

p-Brombenzazid und Brom¹⁾.

Brom wirkt auf das in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Azid langsam unter Stickstoffentwicklung ein, Bromwasserstoff entsteht nicht. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein farbloser, krystallinischer Rückstand von scharfem Geruch, welcher wahrscheinlich das Dibromcarbanil, $C_6H_4BrN:Br_2:CO$, darstellt. Die Verbindung wurde noch nicht näher untersucht.

Abgeschlossen, Kiel, Mai 1896.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

XVI. Abhandlung.

42. Ueber Phenylsemicarbazid, $\begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \\ \text{NHNH}_2 \end{matrix}$;

von

A. Burkhardt.²⁾

Das Phenylsemicarbazid, $\begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \\ \text{NHNH}_2 \end{matrix}$, ist zuerst von Cur-

tius und Hofman³⁾ dargestellt worden. Dieselben wiesen nach, dass die Einwirkungsprodukte von Säureaziden auf Säurehydrazide Acidyl-derivate dieses Körpers darstellen, aus welchen durch Abspaltung des Säurerestes die Base selbst hervorgeht. So bildet sich zum Beispiel aus Benzazid und

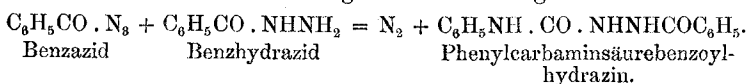
¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 52, 215.

²⁾ Vergl. Adolf Burkhardt: „Untersuchungen über Phenylsemicarbazid“. Inaug.-Dissert., Kiel 1897. Druck der Nord-Ostsee-Zeitung. Der richtige Name dieses Körpers ist: „Phenylsemicarbohydrazid“, und

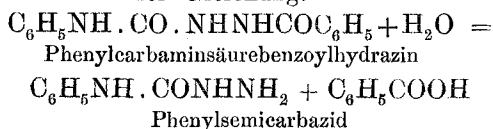
dem aus demselben hervorgehenden Azid, $\begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \\ \text{N}_3 \end{matrix}$, gebührt der Name: „Phenylsemicarbazid“.

³⁾ Dies. Journ. [2] 53, 513.

Benzhydrazid Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin. Die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung:



Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin zerfällt dann durch Hydrolyse im Sinne der Gleichung:



in Phenylsemicarbazid und Benzoësäure.

Aus den genannten Untersuchungen geht aber hervor, dass die Darstellung der Base auf den angegebenen Wegen eine sehr mühsame, kostspielige und wenig ergiebige ist. Curtius und Hofman haben daher das Phenylsemicarbazid selbst bisher nur einer unvollständigen Prüfung unterziehen, namentlich aber nicht feststellen können, ob das aus der Base

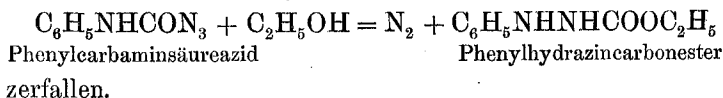
hervorgehende Azid $\begin{array}{c} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{N}_3 \end{array}$ ähnlicher Umlagerungen fähig

ist, wie die Azide gewöhnlicher Carbonsäuren.

Schon Curtius und Hofman haben auf die Wichtigkeit einer solchen eventuellen Umlagerung aufmerksam gemacht, indem sie sagen: „Leider konnte aus Mangel an Material die eventuelle sehr interessante Umlagerung dieses Säureazids durch Brom, Wasser oder Alkohol zunächst noch nicht eingehend untersucht werden. Durch Einwirkung von Alkohol z. B. konnte möglicherweise dieses Azid nach Analogie des Zerfalles der gewöhnlichen Säureazide $\text{R} \cdot \text{CON}_3$, unter Umlagerung in Stickstoff und den Ester der Phenylhydrazincarbonensäure



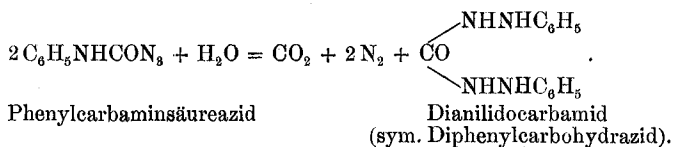
im Sinne der Gleichung:



Ob dieses wirklich der Fall ist, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Jedenfalls entwickelte auch dieses Azid beim Kochen mit Wasser leicht Kohlensäure. Aus der Lösung

schied sich ein in Wasser schwer löslicher, hoch schmelzender Körper ab, welcher vielleicht das erwartete Carbamidderivat

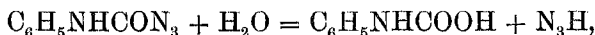
oder Carbohydrazidderivat $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH} \end{matrix} \rangle \text{CO}$ ist, das im Sinne folgender Gleichung sich bilden müsste:



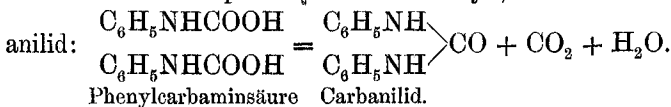
Dass eine derartige Reaction für die Chemie des Stickstoffs von der grössten Wichtigkeit wäre, liegt auf der Hand. In der That gäbe eine derartige Reaction die von Curtius so lange gesuchte Möglichkeit, zu Derivaten von Homologen des Diamids zu gelangen.“

Herr Geheimrath Curtius veranlasste mich daher im Juni 1895, die Hofman'schen Versuche wieder aufzunehmen, um zunächst festzustellen, ob Phenylcarbaminsäureazid in Phenylhydrazin übergeführt werden könne.

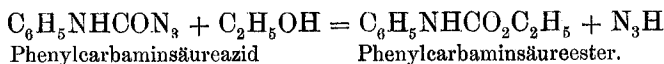
Als Resultat ergab sich kurz zusammengefasst: Phenylcarbaminsäureazid erleidet keine Umlagerung im Sinne der gewöhnlichen Säureazide RCON_3 . Greift Wasser den Körper an, so tritt normale Verseifung ein im Sinne der Gleichung:



indem Stickstoffwasserstoff und Phenylcarbaminsäure entstehen. Letztere zerfällt spontan in Kohlendioxyd, Wasser und Carbanilid:



Alkohol greift das Azid nur schwierig an. Es entsteht Phenylcarbaminsäureester und Stickstoffwasserstoff:



Niemals gelang es, bei diesen Reactionen Spuren des Phenylhydrazins als solchen oder in Gestalt der Derivate

Dianilidocarbamid $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH} \end{array} \rangle \text{CO}$ oder Phenylhydrazine
 bonester $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCO}_2\text{R}$ aufzufinden.

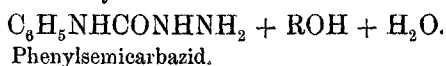
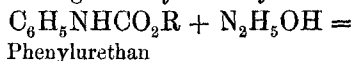
Zunächst handelte es sich darum, auf einem bequemen Wege zum Anfangsmaterial, zum Phenylsemicarbazid,



zu gelangen.

Drei Wege führten zum Ziele:

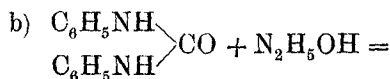
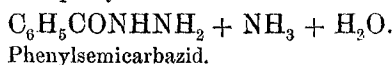
1. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenylurethan



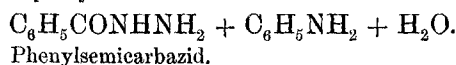
2. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf

a) Monophenylharnstoff,

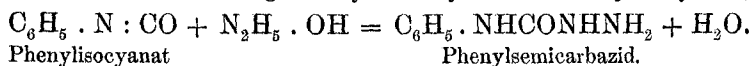
oder b) Diphenylharnstoff:



Diphenylharnstoff

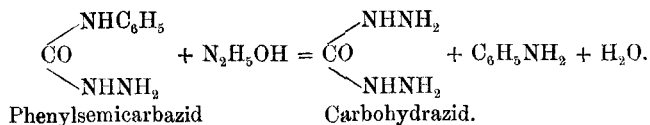


3. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenylisocyanat;

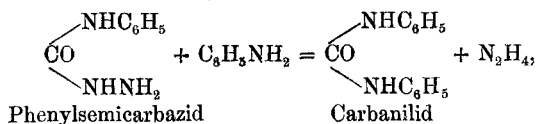


Am besten führt die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monophenylharnstoff 2 a zum Ziel. Man kann auf diesem Wege Phenylsemicarbazid bequem und in guter Ausbeute erhalten. Sämmtliche andere Reactionen verlaufen, wie aus dem Weiteren hervorgeht, je nach den Umständen, mehr oder weniger complicirt, und sind die Bedingungen nur schwierig festzustellen, um zu der gesuchten Base selbst zu gelangen.

Auf das zunächst entstandene Phenylsemicarbazid kann aber auch ein zweites Molekül Hydrazinhydrat einwirken; es entsteht Carbohydrazid, welches Curtius und Heidenreich aus Kohlensäureester und Hydrazinhydrat dargestellt haben¹⁾, indem Anilin abgespalten wird:



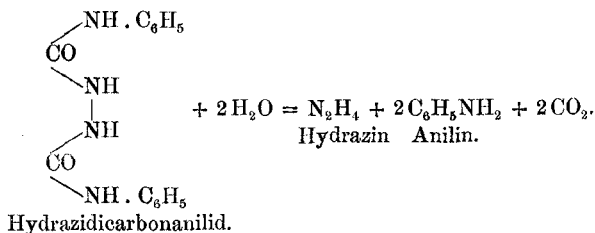
Merkwürdigerweise kommt aber unter Umständen umgekehrt auch das abgespaltene Anilin wieder zur Einwirkung; es entsteht Carbanilid, indem Anilin aus Phenylsemicarbazid im Sinne der Gleichung:



den Hydrazinrest fortzudrängen vermag. Und zwar werden bei höherer Temperatur oft ganz beträchtliche Mengen Carbanilid gebildet.

Ich habe das noch unbekannte Hydrazidicarbonanilid einer näheren Untersuchung unterworfen.

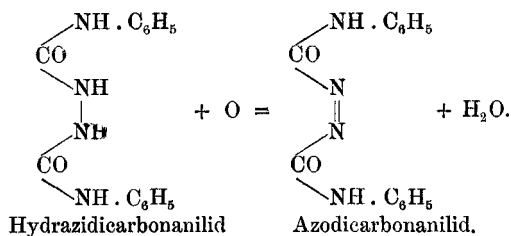
Der Körper erwies sich Kalilauge gegenüber äusserst beständig. Selbst bei langem Kochen war eine Anilinabspaltung nicht wahrnehmbar. Auch beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150° wurde er nicht angegriffen; erst bei 180° erfolgte die erwartete Spaltung in salzsaures Anilin, Hydrazin und Kohlensäure nach folgender Gleichung:



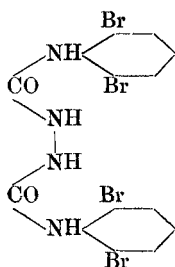
Dadurch ist die Constitution der Verbindung sichergestellt.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 52, 469.

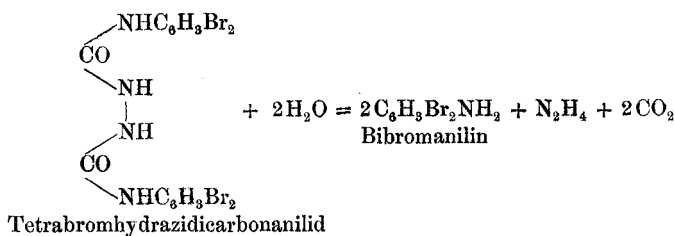
Es gelang nicht, nach Thiele's Methode die Hydraziverbindung durch Chromsäure zu Azodicarbonanilid zu oxydiren, wohl aber durch Salpetersäure.



In sehr starker Salpetersäure löst sich die Hydraziverbindung unter sehr geringer Gasentwicklung mit tiefrother Farbe auf; aus dieser Lösung fällt Wasser eine ziegelrothe Verbindung aus, welche ein Gemisch von p-Nitroanilin und der gesuchten Azoverbindung darstellt. Durch kochendes Benzol wird dem Gemisch das Nitroanilin entzogen. Azodicarbonanilid wird durch Zinn und Salzsäure wieder in die Hydraziverbindung zurückgeführt. Hydrazidicarbonanilid nimmt 4 Atome Brom auf. Es entsteht ein Tetrabromhydrazidicarbonanilid



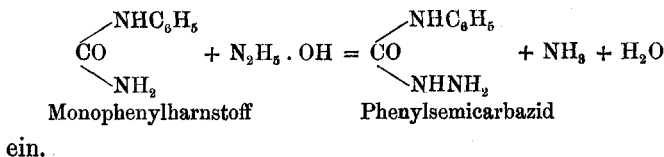
dessen durch nebenstehende Formel ausgedrückte Constitution sich aus der Hydrolyse mit Säuren ergibt, indem die Substanz nach der Gleichung:



in 2 Mol. 2,5-Bibromanilin, Kohlensäure und Hydrazin zerfällt.

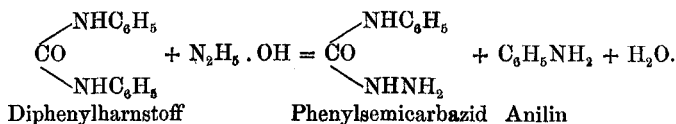
II a.) Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monophenylharnstoff.

Diese Reaction eignet sich ganz besonders gut zur Darstellung grosser Mengen des Phenylsemicarbazids. Monophenylharnstoff wirkt auf Hydrazinhydrat schon in kochender alkoholischer Lösung ziemlich glatt unter Bildung von Phenylsemicarbazid, Ammoniak und Wasser nach der Gleichung:



II b.) Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diphenylharnstoff.

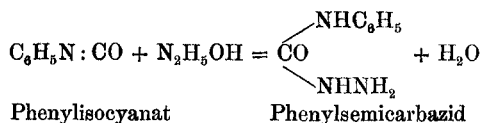
Aequimolekulare Mengen Hydrazinhydrat und Diphenylharnstoff setzen sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 130° nur partiell im Sinne der Gleichung:



in Phenylsemicarbazid und Anilin um. Die Base lässt sich von dem Anilin nur schwierig trennen. Die Ausbeute ist eine mässige.

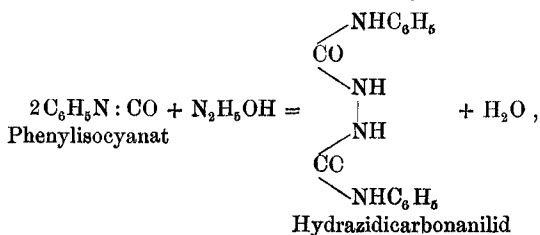
III. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenylisocyanat.

Hydrazinhydrat wirkt auf Phenylisocyanat unter Selbsterwärmung sehr heftig ein. Es bildete sich jedoch das gesuchte Phenylsemicarbazid im Sinne der Gleichung

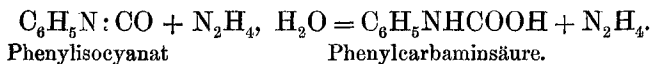


nur in ganz geringen Mengen.

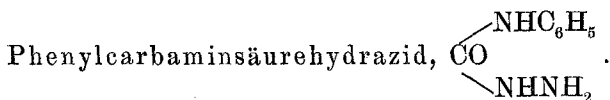
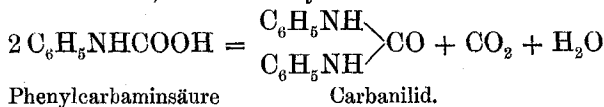
Vielmehr entsteht nach der Gleichung:



indem 1 Mol. Hydrazinhydrat auf 2 Mol. Phenylisocyanat einwirken, Hydrazidicarbonanilid. Daneben bildet sich Carbanilid in beträchtlicher Menge. Der Mechanismus dieser Reaction ist so zu deuten, dass das Wassermolekül des Hydrates 1 Mol. Phenylisocyanat sofort in Phenylcarbaminsäure umzuwandeln bestrebt ist.

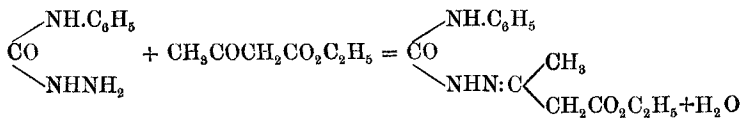


Letztere bildet natürlich, indem 2 Mol. zusammentreten, spontan Carbanilid, Kohlendioxyd und Wasser.

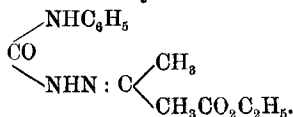


Zur weiteren Charakterisirung des von Curtius und Hofman noch wenig untersuchten Phenylsemicarbazids habe ich eine Reihe neuer Derivate dieser Base dargestellt.

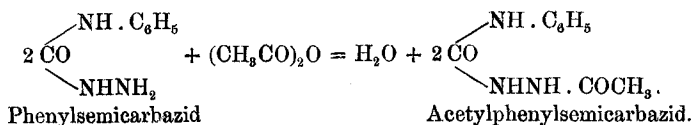
Mit Acetessigäther condensirt sich Phenylsemicarbazid nach der Gleichung:



zu Phenylcarbaminsäurehydrazinacetessigester



Durch Essigsäureanhydrid wird schon in der Kälte eine Acetylgruppe in den Hydrazinrest der Base eingeführt:



Ein Acetylphenylsemicarbazid wurde so gewonnen, dessen Constitution vielleicht der Formel $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NHNH} \cdot \text{COCH}_3 \end{array}$ entspricht.

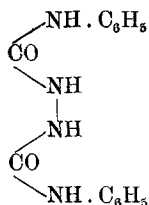
Die Base vermag wie Harnstoff und Semicarbazid mit 1 Aeq. Salzsäure sich zu vereinigen. Das salzsaure Phenylcarbaminsäurehydrazid hat die Zusammensetzung $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NHNH}_2\text{HCl} \end{array}$.

Ein Salz mit 2 Aeq. Säure, wie Hofman¹⁾ aus Benzalphenylcarbaminsäurehydrazin mit concentrirter Salzsäure ein solches abgeschieden hat, herzustellen, ist mir nicht gelungen.

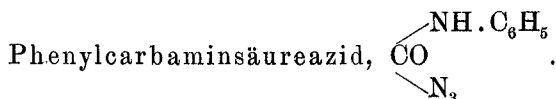
Andrerseits bildet Phenylsemicarbazid mit Basen Salze, indem ein am Stickstoff befindliches Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt werden konnte.

So entsteht Natriumphenylsemicarbazid, $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NNaNH}_2 \end{array}$.

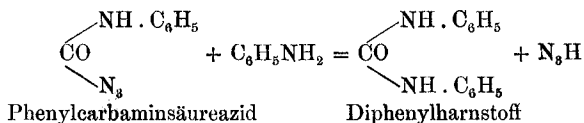
Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Jod, oder beim Erhitzen für sich gab Phenylsemicarbazid nach Analogie der gewöhnlichen Carbonsäurehydrazide unter Stickstoffentwicklung das Dihydrazid, das Hydrazidicarbonanilid:



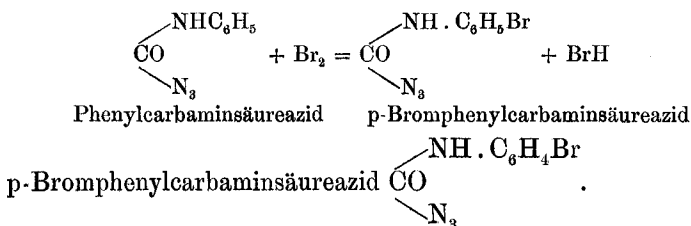
¹⁾ Dies. Journ. [2] 53, 528.



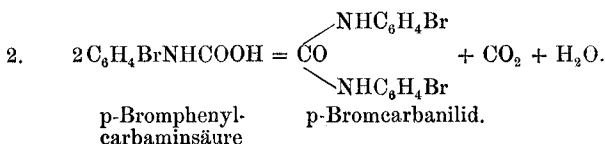
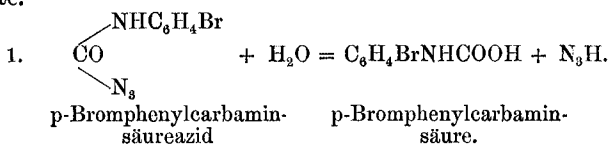
Dass die Einwirkung von Wasser oder Alkohol auf dieses Azid niemals Umlagerung bewirkt, sondern nur normale Verseifung herbeiführt, ist oben bereits erwähnt worden. Diese Verseifung findet auch durch Anilin statt, indem das Azid im Sinne der Gleichung:

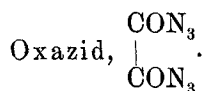


in Diphenylharnstoff und Stickstoffwasserstoff übergeht. Gegen Brom erwies sich das Azid ungemein beständig. Die Stickstoffgruppe wurde nicht angegriffen. Brom wirkte nur substituierend auf das Phenyl ein. Es entstand nach der Gleichung:



Dass hierbei die p-Verbindung entstand, konnte dadurch nachgewiesen werden, dass der Körper durch verdünnte Schwefelsäure unter Hydrolyse zunächst in Stickstoffwasserstoff und p-Bromphenylcarbaminsäure aufgelöst wurde, welche letztere natürlich spontan Kohlendioxyd, Wasser und p-Bromcarbanilid bildete.





Nachdem sich die Unmöglichkeit einer Umlagerung beim Phenylcarbaminsäureazid nach den bekannten Reactionen ergeben hatte, versuchte ich noch, ob Oxazid, $\begin{array}{c} \text{CON}_3 \\ | \\ \text{CON}_3 \end{array}$, ebenfalls unfähig zu einer Umlagerung wäre.

Indessen ergab sich auch hier, dass das übrigens schwierig zu bereitende Oxazid durch die Mittel, welche bei den Carbonsäureaziden $\text{R}.\text{CON}_3$ sonst zu Umlagerungen führen, ebenso wie Phenylcarbaminsäureazid, einzig und allein unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff verseift, resp. überhaupt nicht angegriffen wird.

Zusammenstellung der Einwirkungsprodukte von Hydrazinhydrat auf Phenylcarbaminsäureester, Mono-, Diphenylharnstoff und Phenylisocyanat.

Es entstehen beim Erhitzen von Hydrazinhydrat unter verschiedenen Bedingungen mit:

Phenylcarbaminsäureäthylester	Phenylcarbaminsäuremethylester	Monophenylharnstoff	Diphenylharnstoff	Phenylisocyanat
$\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ 1. \text{CO} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NHNH}_2 \\ \diagdown \\ \text{Schmelzp. } 122^\circ \\ \text{Phenylsemicarbazid.} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ 1. \text{CO} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NHNH}_2 \\ \diagdown \\ \text{Schmelzp. } 122^\circ \\ \text{Phenylsemicarbazid.} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ 1. \text{CO} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NHNH}_2 \\ \diagdown \\ \text{Schmelzp. } 122^\circ \\ \text{Phenylsemicarbazid.} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ 1. \text{CO} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NHNH}_2 \\ \diagdown \\ \text{Schmelzp. } 122^\circ \\ \text{Phenylsemicarbazid.} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ 1. \text{CO} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NHNH}_2 \\ \diagdown \\ \text{Schmelzp. } 122^\circ \\ \text{Phenylsemicarbazid.} \end{array}$
$\begin{array}{l} \text{NHNH}_2 \\ \diagdown \\ 2. \text{CO} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NHNH}_2 \\ \diagdown \\ \text{Schmelzp. } 152^\circ \\ \text{Carbohydrazid} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ 2. \text{CO} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{Schmelzp. } 235^\circ \\ \text{Carbanilid.} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ 2. \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{Schmelzp. } 245^\circ \\ \text{Hydrazidicarbanilid.} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ 2. \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \\ \text{Anilin.} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ 2. \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{Schmelzp. } 245^\circ \\ \text{Hydrazidicarbanilid.} \end{array}$
—	$\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ 3. \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{Schmelzp. } 245^\circ \\ \text{Hydrazidicarbanilid.} \end{array}$	—	—	$\begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ 3. \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{Schmelzp. } 245^\circ \\ \text{Carbanilid.} \end{array}$

Experimenteller Theil.

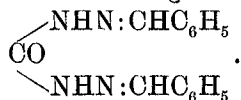
Phenylurethane und Hydrazinhydrat bei verschiedener Temperatur.

1. Erhitzt man gleiche Moleküle Methyl- oder Aethyl-ester der Phenylcarbaminsäure (nach den Angaben von W. Hentschel dargestellt¹⁾) und Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr einen Tag lang auf 110°, so besteht der Inhalt nach dem Erkalten aus zwei verschieden schweren, farblosen Flüssigkeiten. Der specifisch leichtere Theil ist Anilin, wie durch die bekannten Reactionen festgestellt wurde. Die unterstehende wässrig-alkoholische Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, welcher aus Phenylsemicarbazid und Carbohydrazid besteht. Aus diesem Gemische konnten die beiden Basen weder für sich, noch in Gestalt ihrer Benzalverbindungen völlig getrennt werden.

2. Nach dem Erhitzen gleicher Moleküle Phenylcarbaminsäureester und Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohre während 20 Stunden auf 130° wurde nach dem Erkalten eine weisse Krystallmasse erhalten, über der eine schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit stand. Nach dem Abtropfenlassen der Flüssigkeit, welche mit Anilin identificirt wurde, wurde die Krystallmasse abgepresst und mit Aether ausgewaschen. Die Verbindung löste sich in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den

Schmelzp. 152° des Carbohydrazids $\begin{array}{c} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{NHNH}_2 \end{array}$. Die wäss-

rige Lösung dieses Körpers wurde mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Der flockige, weisse Niederschlag wurde abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Er zeigte die Zusammensetzung des schon bekannten Dibenzalcarbohydrazids²⁾,



¹⁾ Ber. 18, 978.

²⁾ Dies. Journ. [2] 52, 471.

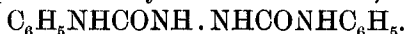
218 Burkhardt: Ueber Phenylsemicarbazid etc.

0,0861 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 16,3 Cem. N bei 24° und 762 Mm.; entsprechend 0,0182 Grm. N.

0,0870 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 0,2150 Grm. CO₂ und 0,0413 Grm. H₂O; entsprechend 0,0381 Grm. C und 0,00688 Grm. H.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O:			Gefunden:
C ₁₆	180	67,66 C	67,41 % C
H ₁₄	14	5,26 H	5,31 „ H
N ₄	56	21,05 N	21,45 „ N
O	16	6,03 O	5,83 „ O
M	266	100,00	100,00 % .

3. Molekulare Mengen von Methylphenylurethan und Hydrazinhydrat wurden im geschlossenen Rohre mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen entwich Kohlensäure. Der Inhalt, bestehend aus einer dichten Masse von farblosen Krystallnadeln neben wenig Flüssigkeit, wurde mit der Flüssigkeit auf ein Filter gebracht und mit heissem, absolutem Alkohol mehrere Male ausgewaschen. Der Rückstand bildete, aus Eisessig umkrystallisirt, lange, farblose Nadeln, welche bei 245° schmolzen und in Wasser, Alkohol und Alkalien so gut wie unlöslich waren. Diese Substanz ist das später zu besprechende Hydrazidicarbanilid,



Das Filtrat von dem krystallinischen Rückstande wurde ungefähr mit seinem 10fachen Volum Wasser verdünnt, wobei eine weisse, flockige Masse ausfiel. Dieser Körper bildete nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol lange, haarförmige, farblose Krystallnadeln, welche bei 235° schmolzen und sich

als Carbanilid $\begin{array}{c} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ erwiesen.

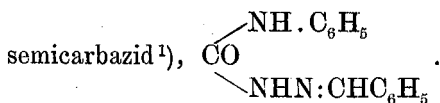
0,0843 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2260 Grm. CO₂ und 0,0437 Grm. H₂O; entsprechend 0,0616 Grm. C und 0,00485 Grm. H.

0,9902 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,8 Cem. N bei 22° und 760 Mm.; entsprechend 0,0133 Grm. N.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O:			Gefunden:
C ₁₃	156	73,55 C	73,13 % C
H ₁₂	12	5,66 H	5,80 „ H
N ₂	28	13,24 N	13,58 „ N
O	16	7,55 O	7,49 „ O
M	212	100,00	100,00 % .

Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre mit concentrirter Salzsäure auf 110° zerfiel die Substanz glatt in Kohlensäure und Anilinsalz.

Das Filtrat vom Carbanilid wurde nunmehr mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Der weisse, flockige Niederschlag wurde nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisirt und bildete farblose Nadeln, welche bei 174° schmolzen. Diese Substanz erwies sich als das schon bekannte Benzalphenyl-



0,0894 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2314 Grm. CO_2 und 0,0457 Grm. H_2O ; entsprechend 0,06309 Grm. C und 0,0050 Grm. H.

0,0711 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11 Ccm. N bei 22° und 760 Mm.; entsprechend 0,0124 Grm. N.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$:			Gefunden:
C_{14}	168	70,29 C	70,60 % C
H_{13}	13	5,44 H	5,72 „ H
N_3	42	17,57 N	17,81 „ N
O	16	6,70 O	5,87 „ O
M	239	100,00	100,00 % .

Diphenylharnstoff und Hydrazinhydrat.

Molekulare Mengen von Diphenylharnstoff und Hydrazinhydrat wurden im geschlossenen Rohre während 20 Stunden auf 130° erhitzt. Die Röhren zeigen beim Oeffnen so gut wie keinen Druck und sind mit einer krystallinischen Masse erfüllt, die von einer gelblichen Flüssigkeit durchtränkt ist. Letztere besteht aus Wasser und Anilin. Das Anilin wurde mit Aether ausgezogen, der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die aus farblosen Krystallblättchen bestehende Substanz schmilzt bei 122° und ist reines Phenylsemicarbazid.²⁾

0,1275 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2589 Grm. CO_2 und 0,0701 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0706 Grm. C und 0,0078 Grm. H.

0,1052 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 25,1 Ccm. N bei 18° und 776 Mm.; entsprechend 0,02922 Grm. N.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 53, 529.

²⁾ Das. S. 526.

Berechnet für $C_7H_9N_3O$:			Gefunden:
C ₇	84	55,62 C	55,39 % C
H ₉	9	5,96 H	6,17 „ H
N ₃	42	27,81 N	27,94 „ N
O	16	10,61 O	10,50 „ O
M	151	100,00	100,00 %.

Monophenylharnstoff und Hydrazinhydrat.

Monophenylharnstoff wird in wenig heissem, absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat ungefähr 12 Stunden lang am Rückflusskühler zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse, welche mit etwas Wasser in eine Porcellanschale gespült und auf dem Wasserbade so lange erhitzt wird, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Die Krystalle werden abgesaugt, auf dem Thonteller getrocknet, mit Aether ausgezogen, um gelbliche Verunreinigungen zu entfernen, und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Hierbei bleiben kleine Mengen Hydrazidicarbonanilid ungelöst zurück. Aus der wässrigen Flüssigkeit krystallisirt Phenylcarbaminsäurehydrazid in farblosen, glänzenden Blättern, welche bei 122° schmelzen, und dem rhombischen System angehören. Die mikroskopische Untersuchung liess, wie Herr Dr. Stolley mir gütigst mittheilte, vorwiegend die Basis, ausserdem Prisma und Brachydoma erkennen.

0,1489 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2992 Grm. CO₂ und 0,0756 Grm. H₂O; entsprechend 0,0816 Grm. C und 0,0084 Grm. H.

0,1333 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 31,9 Ccm. N bei 20° und 760 Mm.; entsprechend 0,0363 Grm. N.

Berechnet für $C_7H_9N_3O$:			Gefunden:
C ₇	84	55,62 C	55,36 % C
H ₉	9	5,96 H	5,68 „ H
N ₃	42	27,81 N	27,55 „ N
O	16	10,61 O	11,41 „ O
M	151	100,00	100,00 %.

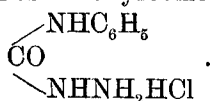
Phenylisocyanat und Hydrazinhydrat.

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenylisocyanat geht schon in der Kälte äusserst heftig vor sich. Man lässt daher 1 Mol. Hydrazinhydrat auf 2 Mol. Phenylisocyanat langsam unter Eiskühlung einwirken. Jeder Tropfen scheidet eine

weisse, pulverähnliche Masse aus, welche abgepresst und wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde, um das bei der Reaction entstehende Carbanilid zu entfernen. Man gewinnt letzteres durch Eindunsten der alkoholischen Auszüge. Der pulverförmige Rückstand zeigte nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 245°. Derselbe wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig in kleinen, farblosen Nadelchen erhalten, welche das später zu beschreibende Hydrazidcarbanilid bilden.

Derivate des Phenylsemicarbazids.

Salzsaures Phenylsemicarbazid,

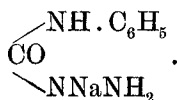


2 Grm. Phenylsemicarbazid werden in 20 Ccm. Alkohol gelöst und in 10 Ccm. concentrirte Salzsäure gegossen. Es schied sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol aus Wasser umkrystallisirt wurde. Das salzsaure Salz bildet farblose, durchsichtige Prismen, welche bei 215° schmelzen und in Wasser oder Alkohol leicht löslich sind.

0,1192 Grm. gaben, in salpetersäurehaltigem Wasser durch NO_3Ag gefällt, 0,0962 Grm. ClAg ; entsprechend 0,02354 Grm. Cl.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{OHCl}$:	Gefunden:
Cl	35,5 19,04 Cl	19,74 % Cl.

Phenylsemicarbazidnatrium,



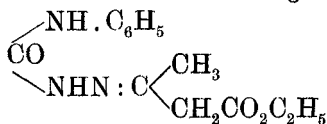
Phenylsemicarbazid wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natrium in alkoholischer Lösung versetzt. Nach Zusatz von trockenem Aether zu der Flüssigkeit fällt das Natriumsalz innerhalb 24 Stunden aus. Dasselbe wird abgesaugt und mit einem Gemisch von trockenem Aether und Alkohol, endlich mit Aether ausgewaschen. Phenylsemicarbazidnatrium bildet nach dem Trocknen gelbliche

Nädelchen, welche sich in Alkohol und Wasser leicht auflösen.

0,1067 Grm. gaben, mit verdünnter Schwefelsäure im Platintiegel geglüht, 0,0506 Grm. SO_4Na_2 ; entsprechend 0,0164 Grm. Na.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_8\text{NaN}_3\text{O}$:	Gefunden:
Na	23	15,63 Na
		15,36 % Na.

Phenylsemicarbazidacetessigäthylester,



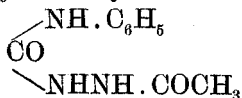
Aequimolekulare Mengen Phenylsemicarbazid und Acetessigester wurden in wässriger Lösung einige Male kräftig durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit fallen weisse Flocken des Condensationsproduktes aus. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Phenylsemicarbazidacetessigäthylester bildet kleine, farblose, zu feinen Büscheln vereinigte, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, welche bei 151° schmelzen.

0,1330 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2894 Grm. CO_2 und 0,0808 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0789 Grm. C und 0,00897 Grm. H.

0,1469 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,7 Ccm. N bei 21° und 766 Mm.; entsprechend 0,0235 Grm. N.

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$:		Gefunden:
C_{18}	156	59,31 C	59,36 % C
H_{17}	17	6,46 H	6,79 „ H
N_3	42	15,97 N	16,28 „ N
O_3	48	18,26 O	17,57 „ O
M	263	100,00	100,00 %

Acetyl-Phenylsemicarbazid,



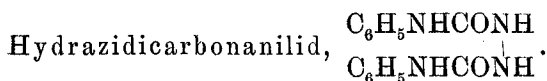
Phenylsemicarbazid löst sich in Essigsäureanhydrid unter starker Erwärmung. Nach dem Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einem farblosen Krystallbrei, der abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird.

Farblose, sternförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 169° , welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

0,1111 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2271 Grm. CO₂ und 0,0573 Grm. H₂O; entsprechend 0,0619 Grm. C und 0,0063 Grm. H.

0,1164 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21,8 Ccm. N bei 22° und 764 Mm.; entsprechend 0,0248 Grm. N.

Berechnet für C ₆ H ₁₁ N ₃ O ₂ :			Gefunden:
C ₉	108	55,95 C	55,76 % C
H ₁₁	11	5,69 H	5,78 „ H
N ₃	42	21,23 N	21,47 „ N
O ₂	32	17,13 O	16,99 „ O
M	193	100,00	100,00 %.



Ausser der vorher schon beschriebenen zweckmässigsten Darstellungsmethode führe ich folgende Wege zur Bildung dieses Körpers an:

a) Durch Einwirkung von Jod auf Phenylsemicarbazid. Beim Eintragen der berechneten Menge Jod in eine alkoholische Lösung von Phenylsemicarbazid scheidet sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein fein krystallinisches Pulver aus. Die Reaction wird durch Kochen beschleunigt und beendet. Die braunroth gefärbte Flüssigkeit wurde durch Wasser gefällt. Das so erhaltene Dihydrazid wurde abgesaugt, behufs Entfernung des etwa nicht angegriffenen Semicarbazids mit heissem Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt.

b) Durch Erhitzen von Phenylsemicarbazid für sich. Phenylsemicarbazid wurde im Oelbade in einem Kölbchen bis auf ca. 140° erhitzt. Nach dem Schmelzen der Substanz beginnt lebhafte Stickstoff- und Ammoniakentwicklung. Flüssigkeitströpfchen (Diamid?) setzen sich an den kälteren Theilen des Gefässes ab. Die Schmelze erstarrt in der Hitze. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, wird der erkaltete Rückstand mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt.

Substanz aus Phenylmethyleurethan.

1. 0,1130 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2587 Grm. CO₂ und 0,0558 Grm. H₂O; entsprechend 0,0705 Grm. C und 0,0062 Grm. H.

0,1247 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 22,9 Ccm. N bei 24° und 766 Mm.; entsprechend 0,0258 Grm. N.

224 Burkhardt: Ueber Phenylsemicarbazid etc

Substanz aus Phenylisocyanat.

2. 0,1301 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2984 Grm. CO₂ und 0,0605 Grm. H₂O; entsprechend 0,08138 Grm. C und 0,0066 Grm. H.

0,1422 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 25,5 Ccm. N bei 20° und 764 Mm.; entsprechend 0,0293 Grm. N.

Substanz, erhalten durch Einwirkung von Jod auf Phenylsemicarbazid.

3. 0,1172 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2674 Grm. CO₂ und 0,0570 Grm. H₂O; entsprechend 0,07065 Grm. C und 0,0063 Grm. H.

0,1046 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19,1 Ccm. N bei 15° und 749 Mm.; entsprechend 0,02175 Grm. N.

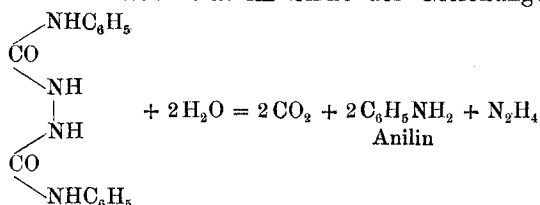
Substanz aus Phenylsemicarbazid durch Erhitzen.

4. 0,1058 Grm gaben, mit CuO verbrannt, 19,3 Ccm. N bei 20° und 764 Mm.; entsprechend 0,0221 Grm. N.

Berechnet für				Gefunden:			
C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₂ :				1.	2.	3.	4.
C ₁₄	168	62,22 C		62,56 C	62,45 C	62,24 % C	—
H ₁₄	14	5,18 H		5,48 H	5,52 H	5,44 „ H	—
N ₄	56	20,66 N		20,76 N	21,02 N	20,93 N	21,12 % N
O ₂	32	11,94 O		11,20 O	11,01 O	11,39 % O	—
M	270	100,00		100,00	100,00	100,00 %	—

Hydrazidicarbonanilid krystallisirt aus heissem Eisessig bei langsamem Abkühlen in langen, farblosen Prismen, welche bei 245° unzersetzt schmelzen. Die Verbindung ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von heissem Eisessig sehr schwer löslich. Sie zeigt schwach basische Eigenschaften; in Alkalien ist sie schwer löslich, von concentrirten Mineralsäuren, namentlich Schwefelsäure, ebenso von heissem Eisessig wird sie gelöst.

Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird das Hydrazidicarbonanilid noch nicht verändert. Durch fünfstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 180°—200° trat im Sinne der Gleichung:



Anilin

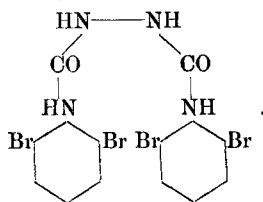
Hydrazidicarbonanilid

vollständige Hydrolyse in Kohlensäure, Anilin- und Hydrazinsalz ein.

Der Röhreninhalt, bestehend aus farblosen Krystallen und Flüssigkeit, wurde, nachdem die Kohlensäure herausgelassen war, in einem Becherglase mit viel Wasser vollständig in Lösung gebracht. Diese salzsäurehaltige Flüssigkeit, welche schwach nach Phenol roch und mit Eisenchlorid und Brom die Gegenwart von Spuren dieser Substanz ergab, wurde mit Benzaldehyd in geringem Ueberschuss ausgeschüttelt. Das ausgeschiedene Benzalazin wurde nebst dem überschüssigen Bittermandelöl durch Aether vollständig ausgezogen; die ätherische Lösung in einem Kolben verdampft, mit Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf so lange destillirt, bis alles Bittermandelöl nebst Spuren von Benzoësäure übergetrieben war. Die rückständige, filtrirte salzsaure Hydrazinlösung wurde in einer gewogenen Krystallisirschale auf dem Wasserbade, schliesslich im Vacuum zur Trockne verdampft und gewogen. Die mit Aether ausgezogene salzsaure Flüssigkeit wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, das Anilin mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Eindampfen des Destillates mit Salzsäure als Anilinchlorhydrat ebenfalls in einer Krystallisirschale zur Wägung gebracht.

0,9865 Grm. Hydrazidicarbonanilid gaben 0,0943 Grm. N_2H_4 und 0,5381 Grm. $C_6H_5NH_2$; entsprechend 0,1168 Grm. N_2H_4 und 0,6758 Grm. $C_6H_5NH_2$.

Tetrabromhydrazidicarbonanilid,



Hydrazidicarbonanilid wird in heissem Eisessig gelöst und in der Wärme, ehe die Substanz sich wieder ausscheidet, mit 2 Mol. Brom versetzt. Es entsteht eine tief roth gefärbte Flüssigkeit, aus der durch Wasser ein scharlachrother, flockiger Niederschlag ausfällt. Die Substanz wird mit Wasser ausgewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet, wobei die Farbe allmählich heller wird.

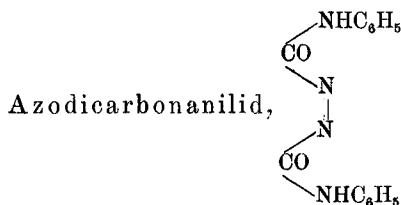
1. 0,1810 Grm. gaben nach Carius 0,2310 Grm. AgBr; entsprechend 0,00982 Grm. Br.

2. 0,2947 Grm. gaben nach Carius 0,3800 Grm. AgBr; entsprechend 0,01617 Grm. Br.

Berechnet für			Gefunden:	
$C_{14}H_{12}N_4Br_4$:			1.	2.
Br ₄	320	54,60 Br	54,81 Br	54,25 % Br.

Tetrabromhydrazidcarbonanilid bildet kleine Nadelchen, welche in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Eisessig löslich, in Wasser dagegen unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 215° und 218°.

Um nachzuweisen, welche Stellungen die Bromatome eingenommen haben, wurde die Substanz mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 180° einige Stunden erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohres entwich viel Kohlensäure. Der salzsaure verdünnte Röhreninhalt wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Destillat krystallisirten lange, farblose Nadeln, welche bei 56° schmelzen. Der Schmelzpunkt des sym. Dibromanilins liegt bei derselben Temperatur. Die Menge der Substanz reichte zu einer Analyse nicht aus.



Hydrazidcarbonanilid wird allmählich unter Eiskühlung in ein Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure eingetragen. Die Substanz geht in Lösung. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich zuletzt roth. Eine wesentliche Gasentwicklung ist nicht zu beobachten. Die Lösung wird eventuell von kleinen Mengen nicht gelösten Hydrazidcarbonanilids abgegossen und alsdann in die zehnfache Menge Eiswasser eingetragen, wobei eine ziegelrothe, flockige Masse ausfällt, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser im Exsiccator getrocknet wurde. Der so behandelte Körper besteht aus Azodicarbonanilid, dem nicht unbeträchtliche Mengen von p- und o-Nitroanilin beigegeben sind. Man extrahirt im Drechsel'schen Apparat so lange mit Benzol, bis das Filtrat nach einigen Tagen fast farblos

erscheint. Der Rückstand kann aus Alkohol umkrystallisirt werden. Indessen wurde die Substanz auch ohne dies analysenrein befunden.

1. 0,1038 Grm. gaben, mit CuO und PbCrO₄ verbrannt, 0,2375 Grm. CO₂ und 0,0444 Grm. H₂O; entsprechend 0,0647 Grm. C und 0,00493 Grm. H.

0,0767 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,8 Ccm. N bei 16° und 760 Mm.; entsprechend 0,01608 Grm. N.

2. 0,0653 Grm. gaben, mit CuO und PbCrO₄ verbrannt, 0,1500 Grm. CO₂ und 0,0265 Grm. H₂O; entsprechend 0,0409 Grm. C und 0,0029 Grm. H.

0,1177 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,9 Ccm. N bei 16° und 760 Mm.; entsprechend 0,02436 Grm. N.

Berechnet für			Gefunden:	
C ₁₄ H ₁₂ O ₂ N ₄ :			1.	2.
C ₁₄	168	62,68 C	62,41 C	62,66 % C
H ₁₂	12	4,47 H	4,78 H	4 54 „ H
N ₄	56	20,86 N	21,09 N	21,30 „ N
O ₂	32	11,99 O	11,72 O	11,50 „ O
M	268	100,00	100,00	100,00 % .

Die benzolische Lösung, welche die Nitroaniline enthält, wurde zur Trockne verdampft, mit Benzol wieder aufgenommen und aus dem Filtrat eine in gelbbraunen Blättchen krystallisirende Substanz erhalten, deren Schmelzpunkt jedoch höher lag, als der des p-Nitroanilins. Reines p-Nitroanilin wurde einmal durch fractionirte Fällung der alkoholischen Lösung des Rohproduktes des Azokörpers mit Wasser erhalten. Die Substanz war nicht mit Wasserdämpfen flüchtig, schmolz bei 147° und gab beim Eindampfen mit Salzsäure ein salzsaures Salz, welches auf Zusatz von viel Wasser wieder dissociirte. Ebenso konnte bei der Hydrolyse des rohen Azodicarbonanilids mittelst Salzsäure im Rohre p-Nitroanilin nach dem Erhitzen isolirt werden.

Azodicarbonanilid krystallisirt aus Aceton in tiefrothen, büschelförmig vereinigten, anisotropen kleinen Nadeln, welche zwischen 182°—183° schmolzen. Der Körper wird durch Reiben stark elektrisch und ist in Alkohol, Eisessig und Aceton leicht, in Wasser kaum löslich.

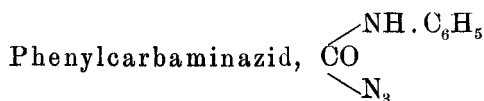
Uebergießt man die Azoverbindung mit Wasser und erwärmt, so geht sie unter Zersetzung und Entfärbung in Lösung. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit tiefrother Farbe auf und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus.

Azodicarbonanilid wird schon durch Kochen mit Salzsäure, oder mit Sodalösung unter Entfärbung in die Hydrazinverbindung zurückverwandelt. Mittelst Zinn und Salzsäure wird es sehr leicht reducirt. Azodicarbonanilid wird zu diesem Zwecke in seinem 100fachen Gewicht concentrirter Salzsäure suspendirt und allmählich die berechnete Menge Zinn, zuletzt unter Erwärmen auf dem Wasserbade eingetragen. Hydrazidicarbonanilid scheidet sich alsbald als flockiger Niederschlag aus. Derselbe wurde filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt.

0,1102 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2503 Grm. CO₂ und 0,0516 Grm. H₂O; entsprechend 0,0682 Grm. C und 0,00573 Grm. H.

0,0962 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,9 Ccm. N bei 12° und 744 Mm.; entsprechend 0,02043 Grm. N.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₂ :		Gefunden:
C ₁₄	168	62,22 C	61,96 % C
H ₁₄	14	5,18 H	5,24 „ H
N ₄	56	20,66 N	20,50 „ N
O ₂	32	11,94 O	12,30 „ O
M	270	100,00	100,00 % .



Salzsaures Phenylcarbaminsäurehydrazid wird in wenig Wasser gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt, und zu der Lösung die berechnete Menge in Wasser gelöstes Natriumnitrit gesetzt. Nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure trübt sich die Flüssigkeit; das Azid scheidet sich nach einiger Zeit vollständig als weisser Niederschlag ab. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf einem Thonteller im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeute ist befriedigend. Die Substanz wird am besten aus Alkohol unter Zuspritzen von Wasser bis zur beginnenden Trübung umkrystallisirt. Man erhält sie so in farblosen Blättchen, welche zwischen 103° und 104° schmelzen. Den von Curtius und Hofman¹⁾ angegebenen Eigenschaften habe ich nichts wesentliches hinzuzufügen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 53, 530.

0,2557 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 760 Mm. und 22° 76,2 Ccm. N; entsprechend 0,0825 Grm. N.

Berechnet für $C_7H_6N_4O$:			Gefunden:
N ₄	56	34,56 N	33,82 % N.

Versuche, Phenylcarbaminazid unter Umlagerung zu zersetzen.

Verhalten des Körpers gegen Wasser und Alkohol.

Das Azid ist gegen heisses Wasser, in dem es ganz unlöslich ist, sehr beständig. Erst beim Kochen wird es angegriffen. Durch zweistündiges Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 120° wird es dagegen vollständig in Kohlendioxyd, Diphenylharnstoff und Stickstoffwasserstoff zerlegt. Das Rohr zeigte beim Oeffnen starken Druck. Kohlendioxyd wurde nachgewiesen. In der wässrigen Lösung befanden sich farblose Nadeln. Dieselben wurden abfiltrirt und zeigten den Schmelzp. 235°.

0,1025 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2700 Grm. CO₂ und 0,0522 Grm. H₂O; entsprechend 0,0736 Grm. C und 0,0058 Grm. H.

0,1029 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 760 Mm. und 22° 11,9 Ccm. N; entsprechend 0,0134 Grm. N.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$:			Gefunden:
C ₁₃	156	73,58 C	73,53 % C
H ₁₂	12	5,66 H	5,83 „ H
N ₂	28	13,21 N	13,50 „ N
O	16	7,55 O	7,14 „ O
M	212	100,00	100,00 % .

Die Substanz war also reiner Diphenylharnstoff, der in nahezu berechneter Menge sich bildet. Das Filtrat vom Diphenylharnstoff roch nach Stickstoffwasserstoff. Derselbe wurde als Stickstoffsilber charakterisirt.

Das Filtrat von Carbanilid zeigt, wenn man den Stickstoffwasserstoff verjagt, keinerlei Andeutungen, dass ein Derivat des Diamids, wenn auch nur in Spuren, darin enthalten sein könnte. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung auch beim Erwärmen nicht und hinterlässt nach dem Eindunsten nur noch geringe Mengen von Carbanilid.

Phenylcarbaminazid löst sich leicht in Alkohol; die Lösung lässt nach langem Stehen auf Zusatz von Wasser die unveränderte Substanz wieder ausfallen. Durch anhaltendes Kochen

der Lösung tritt keine Gasentwicklung ein, wohl aber der Geruch nach Stickstoffwasserstoff. Durch zweistündiges Erhitzen mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohre auf 120° wird die Substanz vollständig in Stickstoffwasserstoff und Phenylurethan zerlegt. Das erkaltete Rohr zeigt beim Oeffnen keinen Druck und enthält eine farblose Flüssigkeit. Dieselbe wurde in Eiswasser eingegossen, worauf sich ein farbloser, krystallinischer Körper abschied, welcher bei 51° schmolz. Derselbe wurde mit Wasser wiederholt ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0,1309 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3137 Grm. CO_2 und 0,0810 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0855 Grm. C und 0,0090 Grm. H.

0,2018 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,1 Ccm. N bei 20° und 764 Mm.; entsprechend 0,0173 Grm. N.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$:		Gefunden:
C_6	108	65,45 C	65,37 % C
H_{11}	11	6,66 H	6,85 „ H
N	14	8,48 N	8,66 „ N
O_2	32	19,41 O	19,12 „ O
M	165	100,00	100,00 % .

Die Substanz ist also Phenyläthylurethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Das nach Stickstoffwasserstoff riechende weingeistige Filtrat wurde mit Silbernitrat gefällt. Nach eintägigem Stehen ist die Flüssigkeit klar; der Niederschlag besteht aus Stickstoffsilber.

Das Filtrat von Phenylurethan zeigte keine reducirenden Eigenschaften. Durch Eindampfen wurde eine weitere Menge fast reinen Urethans erhalten.

Phenylcarbaminazid und Anilin.

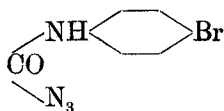
Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Phenylcarbaminazid mit 2 Mol. Anilin mehrere Stunden lang am Rückflusskühler, so scheidet sich, nachdem der grösste Theil des Alkohols auf dem Wasserbade vertrieben ist, Carbanilid in langen, weissen Krystallen aus, welche bei 235° schmelzen.

0,1205 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,8 Ccm. N bei 22° und 768 Mm.; entsprechend 0,0157 Grm. N.

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$:		Gefunden:
N_2	28	13,21 N	13,51 % N.

Das stark verdünnte Filtrat enthielt stickstoffwasserstoffsaures Anilin; es schied sich auf Zusatz von salpetersaurem Silber reichlich Stickstoffsilber aus.

Phenylcarbaminsäureazid und Brom,



p-Bromphenylcarbamazinazid.

Aequimolekulare Mengen von Phenylcarbaminazid und trockenem Brom wurden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Es entweicht sofort Bromwasserstoff. Die Reaction war nach 8 stündigem Erhitzen beendet. Nach dem Verdunsten blieb eine kaum gelb gefärbte Krystallmasse zurück, welche abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

0,0955 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19,1 Cem. N bei 16° und 764 Mm.; entsprechend 0,0223 Grm. N.

0,1432 Grm. gaben nach Carius 0,1112 Grm. AgBr; entsprechend 0,04729 Grm. Br.

	Berechnet für $C_7H_5N_4OBr$:		Gefunden:
N ₄	56	23,23 N	23,56 % N
Br	80	33,19 Br	33,02 „ Br.

Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle schmelzen bei 126° unter Gasentwicklung und gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an.

Die Verbindung $C_7H_5N_4OBr$ wird durch kochendes Wasser, worin sie unlöslich erscheint, allmählich unter Stickstoffwasserstoffentwicklung angegriffen. Sie wurde daher mehrere Stunden laug damit im geschlossenen Rohre auf 120° erhitzt. Nach dem Oeffnen entwich Kohlensäure. Der wässrige Inhalt war von weissen, perlmutterglänzenden Krystallschüppchen durchsetzt. Dieselben wurden abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Sie sublimirten unzersetzt in kleinen Nadelchen und zeigten im Uebrigen die Eigenschaften des p-Dibromcarbanilids.¹⁾ Der Gehalt an Stickstoff bestätigte diese Thatsache.

¹⁾ Ber. 2, 409; 15, 45.

0,0640 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 4,3 Ccm. N bei 13° und 754 Mm.; entsprechend 0,0050 Grm. N.

Berechnet für $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br})_2$:		Gefunden:
N ₂	28	7,57 N
		7,91 % N.

Letztere Substanz wurde weiter im Rohr mit Salzsäure auf 150° erhitzt. Es entwich nach dem Oeffnen des Rohres Kohlen- säure. Der klare Röhreninhalt wurde mit Natronlauge neu- tralisiert. Es schied sich eine ölige Flüssigkeit aus, welche mit Wasserdampf übergetrieben wurde. In dem Destillat schieden sich lange, farblose Nadeln aus, welche den Schmelzpunkt des p-Bromanilins bei 63° zeigten.

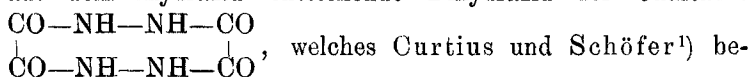
Versuche mit Oxazid.

3,84 Grm. salzsaures Oxalhydrazin werden in möglichst wenig Wasser in einem Becherglas zur Lösung gebracht. Die Lösung wird mit Aether überschichtet und mittelst Kälte- mischung stark abgekühlt. Zu der salzsauren Lösung mit dem darüber geschichteten Aether lässt man unter beständigem Umrühren durch einen Tropftrichter langsam etwas weniger als die berechnete Menge Natriumnitrit fließen. Während der Operation, welche von Anfang bis zu Ende von ziemlich leb- hafter Gasentwicklung begleitet war, trübte sich die wässrige Lösung milchig von winzigen Nadelchen. Nach Beendigung der Reaction wurde der Aether abgezogen, die wässrige Flüssig- keit zweimal mit Aether ausgeschüttelt und der vereinigte ätherische Auszug mit wenig Wasser vorsichtig gewaschen.

Die über Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung ent- hält sehr viel freien Stickstoffwasserstoff, welcher mit dem Aether abdestillirt und in dem Destillat als Natronsalz durch Neu- tralisieren mit Natronlauge abgeschieden wurde. 3,84 Grm. salzsaures Oxalhydrazin gaben 0,6750 Grm. Stickstoffnatrium. Das Destillat hinterlässt einen krystallinischen Rückstand, der in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser dagegen ganz unlöslich ist. Der Schmelzpunkt lag zwischen 96° und 97°; bei einem anderen Versuche gegen 80°. Diese Verbindung giebt auf Zusatz von Silbernitrat zur alkoholischen, neutral re- agirenden Lösung keine Fällung von Stickstoffsilber. Beim Er- wärmen mit Silberlösung tritt dagegen Abscheidung von Stick-

stoffsilber ein, während andererseits nunmehr Oxalsäure nachgewiesen werden kann. Jedenfalls geht aus solchen Versuchen hervor, dass das Oxalazid bei seiner Bildung in wässriger Lösung schon grösstentheils normal verseift wird. Durch Aether wird Stickstoffwasserstoff neben Azid ausgezogen. Das einmal erhaltene Azid ist aber in alkoholischer oder ätherischer Lösung beständig. Bei der Behandlung mit kochendem Wasser entstand aber auch aus ihm keine Spur von durch Umlagerung sich bildendem Hydrazinsalz, sondern nur Oxalsäure und Stickstoffwasserstoff.

Das feste, mikrokristallinische Produkt, welches sich reichlich in der wässrigen Lösung des salzsauren Oxalhydrazids auf Zusatz von Nitrit spontan unter Gasentwicklung ausscheidet, ist ebenfalls kein aus zunächst gebildetem Oxazid durch Umlagerung entstandenes Produkt, sondern das durch Oxydation aus dem Hydrazid entstehende Dihydrazid der Oxalsäure



welches Curtius und Schöfer¹⁾ bereits auf demselben Wege erhalten hatten.

Abgeschlossen, Kiel, Februar 1897.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 51, 194.