

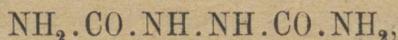
К вопросу об образовании гидразодикарбонамида из хлористо-водородного семикарбазида.

(Из Лаборатории Органической Химии Томского Технологическ. Института).

При применении реактива профессора Зелинского¹⁾ состава 20 gr. $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + 20 \text{ gr. } \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOK} + 60 \text{ gr.}$ воды при нагревании было замечено выделение белого кристаллического вещества, трудно растворимого в воде и совершенно не растворимого в обычных органических растворителях. После очистки перекристаллизацией из воды вещество это было подвергнуто элементарному анализу. Состав вещества выразился в следующих цифрах:

С	Н	Н	О
22,0%	5,28%	46,83%	25,79% (по разности).

Температура плавления 243°C. Плавление сопровождается разложением. Этот состав и температура плавления очень близко подходят к так называемому гидразодикарбонамиду:

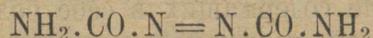


состав которого выражается в следующих цифрах:

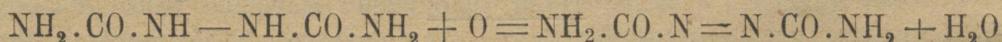
С	Н	Н	О
21,43%	5,35%	46,43%	26,79%

и который плавится при 246°C с разложением.

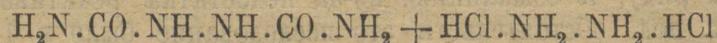
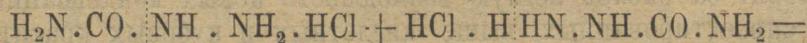
Тождественность найденного вещества с гидразодикарбонамидом, кроме того, была доказана окислением его хромовой смесью, при чем образовалось оранжево-красное вещество, т. е. азодикарбонамид:



согласно уравнению:



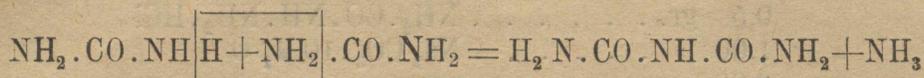
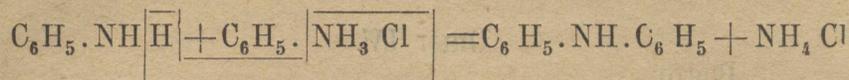
Реакция образования гидразодикарбонамида в условиях нашего опыта могла протекать только по следующему уравнению:



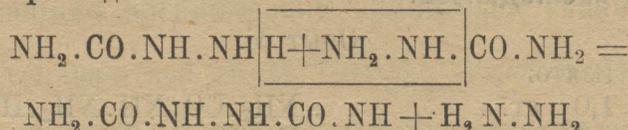
т. е. с выделением молекулы хлористоводородного гидразина из двух молекул семикарбазида.

¹⁾ Ber. 30, 1541. (1897).

Реакции, аналогичные вышеприведенной, именно, протекающие с отщеплением аммиака в виде соли аммония или в виде свободного аммиака из двух молекул амина, известны; напр.:



Таким путем Курциусу¹⁾ удалось получить и самый гидразодикарбонамид нагреванием семикарбазида:



Но все эти реакции протекают при высокой температуре. Так, первая реакция (образование дифениламина) протекает при 220°—239°; вторая (образование биурета)—при 150°—170°; третья (образование гидразодикарбонамида) при 130°—150°.

В нашем случае реакция отщепления гидразина из двух замещенных гидразинов с последующим синтезом остатков протекает при сравнительно низкой температуре и при том в водном растворе. Это—исключительный случай и потому казалось интересным ближе исследовать условия, в которых происходит это отщепление.

С этой целью нами был произведен следующий ряд опытов.

Опыт I.

Взято:

0,5 gr. $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$.

0,5 » $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$.

1,5 » воды.

После нагревания этого раствора в течении 6 час. при температуре 100°C выделилось 0,17 gr. гидразодикарбонамида. Следующия 6 час. дали 0,04 gr., и, наконец, еще через 6 час. получено еще 0,02 gr. Дальнейшее нагревание хотя и сопровождалось выделением гидразодикарбонамида, но в незначительных количествах.

Таким образом, в течении 18 час. выделилось при 100°C 0,23 gr. гидразодикарбонамида. Это составляет около 86% от теоретического выхода.

Опыт II.

Взято:

0,5 gr. $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \text{HCl}$

0,4 » $\text{Na}_2 \text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2 \text{O}$

2,0 » воды

При совершенно аналогических предыдущему опыту условиях выделилось гидразодикарбонамида в течении 18 час. 0,21 gr. Это составляет приблизительно 80% теоретического выхода.

Опыт III.

Взято:

0,5 gr. $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$

2,0 » воды

¹⁾ Ber. 27, 57.

Нагревалось при 100°. Выделение *гидразодикарбонамида*, хотя и происходило, но сравнительно медленно, приблизительно вдвое; 0,21 гр. *гидразодикарбонамида* образовалось только в течении 36 час.

Опыт IV.

Взято:

0,5 gr.	$\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$
1,00 »	$\text{Na}_2 \text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2 \text{O}$
2,00 »	воды

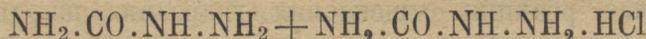
При условиях опыта, аналогичных предыдущим, образования *гидразодикарбонамида* не наблюдалось.

Опыт V.

Взято:

1,0 gr.	$\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$
0,23 »	$\text{Na}_2 \text{CO}_3$ (безводный)
5,00 »	$\text{H}_2 \text{O}$

В растворе таким образом должны были образоваться: смесь из свободного семикарбазида и его хлористо-водородной соли в отношении молекула на молекулу:

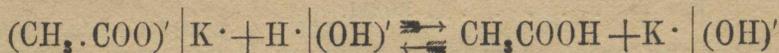


Нагревание в течение 36 час. при 100° С. дало 0,44 гр. *гидразодикарбонамида*, что составит 85% от теоретического выхода.

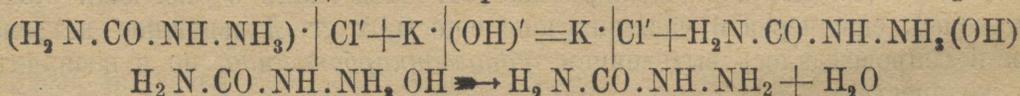
Те же опыты, произведенные при комнатной температуре, при очень долгом стоянии не дали выделения *гидразодикарбонамида*.

И так, реакция отщепления гидразина из двух молекул соли семикарбазида идет в одном водном растворе, но очень медленно. Она совершенно не идет в щелочном растворе (при избытке щелочи).

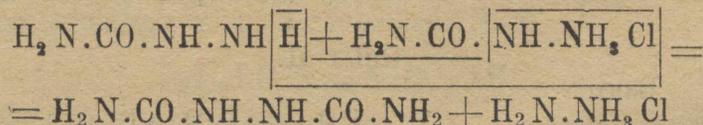
Уксусно-калиевая соль, как соль, образованная катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, гидролизуется с образованием активной щелочи.



Активная щелочь освобождает некоторое количество свободного семикарбазида:

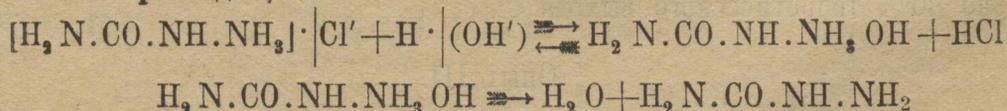


Последний реагирует с хлористо-водородным семикарбазидом, отщепляя хлористо-водородную соль гидразина:



т. е. для продвижения реакции вперед необходимо образование соли гидразина а, следовательно, и образование свободного гидразина.

В водном растворе реакция, хотя и медленно, но движется, потому что хлористоводородная соль семикарбазида гидролизуется с образованием свободного семикарбазида:



При избытке же щелочи реакция не идет потому, что тогда образовался бы свободный гидразин, между тем реакцию направляет образование соли.