

lich aus den Hydraten B und C besteht, und dass in Folge der verschiedenen Constitutionen der Lösungen in diesen beiden Reihen die Löslichkeit irgend einer Substanz in denselben sich mit verschiedener Schnelligkeit durch die beiden Reihen hindurch ändern muss; mit andern Worten, dass sich bei B ein Krümmungswechsel oder Knick vorfinden muss. Solche Knicke sind, wie sich schon im Voraus sagen lässt, in der Regel sehr viel weniger markirt als diejenigen, welche durch eine Veränderung in der Natur der krystallisirenden Substanz hervorgerufen werden. Wenn sich z. B. die Krystallisation von Wasser in diejenige eines Salzes oder Hydrats verwandelt, so beginnen die Temperaturen, statt weiter zu fallen, plötzlich zu steigen, und Niemand kann (in der Regel) ein solcher Knick entgehen; die Knicke dagegen, welche von Veränderungen in der Lösung herrühren und dieselben anzeigen, sind keineswegs immer ins Auge fallend und erfordern eine sorgfältige Untersuchung; dennoch scheint es mir heutzutage nicht mehr statthaft zu sein, ihre Existenz zu leugnen, besonders ohne irgend welchen experimentellen Beweis dagegen vorzubringen. Nicht nur in den Gefrierpunktscurven sind diese Knicke erkannt worden, sondern in den Curven, welche jede bis jetzt erforschte Eigenschaft darstellen. Alle diese Eigenschaften zeigen, obwohl sie in den Linien, durch welche sie sich darstellen lassen, allgemeine Unterschiede aufweisen, übereinstimmend die Knicke bei denselben Concentrationen. Diese Concentrationen entsprechen ferner wohldefinierten Molecularverhältnissen zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper (sobald nur die Verhältnisse genügend klein sind, um Schlussfolgerungen aus diesem Punkt ziehen zu können), und in nicht weniger als sechs Fällen haben diese Knicke dazu geführt, bisher unbekanntes Hydrate zu isoliren.

6. Johannes Thiele und Otto Stange: Ueber Semicarbazid.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingeg. am 30. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bei früherer Gelegenheit wurde erwähnt ¹⁾, dass sowohl aus dem Amidoguanidin unter Abspaltung von Ammoniak als auch aus dem Hydrazinsulfat durch Kaliumcyanat das Semicarbazid, $\text{NH}_2\text{CONH-NH}_2$ sich bilde. Dasselbe wurde aber nicht als solches, sondern in Form der sehr schwerlöslichen Benzaldehydverbindung isolirt. Wir

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 34, 45.

haben die Darstellung dieses Körpers seitdem verbessert und zwar sind wir, da Hydrazinsulfat jetzt käuflich ist, von diesem ausgegangen.

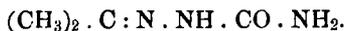
Darstellung von Benzalsemicarbazid,



13 g Hydrazinsulfat werden in 100 ccm Wasser gelöst, mit 5.5 g trockener Soda neutralisirt, nach dem Erkalten mit einem sehr geringen Ueberschuss von Kaliumcyanat (8.8 g) versetzt und über Nacht stehen gelassen. Es scheidet sich eine sehr geringe Menge Hydrazodicarbonamid, $\text{NH}_2\text{CONH} \cdot \text{NHCONH}_2$ ¹⁾ ab, die sich durch Ansäuern mit Schwefelsäure noch etwas vermehrt. Das saure Filtrat wird einige Zeit mit Benzaldehyd geschüttelt, der entstehende Niederschlag von Benzalsemicarbazid abgesaugt und durch Aether von beigemengten Spuren Benzalazin und überschüssigem Benzaldehyd befreit. Ausbeute nahezu die theoretische.

Wird das vorherige Neutralisiren des Hydrazinsulfats unterlassen, so erhält man, auch bei Anwendung von nur einem Mol. KCNO fast nur Hydrazodicarbonamid neben unverändertem Hydrazin.

Darstellung von Acetonsemicarbazid,



Wird die saure Flüssigkeit, von welcher das Hydrazodicarbonamid abfiltrirt ist, nicht mit Benzaldehyd versetzt, sondern vorsichtig alkalisch gemacht und mit Aceton geschüttelt, so scheidet sich nach kurzer Zeit die Acetonverbindung des Semicarbazids in weissen Nadelchen ab. Die Mutterlauge wird genau neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aceton ausgezogen, der den Rest der Acetonverbindung aufnimmt. Statt dessen kann man auch die Mutterlauge mit Benzaldehyd kochen und so unter Verdrängung des Acetons die Benzaldehydverbindung gewinnen. Acetonsemicarbazid ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, weniger in Alkohol, leicht löslich in Aceton und krystallisirt in schönen Nadeln vom Schmp. $186 - 187^\circ$ (Zers.).

Analyse: Ber. Procente: C 41.74, H 7.81, N 36.52.

Gef. » » 41.49, » 7.82, » 36.76.

Durch Mineralsäuren wird die Acetonverbindung sehr leicht gespalten.

Salzsaures Semicarbazid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNH}_2 \cdot \text{HCl}$.

Benzalsemicarbazid geht beim Behandeln mit starker Salzsäure leicht in Lösung, unter Abscheidung von Benzaldehyd. Sucht man diesen jedoch durch Abtreiben mit Wasserdampf zu entfernen, so wird der grösste Theil des gebildeten Semicarbazids in Kohlensäure,

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 45, 271. 127.

Ammoniak und Hydrazin gespalten. Leicht erhält man dagegen reines salzsaures Semicarbazid nach folgendem Verfahren.

20 g Benzaldehydverbindung werden mit 40 g rauchender Salzsäure vorsichtig auf dem Wasserbad erwärmt und mit soviel Wasser versetzt, dass eben alle feste Substanz von der Wärme gelöst ist. Zur Entfernung des ausgeschiedenen Benzaldehyds wird in der Wärme mehrfach mit Benzol ausgeschüttelt. Die wässrige Schicht scheidet beim Erkalten den grössten Theil des salzsauren Semicarbazids in kleinen Nadelchen ab, welche durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht in schönen Prismen vom Schmp. 173° (Zers.) erhalten werden. Die salzsaure Mutterlauge lässt durch Einleiten von Salzsäure noch eine weitere Menge Chlorhydrat fallen, doch ist es vortheilhafter, sie mit Wasser zu verdünnen und die ursprüngliche Benzalverbindung durch Benzaldehyd wieder auszufällen. Ausbeute unter Anrechnung des zurückgewonnenen Benzalsemicarbazids quantitativ.

Analyse: Ber. Procente: C 10.76, H 5.38, N 37.67, Cl 31.84.
Gef. » » 10.92, » 5.39, » 37.60, » 31.67.

Salzsaures Semicarbazid ist mit saurer Reaction sehr löslich in Wasser, weniger in starker Salzsäure, unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether. Durch anhaltendes Kochen mit Säuren oder Alkalien wird es zerlegt, seine alkalische Lösung zeigt starke Reductionswirkungen. Mit Kupferchlorid fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen ein Kupferdoppelsalz aus. Platinchlorid wird schon in saurer Lösung reducirt.

Durch anhaltendes Kochen der wässrigen Lösung wird es in geringem Maasse unter Bildung von Hydrazodicarbonamid und Hydrazin zersetzt. Ein Salz mit 2 Mol. Salzsäure haben wir nicht erhalten können.

Salpetersaures Semicarbazid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNH}_2 \cdot \text{NO}_3\text{H}$.

Zur Darstellung dieses Salzes ist die Acetonverbindung am meisten geeignet.

10 g Acetonsemicarbazid werden in 15 ccm Salpetersäure (1.4) unter Kühlung eingetragen, dann durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade völlig gelöst. Durch Aetherzusatz fällt das entstandene Nitrat als weisses Pulver nieder.

Salpetersaures Semicarbazid ist sehr löslich in Wasser, aus welchem es in schönen, wie es scheint wasserhaltigen, Prismen anschiesst. Aus absolutem Alkohol, in dem es schwerer löslich ist, wird es wasserfrei vom Schmp. 123° (Zers.) erhalten.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_5\text{N}_3\text{O} \cdot \text{NO}_3\text{H}$.
Procente: C 8.70, H 4.35, N 40.58.
Gef. » » 8.84, » 4.29, » 40.06.

In ähnlicher Weise lässt sich die Acetonverbindung auch in das Chlorhydrat und in ein Sulfat des Semicarbazids überführen.

Pikrinsaures Semicarbazid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ wird am besten durch Fällen des Chlorhydrates mit Natriumpikrat als ein nicht sehr schwer löslicher gelber Niederschlag erhalten, der aus Wasser in schönen Nadeln krystallisirt.

Schmelzpunkt nicht scharf, bei ca. 166° , da schon vorher deutliche Zersetzung eintritt. Das Salz verliert schon bei 130° Pikrinsäure.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_5\text{N}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$.

Procente: N 27.63.

Gef. » » 27.80.

Ausser den oben beschriebenen Verbindungen sind noch andere Derivate des Semicarbazids dargestellt worden. So z. B. die intensiv gelben Verbindungen mit Nitrobenzaldehyden ¹⁾, ein Pyrazolon durch Einwirkung von Acetessigester, Verbindungen, welche zu den Oxytriazolen gehören dürften, durch Einwirkung von Säureanhydriden und -chloriden. Natriumnitrit wandelt das Chlorhydrat in die Verbindung $\begin{matrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{matrix} > \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ um, die auch aus Hydrazodicarbonamid durch salpetrige Säure zu erhalten ist.

7. C. Paal und J. Weil: Ueber Isomerie in der Chinazolinreihe.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor ungefähr zwei Jahren berichtete der Eine von uns in Gemeinschaft mit A. Bodewig²⁾ über das Verhalten des aus *o*-Nitrobenzylanilin und Phenylcyanat entstehenden *o*-Nitrobenzylidiphenylharnstoffs bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Als Reductionsproduct erhielten wir neben Anilin das Zinndoppelsalz einer schwachen Base, für welche wir aus den Ergebnissen der Analyse die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ ableiteten und die wir uns nach folgender Gleichung entstanden dachten:

¹⁾ Auch die Verbindungen des Amidoguanidins mit Nitrobenzaldehyden, welche Hr. Bihan dargestellt hat, sind intensiv gelb bis roth gefärbt.

²⁾ Diese Berichte 24, 1157.