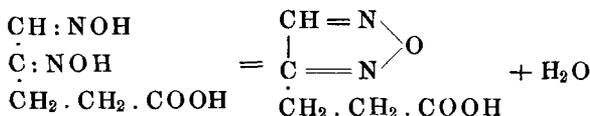


106. Ludwig Wolff und Paul F. Gans:
Ueber Furazancarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

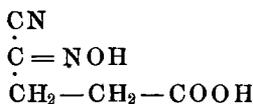
(Eingegangen am 15. April.)

Diisonitrosovaleriansäure verliert, wie der Eine von uns kürzlich darlegte¹⁾, unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure ein Mol. Wasser und geht dabei in eine einbasische Säure, die Furazanpropionsäure, über, deren Bildungsweise durch die Gleichung:



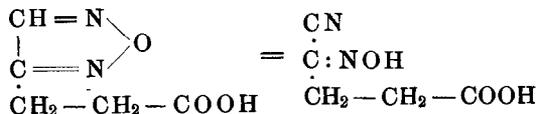
zum Ausdruck gebracht wurde. Die Grundlagen dieser Auffassung bildeten folgende Beobachtungen.

Die Furazanpropionsäure besitzt noch die normale Kette von 5 Kohlenstoffatomen — Ueberführung derselben in Glutarsäure — und enthält ihrem gesammten Verhalten nach die Stickstoffatome weder in Form von Cyan- noch Nitrosogruppen; hierzu gesellt sich noch die interessante Thatsache, dass die Säure durch kalte Natronlauge oder Ammoniak momentan in die isomere Cyannitrosobuttersäure verwandelt wird, deren Constitution sich mit aller Sicherheit durch die Formel



wiedergeben lässt.

Die Umlagerung der Furazanpropionsäure erfolgt demgemäss im Sinne der Gleichung:



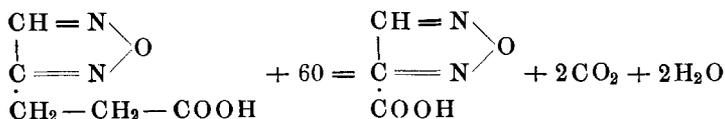
und erscheint durch die Wanderung des Wasserstoffatoms des Furazanringes an Sauerstoff unter Rückbildung der Isonitrosogruppe hervorgerufen.

Eine wichtige Stütze war dieser Art der Interpretation gegeben, wenn es gelang, die Furazanpropionsäure zu Furazancarbonsäure zu oxydiren und in letzterer einen Körper mit dem typischen Verhalten gegen kalte wässrige Alkalien aufzufinden, denn dann war es wohl unzweifelhaft, dass die Verbindungen aus obigem ringförmigen Atom-

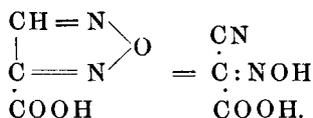
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 260, 79.

complex mit einer Seitenkette von einem bzw. drei Kohlenstoffatomen bestehen.

In der That konnten wir unter besonderen Versuchsbedingungen die Oxydation entsprechend der Gleichung:

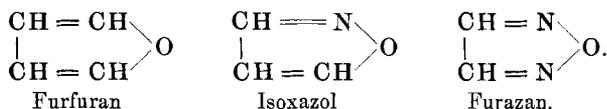


bewerkstelligen und die so erhältliche Furazancarbonsäure mittelst Alkalien in Cyannitrosoessigsäure und des Weiteren in die von Baeyer entdeckte Nitrosomalonsäure überführen. Diese Umlagerung ist der gleichen Art wie die oben für die Furazanpropionsäure angegebene nämlich:



Damit halten wir die gegebene Constitution der in Rede stehenden Furazanverbindungen endgültig erwiesen.

Es wurde früher schon darauf hingewiesen¹⁾, wie sehr der Charakter der Furazanverbindungen verändert erscheint, wenn beide Wasserstoffatome des Ringes durch Radicale ersetzt sind; so ist das Diphenylfurazan von Auwers und V. Meyer²⁾ eine sehr beständige Verbindung, auf welche Natronlauge ohne jeden Einfluss bleibt. Völlig analog liegen nun die Verhältnisse bei den Isoxazolen³⁾, welche als Furfuran aufgefasst werden können, in dem eine an Sauerstoff gebundene Methylgruppe durch Stickstoff ersetzt ist. Sie stehen mithin zu dem Furfuran in derselben Beziehung wie das Furazan zum Isoxazol:



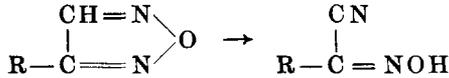
Diese nahen Beziehungen kommen denn auch zum Ausdruck in dem Verhalten der beiden Körperklassen gegen Natronlauge oder Natriumäthylat. Enthalten nämlich diese Verbindungen noch eine an Stickstoff gebundene Methylgruppe, so findet die moleculare Umlagerung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 260, 100.

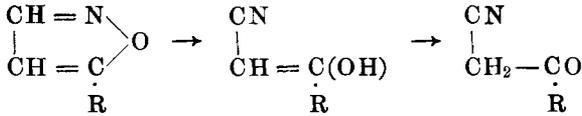
²⁾ Diese Berichte XXI, 809.

³⁾ Claisen und Stock, diese Berichte XXIV, 130.

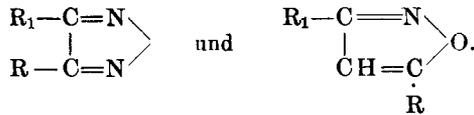
in gleichem Sinne statt, es entstehen Cyannitrosokörper bzw. Cyanketone, wie es die folgenden Schemata versinnbildlichen:



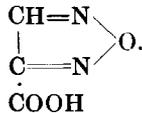
und



Dagegen ist das Molekül dem Einfluss alkalischer Lösungen entzogen, wenn sich an Stelle des Wasserstoffatoms der vermerkten Methingruppe ein Radical (R_1) befindet, z. B. bei:



Oxydation der Furazanpropionsäure; Furzancarbonsäure.



Bei der Oxydation der Säure mittelst übermangansaurem Kalium sind die Versuchsbedingungen von besonderer Wichtigkeit, weil einerseits die Reaction leicht zu weit geht, andererseits ein Theil der Säure unverändert bleibt, wodurch die Reinigung des Productes sehr erschwert wird. Nach folgendem Verfahren gelingt es, 65 pCt. der Theorie an reiner Säure zu erhalten.

Je 2 g der Säure werden in einer Mischung von 20 g concentrirter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser gelöst und bei einer Temperatur von 85—90° mit einer heiss gesättigten wässrigen Lösung von 20 g Permanganat in etwa 4 Portionen derart versetzt, dass man vor weiterem Zusatz des Oxydationsmittels stets völlige Entfärbung der Flüssigkeit abwartet. Die Oxydation verläuft im Anfang ziemlich rasch unter lebhafter Kohlensäureentwicklung, verlangsamt sich später etwas und ist nach Verlauf von 8—9 Stunden beendet. Man filtrirt vom Braunstein ab und schüttelt das Filtrat, welches als Nebenproducte Blausäure und wenig Salpetersäure enthält, direct mit Aether aus. Die neue Säure bleibt anfangs ölig zurück, erstarrt aber bald zu grossen, weissen Blättern, welche durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Benzol in völlig reinem Zustand gewonnen werden können.

In den Mutterlaugen befindet sich ein schwer zu trennendes Gemisch der unveränderten Verbindung mit Furazancarbonsäure, das zweckmässig einer weiteren Oxydation unterworfen wird.

Nach der Analyse besitzt die Säure die Zusammensetzung $C_3H_2N_2O_3$. 0.1970 g (Schwefelsäure-trocken) gaben 0.2271 g Kohlensäure und 0.0275 g Wasser.

0.1814 g gaben 37.6 ccm. Stickstoff bei 11° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_3H_2N_2O_3$	Gefunden
C	31.57	31.42 pCt.
H	1.75	1.54 »
N	24.56	24.49 »

Die Furazancarbonsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Chloroform und Benzol, wenig in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Aus siedendem Benzol krystallisirt sie in grossen, atlasglänzenden Blättern oder Nadeln, welche bei 107° zu farblosem Oel schmelzen.

In wässrigen Alkalien löst sie sich mit tiefgelber Farbe auf und giebt dabei augenblicklich die Salze der isomeren Cyannitrosoessigsäure; durch kochendes Wasser wird sie langsam unter Bildung von Blausäure zersetzt.

Die wässrige Säurelösung röthet Lakmus und liefert mit Carbonaten wohlcharakterisirte, gegen siedendes Wasser wenig beständige Salze.

Furazancarbonsaures Calcium, $(C_3HN_2O_3)_2 Ca + H_2O$, durch Sättigen der kalten Säurelösung mittelst kohlenensaures Calcium dargestellt, krystallisirt in kleinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln; es enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches über Schwefelsäure nicht abgegeben wird. Bei 100° tritt bereits Zersetzung ein.

I. 0.2033 g der lufttrockenen Substanz gaben 0.0970 g Calciumsulfat.

II. 0.1789 g gaben 0.0855 g Calciumsulfat.

	Berechnet	Gefunden	
(für $CC_3HN_2O_3)_2Ca + H_2O$		I.	II.
Ca	14.08	14.01	13.85 pCt.

Die aus dem Salz in Freiheit gesetzte Säure war unveränderte Furazancarbonsäure. Beim Kochen seiner wässrigen Lösung lagert es sich langsam in das später beschriebene Salz der Cyannitrosoessigsäure um; daneben entsteht Blausäure.

Furazancarbonsaures Silber, $C_3HN_2O_3Ag$, fällt als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man die Lösung des Calciumsalzes mit salpetersaurem Silber versetzt. Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in biegsamen, glänzenden Nadeln aus, welche beim gelinden Erwärmen verpuffen. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird es in ein

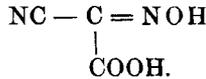
gelbes, krystallinisches, auch in siedendem Wasser kaum lösliches Salz zersetzt.

0.1591 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0.0996 g Chlorsilber und 0.0026 g Silber.

Ber. für $C_3H_2N_2O_3Ag$
Ag 48.86

Gefunden
48.71 pCt.

Umlagerung der Furazancarbonsäure, Cyannitrosoessigsäure,



Furazancarbonsäure wird von überschüssiger Natronlauge mit intensiv gelber Farbe aufgenommen und sofort in Cyannitrosoessigsäure umgewandelt, doch ist es bei Verarbeitung grosser Substanzmengen vortheilhaft, die alkalische Lösung einige Stunden sich selbst zu überlassen. Der mit Schwefelsäure stark angesäuerten Flüssigkeit entzieht Aether sehr leicht die neue Verbindung, welche nach Abdunsten des Lösungsmittels in berechneter Menge zunächst als farbloses Oel hinterbleibt und im Exsiccator bald in eine strahlenförmig krystallisirte Masse übergeht.

Zu den folgenden Analysen wurde die Säure einmal aus einer Mischung von Aether und Benzol und dann aus wenig Wasser umkrystallisirt. Im lufttrockenen Zustand enthält sie $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, welches im Vacuum bei Zimmertemperatur langsam entweicht.

I. 0.1864 g lufttrockene Substanz gaben 0.2025 g Kohlensäure und 0.0419 g Wasser.

II. 0.1776 g gaben 0.1917 g Kohlensäure und 0.0437 g Wasser.

0.1807 g gaben 35.3 ccm Stickstoff bei 11° und 741 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$		I.	II.
C	29.26		29.61	29.43 pCt.
H	2.43		2.46	2.70 »
N	22.76		22.71	— »

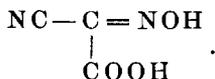
0.1889 g lufttrockene Substanz verloren im Vacuum 0.0135 g Wasser und gaben dann 0.2048 g Kohlensäure und 0.0279 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden
	für $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$	$C_3H_2N_2O_3$	
H_2O	7.31	—	7.14 pCt.
C	—	31.57	31.81 »
H	—	1.75	1.76 »

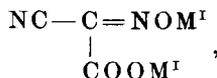
Die Cyannitrosoessigsäure ist in Wasser, Aether und Alkohol sehr leicht, in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff schwer löslich; sie lässt sich am Besten derart reinigen, dass man ihre concentrirte äthe-

rische Lösung mit Benzol bis zur beginnenden Trübung versetzt und in den Exsiccator bringt; es krystallisiren dann prachtvoll ausgebildete, wasserhelle Prismen aus, die an sehr feuchter Luft etwas hygroskopisch sind. Die krystallwasserhaltige Säure schmilzt bei 103° unter Kohlensäureentwicklung zu farblosem Oel, das sich, gegen 130° erhitzt, unter explosionsartigem Aufschäumen in einen gut krystallisirten Körper, vermuthlich Cyanursäure zersetzt. Die wasserfreie Verbindung schmilzt unter den gleichen Erscheinungen bei 129°.

Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und giebt, wie alle Nitrososäuren, mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, welche auf Zusatz einer Mineralsäure verschwindet. Beim Kochen mit Wasser entwickelt die Säure Blausäure, durch kochende Kalilauge wird sie in Ammoniak und Nitrosomalonsäure übergeführt. Diese letztere Reaction ist bezeichnend für die der Säure zuertheilte Constitution:



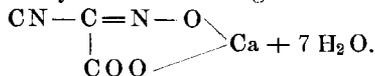
Auffallender Weise verhält sie sich kohlensauren Alkalien und Erdalkalien gegenüber als starke zweibasische Säure und liefert damit Salze von der Formel:



welche im wasserfreien Zustand gelb gefärbt sind und sich in Wasser mit gelber Farbe lösen; die sauren Salze sind farblos. Diese stark-sauren Eigenschaften der Isonitrosogruppe stehen offenbar in ursächlichem Zusammenhang mit der benachbarten Stellung der negativen Cyan-, Carboxyl- und Nitrosogruppen.

Von den Salzen wurden nur die folgenden der Analyse unterworfen:

Neutrales cyannitrosoessigsäures Calcium,



Durch Sättigen der kalten, wässrigen Säurelösung mit kohlen-saurem Calcium erhält man eine gelbe Lösung, welche beim Eindunsten über Schwefelsäure das neutrale Salz in Form weisser, gut ausgebildeter, sechsseitiger Täfelchen abscheidet. Das Salz löst sich leicht in heissem Wasser, weniger leicht in kaltem Wasser und hält in lufttrockenem Zustand 7 Mol. Wasser gebunden. Im Exsiccator verwittert es unter Abgabe von etwa 4 Mol. Wasser zu einem citronengelben Pulver, welches bei 100° kaum Gewichtsverlust erleidet, bei höherer Temperatur sich aber bräunt.

I. 0.2059 g lufttrockenen Salzes gaben im Exsiccator 0.0537 g Wasser ab und lieferten 0.1005 g Calciumsulfat.

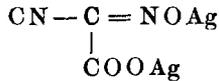
II. 0.2013 g gaben 0.0990 g Calciumsulfat.

	Berechnet	Gefunden	
	für $(C_3HN_2O_3)_2Ca + 7H_2O$	I.	II.
H_2O (4 Mol.)	25.89	26.08	— pCt.
Ca	14.38	14.32	14.45 »

Das gelbe Salz wird beim Verweilen an der Luft oder mit einem Tropfen Wasser überschichtet, unter Wasseraufnahme wieder weiss und löst sich, wie auch das Kalium- oder Natriumsalz, in Wasser mit gelber Farbe auf; man kann hieraus schliessen, dass das Molekül des Calciumsalzes in wässriger Lösung entweder wasserfrei ist oder 3 Mol. Wasser bindet.

Eisenchlorid ertheilt der wässrigen Lösung eine tiefrothe Farbe.

Neutrales cyannitrosoessigsäures Silber,



In der wässrigen Lösung des neutralen Calciumsalzes erzeugt Silbernitrat einen gelben, flockig krystallinischen, in heissem Wasser kaum löslichen Niederschlag, welcher zufolge der Analyse das neutrale Salz vorstellt.

0.1684 g gaben 0.1343 g Chlorsilber und 0.0097 g Silber.

Ber. für $C_3N_2O_3Ag_2$	Gefunden
Ag 65.85	65.73 pCt.

Das Salz verpufft beim gelinden Erwärmen und ist in überschüssiger Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich. Bei vorsichtigem Zusatz von Salpetersäure wird es weiss und verwandelt sich in

Saures cyannitrosoessigsäures Silber, $C_3HN_2O_3Ag$.

Dasselbe fällt auch als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man zu einer wässrigen Lösung der freien Säure salpetersaures Silber fügt.

Es lässt sich leicht aus siedendem, wenig Salpetersäure enthaltendem Wasser umkrystallisiren und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in langen, weissen Nadeln ab.

0.1580 g gaben 0.0196 g Chlorsilber und 0.0085 g Silber.

Ber. für $C_3HN_2O_3Ag$	Gefunden
Ag 48.86	48.98 pCt.

Beim Erhitzen verpufft es; durch anhaltendes Kochen mit Wasser, leichter noch durch gelindes Erwärmen mit sehr verdünntem Ammoniak wird es in das gelbe, neutrale Salz umgewandelt. Durch die Möglichkeit der leichten Ueberführung des weissen Salzes in das gelbe und umgekehrt ist ein bequemes Erkennungsmittel der Cyannitrosoessigsäure an die Hand gegeben.

Verseifung der Cyannitrosoessigsäure zu
Nitrosomalonsäure.

Kocht man 1 Theil der Cyannitrosoessigsäure oder Furazan-carbonsäure mit einer Lösung von 2 Theilen Kali in 6 Theilen Wasser am Rückflusskühler, bis die Entwicklung von Ammoniak aufhört, so enthält die Flüssigkeit die berechnete Menge des Salzes der Nitrosomalonsäure, welche in der von Baeyer¹⁾ angegebenen Weise isolirt, und in Form der bereits bekannten Kalium- und Silbersalze²⁾ analysirt wurde. Die dabei gemachten Beobachtungen stehen mit den Angaben von Baeyer in voller Uebereinstimmung, so dass ein Zweifel über die Natur der Säure nicht walten kann.

Das Kaliumsalz schied sich bei Zusatz von Alkohol zu der mit Essigsäure angesäuerten Lösung anfangs ölig ab, erstarrte aber bald zu weissen Prismen, welche, nochmals in Wasser gelöst und mit Alkohol ausgefällt, bei der Analyse zur Formel $C_3HNO_5K_2 + \frac{1}{2}H_2O$ stimmende Zahlen gaben.

0.1812 g lieferten 0.1465 Kaliumsulfat.

Ber. für $C_3HNO_5K_2 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
K 35.84	36.20 pCt.

Das Silbersalz besass die von Baeyer angegebenen charakteristischen Eigenschaften und die Zusammensetzung $C_3HNO_5Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$.

0.1840 g gaben 0.1464 Chlorsilber und 0.0018 Silber.

Ber. für $C_3HNO_5Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
Ag 60.67	60.81 pCt.

Die aus dem Silbersalz mittelst Salzsäure in Freiheit gesetzte Säure hinterblieb beim Verdunsten der filtrirten Lösung im Vacuum als strahlenförmig krystallisirte Masse, welche durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aether und Benzol in Form glänzender, weisser Nadeln erhalten wurde. Dieselben schmolzen unter Gasentwicklung bei 139°; V. Meyer³⁾ giebt den Schmelzpunkt bei etwa 126° liegend an. Auf dem Platinblech erhitzt, zersetzte sich die Säure unter Zischen und zerfiel beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung in Kohlensäure, Blausäure und Wasser.

Strassburg, im April 1891.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 131, 292.

²⁾ s. a. Conrad und Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 209, 212.

³⁾ Diese Berichte XVI, 608.