

454 Curtius u. Heidenreich: D. Hydrazide etc. d. Kohlens.

220° unter Zersetzung schmelzen. Es besitzt neutrale Reaction, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien. In conc. Natronlauge oder Mineralsäure löst es sich auf und scheidet sich unverändert wieder aus.

Es ist auffallend, dass Fumarhydrazid, Benzalfumarylhydrazin, Acetonfumarylhydrazin und Fumaräthylurethan sämmtlich gegen 220° unter Zersetzung schmelzen.¹⁾ Es hinterbleibt im Schmelzröhrchen ein Gerüst von Kohle.

Kiel, im Juli 1893.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

XI. Abhandlung.

36. Die Hydrazide und Azide der Kohlensäure;

von

Th. Curtius und K. Heidenreich.

Die Darstellung der Hydrazide der Kohlensäure konnte principiell nichts Neues bieten, da die Säurehydrazide sich mit Hydrazinhydrat aus den Amidn, Estern und Chloriden einer Säure ganz allgemein herstellen lassen.²⁾ Als Ausgangsmaterial verwandten wir Harnstoff, Urethan, Kohlensäureester, Chlorkohlensäureester, Phosgen und Schwefelkohlenstoff und untersuchten die Einwirkung dieser Verbindungen auf Hydrazinhydrat.

Das Diamid der Kohlensäure, der Harnstoff, gab mit Hydrazinhydrat behandelt das Carbaminsäurehydrazid,

$\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$, dessen Phenylderivate bereits von E. Fischer

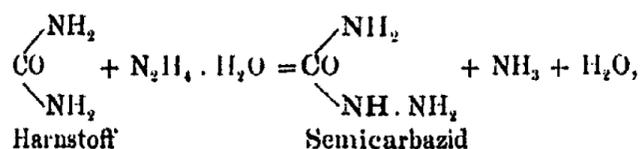
dargestellt und als Phenylsemicarbazid bezeichnet wurden.³⁾ Deshalb wird im Folgenden das Carbaminsäurehydrazid auch

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 52, 268.

²⁾ Dies. Journ. [2] 50, 276 ff.

³⁾ Ann. Chem. 190, 109.

Semicarbazid benannt werden. Hydrazinhydrat wirkt auf Harnstoff bei 100° im Rohr nach der Gleichung:



unter Bildung von Semicarbazid, Ammoniak und Wasser. Bemerkenswerth ist, dass im Harnstoff sich nur eine Amidogruppe leicht durch Hydrazin ersetzen lässt.

Semicarbazid vermag wie Harnstoff mit 1 Aeq. Säure Salze zu bilden, von denen das Chlorid und Nitrat zur Charakterisirung dargestellt wurden. Diese Salze sind gleichzeitig von Thiele auf einem andern Wege erhalten worden.¹⁾ Salze mit 2 Aeq. Säure konnten nicht dargestellt werden.

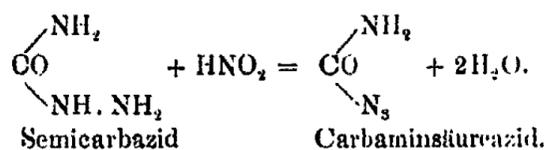
Als Säurehydrazid verbindet sich Semicarbazid mit 1 Mol.

Benzaldehyd zum Benzalsemicarbazid, $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$,

welches Thiele aus den Spaltungsprodukten des Amidoguanidins und aus Hydrazinsulfat und cyansaurem Kali erhalten hatte.²⁾

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Semicarbazid entsteht das Carbaminsäureazid, $\begin{array}{c} \text{N}_3 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$, nach folgender

Gleichung:



Die Vermuthung, dass dem so erhaltenen Körper eine

Constitution gemäss der Formel $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{N} : \text{NOH} \end{array}$ zukäme³⁾,

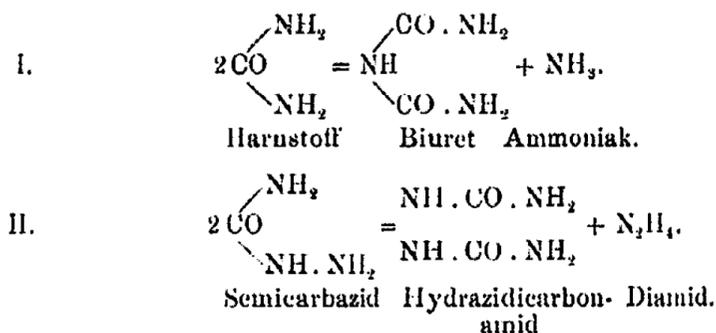
hat sich bei weiteren Versuchen nicht bestätigt.

¹⁾ Ber 27, 32.

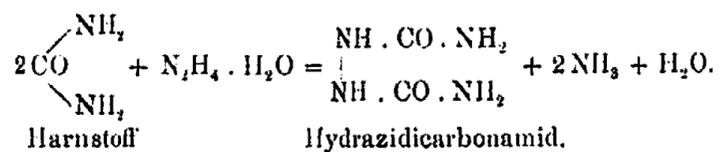
²⁾ Ann. Chem. 270, 44.

³⁾ Ber. 27, 56.

Ausser Semicarbazid bildet sich aus Harnstoff und Hydrazinhydrat auch das schon bekannte¹⁾ Hydrazidcarbonamid $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, welches bei der Darstellung des Semicarbazids $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ stets in kleinen Mengen auftritt. Hydrazidcarbonamid verhält sich zum Semicarbazid, wie Biuret zum Harnstoff, und entsteht aus ersterem in ganz analoger Weise durch Erhitzen von Semicarbazid unter Abspaltung von Hydrazin. Die beiden Vorgänge werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt.



Die letztere Reaction tritt jedoch bedeutend leichter ein, als die erstere; denn, während Harnstoff nur durch längeres Erhitzen auf 150° — 160° in Biuret übergeführt werden kann, zersetzt sich Semicarbazid schon beim Aufbewahren allmählich in Hydrazidcarbonamid und N_2H_4 . Das abgespaltene Diamid zerfällt, wie bei allen derartigen Reactionen, in Ammoniak und Stickstoff.²⁾ Aus dem Harnstoff erhält man unmittelbar und glatt Hydrazidcarbonamid durch Erhitzen zweier Moleküle mit einem Molekül Hydrazinhydrat auf 130° . Dabei verläuft die Einwirkung wie folgt:



Dieses Hydrazidcarbonamid ist identisch mit dem von Thiele aus dem Amidoguanidin erhaltenen Körper³⁾; zur

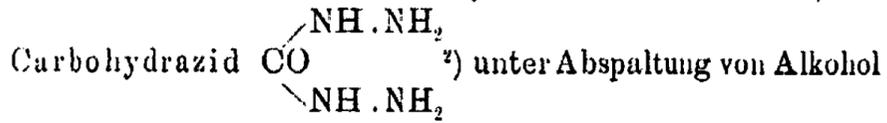
¹⁾ Ann. Chem. 270, 44. Ber. 26, 405.

²⁾ Ber. 26, 404.

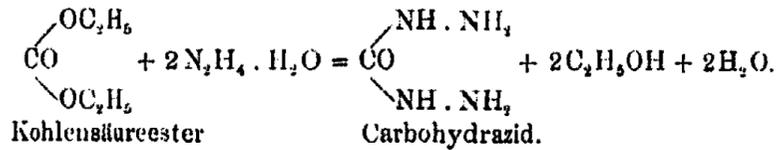
³⁾ A. a. O.

Controlle wurde es nach der von ihm angegebenen Methode oxydirt¹⁾, wobei das Azodicarbonamid mit seinen bekannten Eigenschaften entstand.

Ferner wurde Kohlensäureester mit Hydrazinhydrat behandelt; dabei entstand das Dihydrazid der Kohlensäure, das

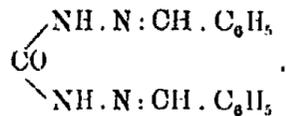


und Wasser nach folgender Gleichung:

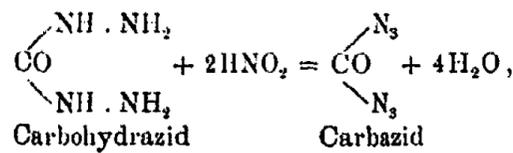


In dem Kohlensäureester lassen sich, wie dies für andere zweibasische Säureester bereits bekannt ist³⁾, nur beide Oxäthylgruppen gleichzeitig durch den Hydrazinrest ersetzen.

Das so entstandene Carbohydrazid ist stärker basisch als das Carbaminsäurehydrazid und vermag Salze mit ein und zwei Molekülen Säure zu bilden; ferner verbindet es sich, da es zwei Hydrazingruppen enthält, auch mit 2 Mol. Benzaldehyd zum Dibenzalcarbohydrazid:



Interessant ist das Verhalten seines Bichlorhydrates gegen salpetrige Säure. Letztere verwandelt nämlich beide Hydrazinreste in Azidgruppen, so dass im Sinne der Gleichung:

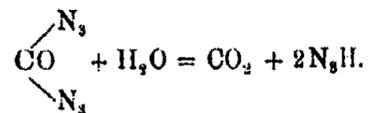


¹⁾ Ann. Chem. 271, 127.

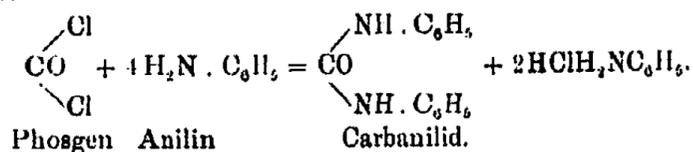
²⁾ Der Name „Carbazid“ bleibt für den Körper $\begin{matrix} \text{N}_3 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{N}_3 \end{matrix}$ zu reserviren.

³⁾ Dies. Journ. [2] 50, 276; 51, 187.

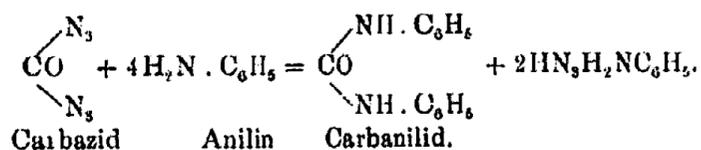
das Carbazid entsteht. Das Carbazid, CON_3 ist als das „Stickstoffkohlenoxyd“ zu bezeichnen, das in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften, gemäss der Analogie zwischen Stickstoffwasserstoff und Chlorwasserstoff, dem Chlorkohlenoxyd, COCl_2 , entspricht. Wie das letztere mit Wasser in Kohlensäure und Salzsäure zerfällt, so bildet sich aus Carbazid Kohlensäure und Stickwasserstoffsäure.



Auch mit Aminen kann es in ähnlicher Weise wie Phosgen reagiren: Phosgen und Anilin bilden Carbanilid und salzsaures Anilin:

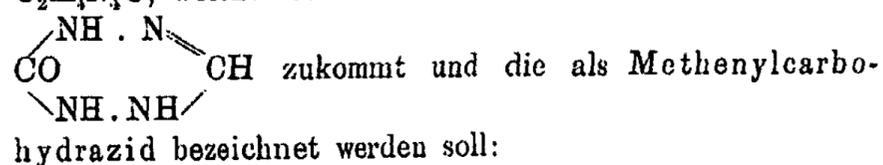


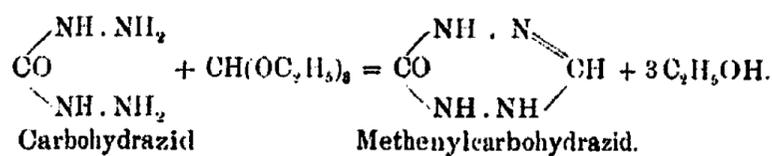
Aus Carbazid und Anilin entstehen Carbanilid und stickstoffwasserstoffsäures Anilin:



Diese Analogien lieferten zugleich den vollgültigen Beweis für die Constitution des Carbazids, dessen höchst explosive Eigenschaften eine directe Analyse unmöglich machen.

Aus Carbohydrazid wurde weiter eine Acetylverbindung erhalten, der nach ihren Eigenschaften die Constitution eines Diacetylderivates zugeschrieben werden muss. Auch mit Säureestern geht Carbohydrazid Verbindungen ein. So entsteht aus Orthoameisensäureester und Carbohydrazid eine Verbindung, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$, welcher sehr wahrscheinlich die Constitutionsformel:

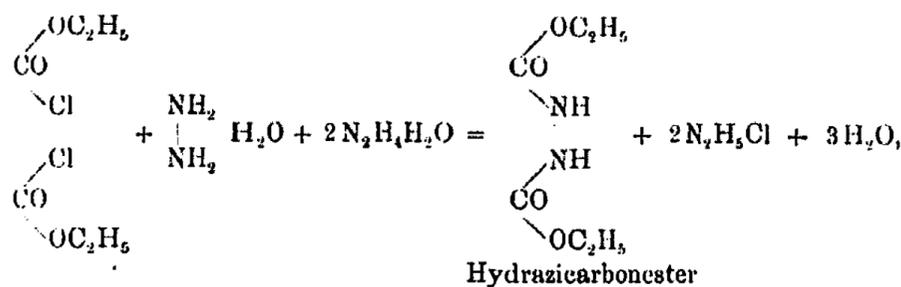




Diese Verbindung besitzt keine basischen Eigenschaften mehr, sondern vermag im Gegentheil mit Metallen Salze zu bilden, von denen das Silbersalz analysirt wurde.

Nachdem so die Amide und Ester der Kohlensäure untersucht waren, konnte man aus dem Urethan, welches Amid und Ester zugleich ist, nicht mehr die Bildung neuer Körper erwarten. Diese Vermuthung bestätigte sich, denn es bildeten sich durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Urethan je nach den Reactionsbedingungen vorwiegend Hydrazidcarbonamid, Semicarbazid und Carbohydrazid; die Ausbeuten waren aber in allen Fällen sehr schlecht, da die Gemische der gleichzeitig entstehenden Körper sehr schwierig zu trennen sind.

An dritter Stelle wurden die Chloride der Kohlensäure mit Hydrazinhydrat in Reaction gebracht. Es konnte jedoch ein neuer Körper nur aus Chlorkohlensäureester erhalten werden. Derselbe reagirt mit Hydrazinhydrat, wie es scheint, nur so, dass 2 Mol. des Esters auf 1 Mol. Hydrazin im Sinne der Gleichung:

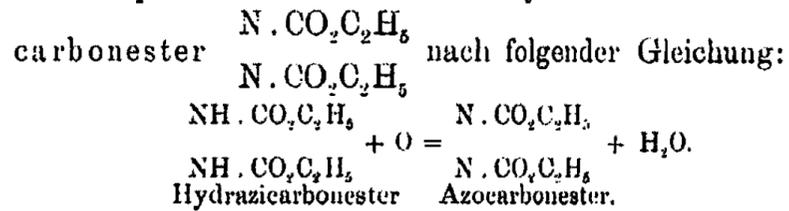


einwirken. Der entstandene Körper ist als Hydrazicarbonester zu bezeichnen.¹⁾ Er erwies sich als wenig reactionsfähig, denn weder Salze, Amide oder Hydrazide, noch die Säure selbst konnten aus demselben dargestellt werden.

Dagegen gelang es, ihn zu der entsprechenden Azoverbindung zu oxydiren.

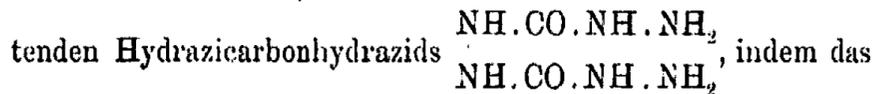
¹⁾ Dies. Journ. [2] 44, 96-101.

Starke Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Stickoxyde und conc. Salpetersäure verwandeln den Hydrazicarbonester in Azocarbonester

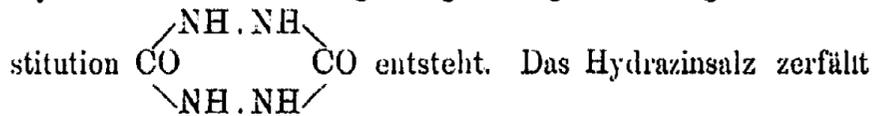


Azocarbonester ist im Gegensatz zum Hydrazicarbonester nur wenig beständig und sehr reactionsfähig: Ammoniak verwandelt ihn sofort in Azocarbonamid, conc. Alkalien bilden Salze der Azocarbonensäure.

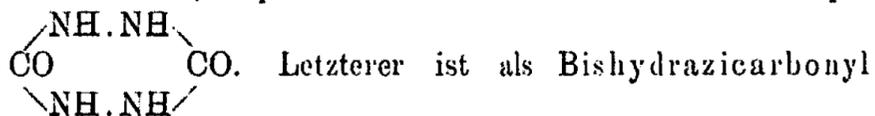
Aus Hydrazicarbonester lässt sich, wie oben erwähnt, nicht das normale Hydrazid erhalten; Hydrazinhydrat reagiert wohl mit dem Ester, bildet aber ein Isomeres des zu erwartenden Hydrazicarbonhydrazids



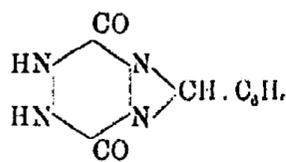
stitution $\begin{array}{c} \text{NH. NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \quad \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH. NH} \end{array}$ entsteht. Das Hydrazinsalz zerfällt



in wässriger Lösung durch Benzaldehyd oder Salzsäure sofort in Benzalazin, resp. Diammoniumchlorid und den freien Körper



oder Diharnstoff zu bezeichnen. Bishydrazicarbonyl ist eine starke Säure, und zwar trotz seiner vier Imidogruppen eine nur einbasische Säure, wie Analoges auch von der ebenfalls vier Imidogruppen enthaltenden Harnsäure bekannt ist. Es wurden ausser dem oben erwähnten Hydrazinsalz noch das Ammoniumsalz, das Baryumsalz und das Silbersalz als wohlcharakterisirte Substanzen erhalten. Bishydrazicarbonyl verbindet sich, wenn auch schwieriger, noch mit 1 Mol. Benzaldehyd zu einem Körper von wahrscheinlich folgender Constitution:



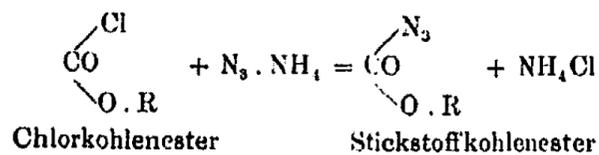
welcher sich in Folge der noch vorhandenen beiden Imidogruppen wie eine schwache Säure verhält.

Da die Ester der Carbohydrazinsäure $\begin{matrix} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{matrix}$ aus

Chlorkohlenester und Hydrazinhydrat nicht erhalten werden konnten, haben wir, um wenigstens zu den entsprechenden

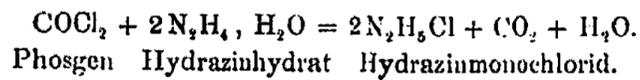
Stickstoffkohlenern, $\begin{matrix} \text{N}_3 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{O.R} \end{matrix}$, zu gelangen, auf Chlorkohlen-

ester Stickstoffammonium einwirken lassen. Während wir fanden, dass Chloressigester auf Stickstoffmetalle nicht einwirkt, haben wir aus Chlorkohlenester im Sinne der Gleichung:



leicht den Stickstoffkohlen säuremethylester darstellen können. Derselbe bildet eine wasserhelle Flüssigkeit, welche zwischen 101° und 103° unzersetzt siedet. Derselbe ist ebenso reactionsfähig wie der Chlorkohlenester.

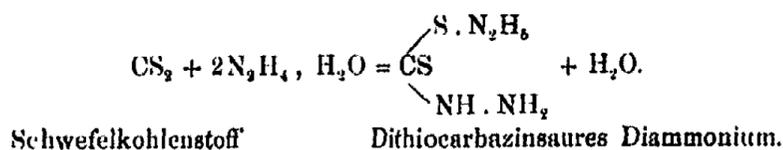
Weiter wurden noch einige Versuche mit Phosgen COCl_2 und Hydrazinhydrat gemacht; doch konnten aus demselben neben Hydrazinchlorhydrat nur Spuren der gesuchten Körper erhalten werden. Die Reaction verläuft unter Kohlensäureentwicklung der Hauptsache nach im Sinne folgender Gleichung:



Die Arbeiten mit den geschwefelten Derivaten der Kohlensäure lieferten weniger bemerkenswerthe Resultate. Schwefelkohlenstoff und Hydrazin vereinigen sich zur Dithiocarbazinsäure, $\begin{matrix} \text{SH} \\ \diagup \\ \text{CS} \\ \diagdown \\ \text{NH.NH}_2 \end{matrix}$, von der jedoch nur die Salze dargestellt

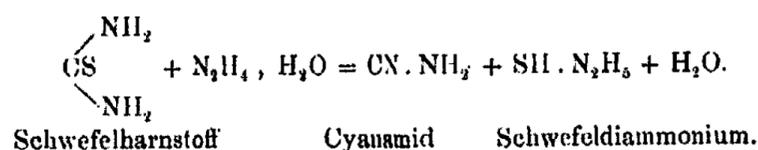
werden konnten, da sich die freie Säure sofort wieder in Hydrazin und Schwefelkohlenstoff zersetzt. Ihr Diammonium-

salz entsteht durch directes Zusammenbringen von Schwefelkohlenstoff und Hydrazinhydrat nach folgender Gleichung:



Dieses Diammoniumsalz bildet mit allen Schwermetallsalzen unlösliche Niederschläge.

Aus Schwefelharnstoff lässt sich durch Hydrazinhydrat nicht das Thiosemicarbazid erhalten, denn derselbe wird durch Hydrazinhydrat entschweifelt, indem zunächst Cyanamid und daraus wahrscheinlich das bereits von Pelizzari dargestellte Guanazol¹⁾ entsteht. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Weitere Verbindungen von geschweiften Kohlensäuren wurden noch nicht dargestellt. Wir haben noch einige Beobachtungen über das Hydrazidithiocarbonamid,



angestellt. Dieser Körper ist inzwischen schon von anderer Seite beobachtet worden.²⁾

In folgender Tabelle geben wir eine Uebersicht über die bisher dargestellten Hydrazinderivate der Kohlensäure und geschweiften Kohlensäure.

¹⁾ Gazz. chim. 1894. 491.

²⁾ Ber. 26, 2877.

Übersicht über die Hydrazide der Kohlensäure und geschwefelten Kohlensäure.

	Verhalten gegen Säuren oder Alkalien	Verhalten beim Kochen mit Säuren oder Alkalien	Verhalten gegen salpetrige Säure	Verhalten gegen Oxydationsmittel	Verbindungen mit Benzaldehyd
Die Hydrazide entstehen aus Hydrzinhidrat und Harnstoff	Carbaminsäure- hydrazid (Semicarbazid) $\begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$ Schmelzp. 96°	Base bildet mit 1 Mol. Säure Salze	Carbamin- säureazid $\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$ Schmelzp. 97°	zerstört	Benzalsemicarbazid $\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$ $\text{NH.N:CH.C}_6\text{H}_5$ Schmelzp. 214°
	Hydracarbonamid NH.CO.NH_2 NH.CO.NH_2 Schmelzp. 245°	neutral	ziemlich leicht gespalten	Azocarbonamid N.CO.NH_2 N.CO.NH_2 Schmelzp. 184°	—
und Kohlensäureester	Carbohydrazid $\begin{matrix} \text{NH.NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$ Schmelzp. 152°	starke Base, bildet mit 1 u. 2 Mol. Säure Salze	Carbazid $\begin{matrix} \text{N}_3 \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$ Schmelzp. ?	zerstört	Dibenzalcarbo- hydrazid $\begin{matrix} \text{NH.N:CH.C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$ $\text{NH.N:CH.C}_6\text{H}_5$ Schmelzp. 189°
	Carbolydranzinsäure- ester $\begin{matrix} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$ OCH_3 bisher nicht erhalten	?	?	Stickstoff- kohlen- methylester $\begin{matrix} \text{N}_3 \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$ OCH_3 Sdep. 101°-103°	?

Übersicht über die Hydrazide der Kohlensäure und geschwefelten Kohlensäure.
(Fortsetzung.)

Die Hydrazide entstehen aus Hydrazinhydrat							
und Schwefelkohlenstoff	und Chlorkohlensäureester	Verhalten gegen Säuren oder Alkalien	Verhalten beim Kochen mit Säuren oder Alkalien	Verhalten gegen salpetrige Säure	Verhalten gegen Oxidationsmittel	Verbindungen mit Benzaldehyd	
<p>Dithiocarbaminsäure</p> $\begin{array}{c} \text{S:} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SH} \quad \text{NH.NH}_2 \end{array}$	<p>Bishydrazidcarbonyl</p> $\begin{array}{c} \text{CO} \quad \text{NH.NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH.NH} \quad \text{CO} \\ \text{Schmelzp. } 270^\circ \end{array}$	<p>starke Säure: bildet mit Alkalien Salze</p>	<p>sehr schwierig gespalten</p>	<p>zerstört</p>	<p>zerstört</p>	<p>Benzalbishydrazid-carbonyl</p> $\begin{array}{c} \text{HN} \quad \text{HN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HN} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \quad \text{CH}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>Schmelzp. 253°</p>	
	<p>Hydrazidcarbonester</p> $\text{NH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ <p>Schmelzp. 130°</p>	<p>neutral</p>	<p>schwierig gespalten</p>	<p>—</p>	<p>Azocarbonester</p> $\text{N.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ <p>flüssig</p>	<p>—</p>	