

erhitzt vorsichtig. Die Reaction findet unter Lichterscheinung statt, und kleine Phosphorkügelchen condensiren sich in der mit dem Abzug in Verbindung sich befindenden Glasröhre, wobei der Wasserstoffstrom selbstredend ein schwacher sein muss, um das Verflüchtigen des Phosphors zu vermeiden.

10. A. Rossel und L. Frank: Zersetzung von Natriumbioxyd durch Aluminium.

(Eingegangen am 11. Januar.)

Das Natriumbioxyd kann für viele Reactionen von bedeutendem Nutzen sein, es bildet dieser Körper ein vorzügliches Oxydationsmittel, das aber, wie schon Victor Meyer mitgetheilt hat, mit Vorsicht behandelt werden muss.

Wir benutzten das Natriumbioxyd in wässriger Lösung, um die Rückstände, die wir bei der Bildung des Phosphors aus den Phosphaten erhielten, zu oxydiren, wobei eine kräftige aber ungefährliche Reaction stattfindet.

Ganz anders gestaltet sich die Reaction, wenn man Aluminiumpulver mit Natriumbioxyd mengt. Lässt man die Mischung einige Zeit an der Luft stehen, so genügt die vom Natriumbioxyd angezogene Feuchtigkeit, um eine spontane Verbrennung zu verursachen, die ebenfalls durch einige Wassertropfen sofort unter Entwicklung einer sehr hohen Temperatur stattfindet. Die Mischung ist als eine höchst gefährliche zu bezeichnen, die mit der grössten Vorsicht behandelt werden muss.

11. Th. Curtius und K. Heidenreich: Hydrazide der Kohlensäure und der geschwefelten Kohlensäuren.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

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

Im Anschlusse an die Untersuchungen über die Hydrazide ein- und mehrbasischer Säuren, welche aus Estern, Amiden, Chloriden und Aziden der organischen Säuren durch Einwirkung von Hydrazinhydrat entstehen¹⁾, haben wir die Hydrazide der Kohlensäure dargestellt.

¹⁾ Es erscheinen demnächst 8 ausführliche Abhandlungen über Säurehydrazide.

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Kohlensäureamide oder Ester entstehen, je nach den Bedingungen, drei verschiedene Hydrazide; das Carbaminsäurehydrazid (Semicarbazid) $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, dessen Biuret, das schon bekannte ¹⁾ Hydrazidcarbonamid,



und das Carbohydrazid (Carbazid) $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$.

Carbaminsäurehydrazid (Semicarbazid) $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$.

Durch 3stündiges Erhitzen gleicher Moleküle Harnstoff und Hydrazinhydrat im Rohr auf 100° entsteht Semicarbazid. Nebenbei bilden sich kleine Mengen von Hydrazidcarbonamid, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol entfernt werden können.

Analyse: Ber. für $\text{CO} \cdot \text{N}_3 \cdot \text{H}_5$.

Procente: C 16.00, H 6.67, N 56.00,

Gef. » » 15.56, » 6.57, 6.77, » 55.85, 56.34.

Farblose Prismen vom Schmp. 96°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reducirt Fehling's Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Durch Schütteln mit Benzaldehyd in wässriger Lösung entsteht das schon von Thiele ²⁾ dargestellte Benzalsemicarbazid $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ vom Schmp. 214°.

Analyse: Ber. für $\text{CO} \cdot \text{N}_3 \cdot \text{H}_3 : \text{CHC}_6\text{H}_5$.

Procente: N 25.77

Gef. » » 25.71.

Semicarbazidnitrat $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NHNH}_2 \end{smallmatrix} \cdot \text{HNO}_3$

entsteht beim Abdampfen von Semicarbazid mit verdünnter Salpetersäure bei etwa 40°.

Glänzende Tafeln, welche unter Gasentwicklung gegen 125° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{H}_3 \cdot \text{HNO}_3$.

Procente: N 40.58

Gef. » » 40.63.

Semicarbazidnitrat lässt sich wie salpetersaures Anilin nach dem Griess'schen Verfahren diazotiren. Es entsteht Diazosemicarbazidnitrat $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ oder salpetersaures Carbaminsäurehydrazid

$\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{N}_3 \\ \text{NH}_2 \cdot \text{NO}_3 \text{H} \end{smallmatrix}$, eine sehr beständige Verbindung, welche beim

¹⁾ Thiele, Ann. d. Chem. 270, 45; ebenda 271, 127.

²⁾ Ann. d. Chem. 270, 6.

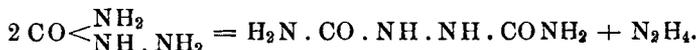
Eindampfen bei mässiger Temperatur in glänzenden farblosen Tafeln erhalten werden kann. Schmp. 75—76°. Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen von Stickstoffwasserstoff. Verpufft lebhaft beim Erhitzen.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3\text{N}_5\text{O}_4$.

Procente: N 46.98
Gef. » » 46.69.

Diazoemicarbazid giebt keine Azofarbstoffe. Die Eigenschaften der Verbindung lassen vermuthen, dass dieselbe eine dem Diazo-guanidinnitrat analoge Constitution besitzt und daher in der ersteren der beiden angegebenen Formeln ihren Ausdruck findet.

Hydrazidcarbonamid, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, entsteht aus Semicarbazid durch Erhitzen unter Hydrazinabspaltung, wie Biuret aus Harnstoff unter Ammoniakentwicklung hervorgeht:¹⁾



Das Hydrazinmolekül zerfällt wie bei allen derartigen Reactionen¹⁾ unter Stickstoff- und Ammoniakentwicklung.

Zweckmässig erhält man den Körper durch Erhitzen zweier Moleküle Harnstoff mit einem Molekül Hydrazinhydrat im Rohr während einiger Stunden auf 130—150°. Die Ausbeute ist fast die berechnete. Der Körper zeigt alle Eigenschaften der von Thiele²⁾ genauer untersuchten Substanz.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$.

Procente: N 47.46.
Gef. » » 47.60.

Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht Azodicarbonamid, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ²⁾.



entsteht durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Kohlensäureester im Rohr bei 100°.

Wie bei allen Estern zweibasischer Säuren werden auch hier beide Oxäthylgruppen durch den Hydrazinrest ersetzt.

Farblose Krystalle aus absolutem Alkohol vom Schmelzpunkt 152—153°. Reducirt wie alle primären Hydrazine.

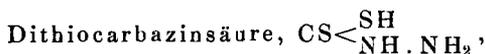
Analyse: Ber. für $\text{CN}_4\text{H}_6\text{O}$.

Procente: N 62.22.
Gef. » » 62.19.

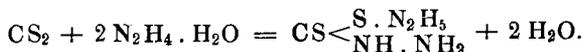
¹⁾ Diese Berichte 26, 405.

²⁾ Loc. cit.

Verbindet sich mit zwei Molekülen Benzaldehyd zu dem farblosen Benzalcarbohydrazid, $\text{CO} < \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, vom Schmelzpunkt 198°.



entsteht, in Form ihres Diammoniumsalzes, $\text{CS} < \begin{matrix} \text{S} \cdot \text{N}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$, glatt aus Schwefelkohlenstoff und Hydrazinhydrat in der Kälte:



Weisse Prismen, welche sich bei 124° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzen. In Wasser ziemlich leicht löslich. Die wässrige Lösung zerfällt langsam schon in der Kälte, schneller durch Erwärmen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

Analyse: Ber. für $\text{CN}_4\text{H}_8\text{S}_2$.

Procente: C 8.57, H 5.71, S 45.71, N 40.00.

Gef. » » 8.31, » 5.73, » 45.57, » 40.24.

Die Lösung des dithiocarbazinsäuren Diammoniums giebt mit allen Schwermetallsalzen unlösliche Niederschläge.



bildet ein hellgelbes, lichtbeständiges Pulver.

Analyse: Ber. für $\text{CN}_2\text{H}_3\text{S}_2\text{Ag}$.

Procente: Ag 50.23.

Gef. » » 49.91.

Das Bleisalz bildet ein citronengelbes, unlösliches Pulver. — Nach dem Fällen der dithiocarbazinsäuren Metallsalze kann aus dem Filtrat Hydrazin als Benzalazin gewonnen werden. Die freie Dithiocarbazinsäure darzustellen, ist bisher noch nicht gelungen.

Wir beabsichtigen, die Hydrazide der Kohlensäure und ihre geschwefelten Abkömmlinge mit Ausnahme des Hydrazidicarbonamids weiter zu untersuchen; das Semicarbazid selbstverständlich auch nur soweit, als unsere Untersuchungen mit denen von Prof. Thiele nicht collidiren.

Kiel, im December 1893.