwärmen verläuft die Reaction ebenso wie oben.

Verhalten von Hydrazodicarbonamid beim Erhitzen.

Hydrazodicarbonimid (Urazol),



Leitet man über Hydrazodicarbonamid, das im Oelbade erhitzt wird, einen trocknen Chlorwasserstoffstrom, so tritt schon bei ca. 160° Reaction ein. Ammoniak und Wasser entweichen langsam. Die zusammengesinterte Masse war mit Ausnahme des unveränderten Amids in Wasser äusserst löslich und gab alle Reactionen des weiter unten beschriebenen Imids. Wegen der ungünstigen Lösungsverhältnisse war es jedoch nicht möglich, aus dem Gemisch einen von Chlorammonium freien Körper zu isoliren. Es hat den Anschein, als ob ein chlorhaltiger Körper entstanden sei. Leichter gelang die Isolirung einer reinen Verbindung, als das Hydrazodicarbonamid ohne Ueberleiten von Salzsäure erhitzt wurde. Die Reaction tritt dann jedoch erst bei höherer Temperatur ein und verläuft bedeutend langsamer. Bei 180° beginnt langsam Ammoniak zu entweichen; bei 200° wird die Entwicklung lebhafter

30 g Hydrazodicarbonamid wurden 5 Stunden im Oelbade auf 200° erhitzt. Nach dieser Zeit war der Körper zu einer zähen, halb flüssigen Masse zusammengesintert, die beim Erkalten zu einem festen, harten Kuchen erstarrte. Derselbe wurde mit wenig Wasser ausgekocht und vom unveränderten Amid abfiltrirt. Nach der Reinigung des grau gefärbten Filtrates durch Thierkohle wurde ziemlich weit eingedampft. Beim Erkalten schied sich eine blättrig-krystallinische Masse ab, die auch durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Wasser nur langsam auf den constanten Schmelzpunkt 244—245° gebracht werden konnte. Auch Ausfällen der weit eingedampften Flüssigkeit

mittelst Alkohol, wobei der bei 244° schmelzende Körper in Lösung bleibt, führt nur langsam zum Ziele.

Die Analyse zeigte, dass der gebildete Körper *Hydrazodicarbonimid* war.

0,2292 g gaben 85,0 cem Stickstoff bei 14° und 721 mm Druck.

0,3184 g „ 0,2780 CO₂, entsprechend 0,0758 C und 0,0900 H₂O,
entsprechend 0,0100 H.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂ O ₂ N ₃ H ₃	
C	23,76	23,81
H	2,98	3,14
N	41,58	41,39

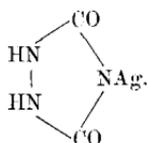
Hydrazodicarbonimid krystallisirt in schuppenförmigen, matten Tafeln und Blättchen, die sich in Wasser sehr leicht lösen, ziemlich schwer in Alkohol und äusserst schwer in Aether. Es zeigt saure Reaction. Mit Silbernitrat oder mit Quecksilbersalzen giebt es eine weisse Fällung, mit Kupferacetat einen grünen, voluminösen Niederschlag³⁴⁾.

Ammoniakalisch-alkalische Silberlösung wird schon in der Kälte stark reducirt. Starke Salpetersäure bewirkt, offenbar durch Bildung des Azodicarbonimids, eine schöne, rothe Färbung, die von Aether aufgenommen wird, jedoch bald verschwindet. Dieselbe Farbenerscheinung rufen andere Oxydationsmittel hervor, so Mangansuperoxyd in saurer Lösung, Bleisuperoxyd, unterchlorige Säure, Bromwasser, salpetrige Säure. Natriumsuperoxyd in kalter, schwefelsaurer Lösung versagte. Eisenchlorid giebt eine rothbraune Färbung, die jedoch nicht von Aether gelöst wird und beim Ansäuern verschwindet. Es wurde auf verschiedene Weise, doch resultatlos versucht, den Azokörper zu isoliren. Er scheint eine ziemlich starke, doch sehr unbeständige und schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige Säure zu sein. Die

³⁴⁾ Pellizzari, welcher gleichzeitig das Verhalten des Hydrazodicarbonimids beim Erhitzen untersuchte, hat eine grössere Zahl von Salzen des Imids dargestellt.

rothe, ätherische, stechend riechende Lösung des Körpers hinterlässt beim Verdunsten des Aethers an der Luft fast keinen Rückstand. Beim Schütteln des Aethers mit Sodalösung geht die rothe Farbe in letztere über und ist jetzt etwas beständiger, verschwindet jedoch auch bei vorsichtigem Ansäuern ganz. Mit Silbernitratlösung entsteht ein roth gefärbtes Silbersalz.

Hydrazodicarbonimidsilber,



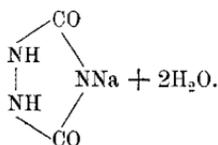
Eine wässrige Lösung von einem Molekül Imid wird mit einem Molekül Silberlösung versetzt. Das Silbersalz fällt sofort als sehr voluminöser, weisser Niederschlag aus, der in Wasser nicht unerheblich löslich ist. In dem mit Alkohol und Aether gewaschenen Salz wurde eine Silberbestimmung gemacht.

0,4225 g gaben 0,2063 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{AgH}_2$	
Ag	49,08	48,83

Das Salz ist leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure; mit letzterer tritt wiederum die charakteristische Rothfärbung auf. In feuchtem Zustande färbt es sich im Lichte schwach röthlich, trocken ist es vollkommen luft- und lichtbeständig.

Wird das Silbersalz mit absolutem Alkohol übergossen und mit Jodäthyl versetzt, so wird schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen Jodsilber gebildet. Das mit Thierkohle gereinigte Filtrat liess jedoch nur zurückgebildetes Hydrazodicarbonimid auskrystallisiren. Benzoylchlorid in Benzollösung wirkt auf das Salz auch beim Kochen nur langsam ein. Der mit Alkohol ausgekochte Rückstand gab auch in diesem Falle nur gewöhnliches Imid.

Hydrazodicarbonimidnatrium,

Ein Molekül des Imids wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von etwas weniger als einem Molekül Natrium in absolutem Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Salz in weissen, sich leicht etwas röthlich färbenden Flocken ab. Die Fällung wird jedoch erst auf Zusatz von Aether vollständig. Das abgesaugte Salz zog an der Luft begierig Feuchtigkeit an und wurde deswegen aus sehr wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Aus der erkalteten Lösung scheidet es sich in harten, kleinen Tafeln ab. Die Analyse ergab einen Gehalt von zwei Molekülen Wasser.

0,1554 g gaben 0,0692 Na_2SO_4 , entsprechend 0,02287 Na.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$	
Na	14,43

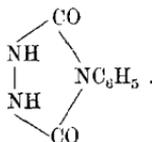
Das Natriumsalz löst sich leicht in Wasser mit alkalischer Reaction, schwer in Alkohol. Die wässrige Lösung zersetzt sich auch beim Kochen nicht.

Es wurde schon oben erwähnt, dass sich bei der Darstellung des Imids aus dem Hydrazodicarbonamid noch ein zweiter Körper bildet und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge. Wegen der Schwierigkeit seiner Trennung vom Imid und seiner wenig angenehmen physikalischen Eigenschaften gelang es nicht, denselben in einer zur Untersuchung ausreichenden Menge rein zu erhalten. Fällt man die stark eingedampften Mutterlaugen von der Darstellung des Imids mit absolutem Alkohol, so bleibt die grösste Menge des Imids in Lösung, während der Hauptantheil des neuen Körpers als eine schmierige, ölige Masse ausfällt, die erst nach mehrtägigem Stehen einigermassen fest wird. Wiederholt man das Ausfällen mit Alkohol mit dem ausgeschiedenen Körper noch einigemal, so erhält man

endlich eine Verbindung, die mit Oxydationsmitteln keine Rothfärbung mehr giebt, ammoniakalische Silberlösung aber schon in der Kälte stark reducirt. An der Luft zieht sie äusserst begierig Wasser an und ist in wenigen Minuten vollkommen zerflossen. In absolutem Alkohol und Aether unlöslich, schwer in Methylalkohol. Mit Silber- und Kupfersalzen entstehen Fällungen. Das Silbersalz ist auch in kaltem Wasser ziemlich löslich. Die Menge des bisher erhaltenen Silbersalzes reichte nur zu einer Silberbestimmung.

0,1875 g gaben 0,9111 Ag = 48,60 pC.

Hydrazodicarbonphenylimid (Hydrazodicarbonanil),



Dieser Körper wurde in der Hoffnung dargestellt, er würde bei der Oxydation eine etwas beständigere Azoverbindung liefern, als die nicht phenylirte Verbindung.

Erhitzt man 11,8 g (ein Molekül) Hydrazodicarbonamid mit 13 g (ein Molekül) salzsaurem Anilin, innigst mit einander verrieben, vier Stunden auf 220°, so tritt eine Reaction ein. Beim Ausziehen mit Wasser bleiben circa 10 g eines aus Nitrobenzol in schönen weissen, seideglänzenden Nadeln krystallisirenden Körpers zurück, der bei 236° schmilzt. Die Analyse und Eigenschaften erwiesen denselben als Diphenylharnstoff.

0,3382 g gaben 41,8 cem Stickstoff bei 11,5° und 712 mm Druck.

0,2200 g „ 0,5924 CO₂, entsprechend 0,1616 C und 0,1190 H₂O, entsprechend 0,0132 H.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ N ₂ OH _{1,2}	
C	73,59	73,41
H	5,66	6,00
N	13,21	13,78

Aus den wässrigen Auszügen fällt beim Eindampfen ein in harten Prismen krystallisirender Körper aus, dessen Schmelz-

punkt bei 203° (unscharf) constant wird. Er erwies sich als das gesuchte Phenylimid. Ausbeute circa 4 g.

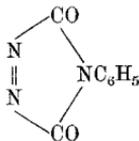
Etwas befriedigender wird die Ausbeute, wenn ein Ueberschuss von etwa einem halben Molekül Hydrazo-amid angewandt wird. Freies Anilin dagegen reagirt mit dem Amid bei 180° so gut wie nicht, bei 200° im Rohre wird fast nur Diphenylharnstoff erhalten.

Die Analyse des Imids ergab folgende Zahlen:

0,1369 g gaben 41,4 ccm Stickstoff bei 18° und 713 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8N_3O_3H_7$	
N	23,73	23,86

Das Phenylimid ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, sehr schwer in Aether, leicht in Alkohol; mit ammoniakalischer Silberlösung giebt es ein schwach gelblich gefärbtes Silbersalz. Bei Ueberschuss von Ammoniak wird nach Zusatz von einem Tropfen Natronlauge schon in der Kälte Silber ausgeschieden. Die meisten Oxydationsmittel färben die Verbindung prachtvoll tiefroth. Der dabei gebildete rothe Körper löst sich nur schwierig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Am besten gelang die Oxydation durch Behandeln des in verdünnter Schwefelsäure gelösten Phenylimids mit dem doppelten der theoretischen Menge Bleisuperoxyd unter guter Eiskühlung. Die unter schwacher Gasentwicklung dunkelroth gewordene Flüssigkeit wurde schleunigst ausgeäthert und der Aether im Vacuum verdunstet. Es blieb ein dunkelrother, fester, doch nicht krystallisirter Körper zurück von stechendem, an Chinon erinnerndem Geruch. An der Luft schien die Verbindung ganz beständig zu sein, durch Wasser wird sie in der Kälte nicht gelöst, beim Erwärmen bald vollkommen entfärbt. Den Körper krystallisirt zu erhalten, ist nicht gelungen, doch dürfte er wohl zweifellos das *Azodicarbonphenylimid*



sein.