

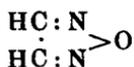
Annalen veröffentlicht werden. Bis dahin sei auch der Vergleich der isomeren Hydrazone und Osazone der Dioxobernsteinsäureester mit den Benzilmono- und -dioximen, sowie verwandten Isomerieerscheinungen verschoben.

17. Ludwig Wolff: Ueber Abkömmlinge des Furazans.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 5. Januar.)

Von dem bis jetzt nicht isolirten Furazan:



leiten sich sowohl Mono- als auch Disubstitutionsproducte ab, welche aus Glyoximen erhalten worden sind und als deren innere Anhydride aufgefasst werden.

Diese beiden Reihen unterscheiden sich, wie ich früher zeigte ¹⁾, wesentlich von einander.

Die Disubstitutionsproducte ²⁾ zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus, während die monosubstituirten Furazane sehr labiler Natur sind und unter dem Einfluss von Alkalien leicht in die isomeren Cyanoximidkörper übergehen:



Auffallender Weise hat es nicht in allen Fällen gelingen wollen, die Glyoxime in die Anhydride überzuführen; so blieben die Versuche von Hantzsch ³⁾ mit Dimethylglyoxim, sowie von Nussberger ⁴⁾ mit Methylglyoximcarbonsäure ohne Erfolg, und es schien, als ob die Möglichkeit der Ringschliessung von der Natur der Substituenten in den Glyoximen abhängig sei, zumal alle bis jetzt dargestellten Furazane mindestens eine sogenannte negative Gruppe — Carboxyl oder aromatischen Rest — enthalten.

Mein Wunsch, diese Verhältnisse aufzuklären, ist die Veranlassung zu den folgenden Versuchen gewesen, aus denen hervorgeht, dass das Dimethylglyoxim und sein Homologes, das Methyläthylglyoxim, eine Sonderstellung nicht einnehmen. Sie lassen sich, wie auch der Methylglyoximcarbonsäureester ⁵⁾, leicht in die zugehörigen Furazane überführen.

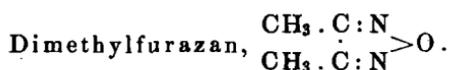
¹⁾ Ann. d. Chem. 260, 79; diese Berichte 24, 1165; s. a. Russanow, diese Berichte 24, 3507.

²⁾ Dodge, Ann. Chem. 264, 178; Nussberger, diese Berichte 25, 2150.

³⁾ Diese Berichte 25, 706.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 2151.

⁵⁾ Ueber diese Versuche werde ich später berichten.



Die Verbindung bildet sich in kleiner Menge beim Kochen von Dimethylglyoxim mit Natronlauge am Rückflusskühler, leichter erfolgt der Uebergang beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160°. Die beste Ausbeute erzielt man, wenn je 1 Theil des Glyoxims mit 5 bis 6 Theilen Ammoniakflüssigkeit 6 Stunden auf 160—170° erhitzt werden. Man trennt das als Oel abgeschiedene Furazan von der überstehenden Flüssigkeit, zieht letztere 1—2 Mal mit wenig Aether aus und schüttelt zur Entfernung event. unverändert gebliebenen Dimethylglyoxims die vereinigten Oele mit Natronlauge durch. Das abgehobene Furazan geht bei der Destillation mit Salzsäurehaltigem Wasser leicht über und siedet nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kalium ohne jede Zersetzung bei 156° (744 mm Druck). Aus 20 g Dimethylglyoxim, welches auf 3 Röhren vertheilt war, erhielt ich 14.8 g Dimethylfurazan, d. i. etwa 90 pCt. der Theorie.

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

Procente: C 48.97, H 6.12, N 28.57.

Gef. » » 48.75, » 6.12, » 28.81.

Moleculargewichtsbestimmung nach V. Meyer im Anilin- und Benzoësäureätherdampf.

Moleculargewicht: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$: 98.

Gef. 100 und 101.

Spec. Gewicht bei 15° = 1.054. Beim Abkühlen mittels Eis-Kochsalzmischung erstarrt das Dimethylfurazan zu einer strahligkrystallinischen Masse, deren Schmelzpunkt bei — 7° gefunden wurde (eingestecktes Thermometer). Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, wenig in Wasser, und wird aus der wässrigen, völlig neutral reagirenden Lösung auf Zusatz von Salzen wieder abgeschieden. Mit Wasserdämpfen ist es sehr leicht flüchtig und besitzt einen charakteristischen, süßlichen Geruch, der an Chloroform erinnert und gestattet, selbst kleine Mengen der Verbindung wahrzunehmen.

Gegen Säuren und Alkalien äusserst beständig, wird das Dimethylfurazan von übermangensaurem Kalium leicht zu Methylfurazancarbonsäure oxydirt. Einige Schwierigkeiten bereitete anfänglich die Gewinnung der Dicarbonsäure.

Methyläthylfurazan

lässt sich in der geschilderten Weise aus Methyläthylglyoxim erhalten und reinigen. Es bildet eine leicht bewegliche, neutrale Flüssigkeit, welche in Wasser untersinkt und in Bezug auf Flüchtigkeit, Geruch und Beständigkeit dem niederen Homologen ausserordentlich ähnlich ist. Der Siedepunkt liegt bei 170.5° (756 mm Druck). In einer Eis-Kochsalzmischung konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden.

Analyse: Ber. für $C_5H_8N_2O$.

Procente: C 53.57, H 7.14, N 25.0.

Gef. » » 53.81, » 7.18, » 25.27.



Die Oxydation des Dimethylfurazans wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt.

Zu einer kalten Lösung von 6 g des Körpers in 150 g verdünnter Schwefelsäure (1:1 H_2O) werden unter häufigem Umschütteln 50 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen gegeben. Sobald eine Probe auf Zusatz von Wasser völlige Entfärbung zeigt, giesst man die dicke Flüssigkeit in Eiswasser, filtrirt ab und zieht das Filtrat einige Male mit Aether aus. Die Säure hinterbleibt zunächst beim Abdestilliren des Aethers als dickes Oel, das im Exsiccator bald erstarrt. Die trockne Krystallmasse, deren Gewicht 5—6 g beträgt, wird durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt. Als Nebenproducte treten Blausäure, Salpetersäure und gewöhnlich auch etwas Furazandicarbonsäure auf; letztere ist in Benzol kaum löslich.

Die Methylfurazancarbonsäure bildet in lufttrocknem Zustand grosse glänzende Blättchen, welche bei 39° schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Sie verwittern über Schwefelsäure, erleiden aber in Folge langsamer Verflüchtigung noch einen weiteren Gewichtsverlust, sodass auf die directe Wasserbestimmung verzichtet werden musste. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 74° und nimmt beim Stehen an der Luft das Krystallwasser wieder auf.

Analyse: Ber. für $C_4H_4N_2O_3 + H_2O$.

Procente: C 32.87, H 4.11.

Gef. » » 33.07, » 4.07.

Analyse: Ber. für $C_6H_4N_2O_3$.

Procente: C 37.50, H 3.12, N 21.87.

Gef. » » 37.45, » 3.21, » 22.03.

Sie wird von Wasser, Aether, Chloroform und heissem Benzol leicht aufgenommen, schwer von Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig und wird im Gegensatz zur Furazancarbonsäure in alkalischer Lösung nicht verändert.

Das Calciumsalz, mittels kohlensaurem Calcium dargestellt, krystallisirt in glänzenden Blättchen und ist in Wasser leicht löslich.

Das Silbersalz, $C_4H_3N_2O_3 Ag$, aus dem Calciumsalz erhalten, lässt sich ohne Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren und wird in Form glänzender, biegsamer Nadeln erhalten. Beim Erhitzen verpufft es.

Analyse: Ber. für $C_4H_3N_2O_3$ Ag.

Procente: Ag 45.95.

Gef. » » 45.70.



kann durch Oxydation der Methylfurazancarbonsäure auf folgende Art gewonnen werden; die Ausbeute lässt wegen der leichten Zersetzlichkeit der Säure zu wünschen übrig.

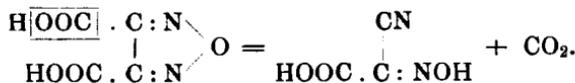
In die abgekühlte Lösung von 1 Th. Säure in 12 Th. verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) werden 3 Th. fein gepulvertes Permanganat portionsweise eingetragen. Wenn das Oxydationsmittel völlig aufgebraucht ist, verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser, filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Die beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende Krystallmasse besteht aus einem Gemisch von Dicarbonsäure und unveränderter Verbindung, welche sich mittels Benzol trennen lassen. Die in Benzol unlöslichen Antheile werden dann wiederholt aus einer Mischung von Aether und Benzol umkrystallisirt. Man erhält so die Säure in Form grosser, glasglänzender Prismen oder Tafeln, welche bei 174° sintern, um bei 178° unter Gasentwicklung zu schmelzen. Sie löst sich leicht in Wasser und Aether, schwer in Benzol und Chloroform; an sehr feuchter Luft ist sie etwas hygroskopisch.

Analyse: Ber. für $C_4H_3N_2O_5$.

Procente: C 30.38, H 1.26, N 17.72.

Gef. » » 30.14, » 1.33, » 17.76.

Die Säure sowohl wie auch die Salze sind dadurch ausgezeichnet, dass sie beim Kochen mit Wasser sehr leicht unter Abgabe von Kohlensäure in die früher beschriebene Cyanoximidoessigsäure¹⁾ bezw. deren sehr charakteristischen Salze übergehen; daneben entsteht Blausäure.



Die Bildung von Furazancarbonsäure, als Zwischenproduct, konnte nicht beobachtet werden.

Auf dieser Umwandlung beruhen die folgenden Reactionen:

1) Die wässrigen Lösungen der Salze des Calciums und der Alkalien sind farblos, werden aber beim Kochen rasch gelb gefärbt und lassen dann, mit salpetersaurem Silber versetzt, das gelbe cyanoximidoessigsäure Silber ausfallen.

2) Essigsäures Kupfer fällt die Säurelösung nicht; kocht man nun, so findet der Farbumschlag von Blau in Grün momentan statt,

¹⁾ Diese Berichte 24, 1165.

es entweicht Kohlensäure und aus der erkalteten Lösung scheiden sich alsbald die grünen, spitzen Täfelchen des von Söderbaum¹⁾ beschriebenen cyanoximidoessigsäuren Kupfers ab.

Das Calciumsalz, in der Kälte mit kohlen-säurem Calcium dargestellt, krystallisirt in weissen, seideglänzenden Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen.

Das Silbersalz, $C_4N_2O_5Ag_2$, fällt aus der Lösung des Calciumsalzes mit salpetersäurem Silber in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers aus, welches sich in heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung löst. Aus der filtrirten und rasch abgekühlten Lösung kommt es in Form weisser, zu Rosetten gruppirter Nadeln heraus. Dieselben explodiren beim Erhitzen.

Analyse: Ber. für $C_4N_2O_5Ag_2$

Procente: Ag 58.06.

Gef. » » 57.62.

Die aus dem Salz in Freiheit gesetzte Säure hatte den Schmelzpunkt der Furazandicarbon-säure.

Bei der Ausarbeitung einer Darstellungsmethode für alkylirte Furazane habe ich eine Beobachtung gemacht, welche mir die Existenz eines isomeren Dimethylglyoxims als wahrscheinlich erscheinen liess. Ich stellte deshalb nach dieser Richtung hin eine Reihe von Versuchen an und unterwarf insbesondere das Dimethylglyoxim so ziemlich allen Reactionen, mit deren Hülfe die Umwandlung von Oximen in Isomere schon gelungen ist. Da diese Versuche von Erfolg nicht begleitet waren, so will ich nur ganz kurz über einen Theil derselben berichten.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Diacetyl in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung erhielt ich stets nur das bekannte Dimethylglyoxim vom Schmp. 234° , und dieses giebt mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid unter den verschiedensten Bedingungen das ebenfalls bekannte Diacetat vom Schmelzpunkt 112° ; letzteres wird durch Natronlauge, Ammoniak oder Salzsäure zu dem ursprünglichen Dioxim verseift.

Wasserfreie Salzsäure, welche in Aether, in Eisessig, in einer Mischung von Eisessig und Essigsäureanhydrid gelöst zur Verwendung kam, blieb ohne Wirkung auf das Dioxim.

Aus seiner Lösung in Natronlauge wird es durch Salzsäure oder Kohlensäure unverändert gefällt.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur kaum ein, in der Wärme findet weitgehende Zersetzung statt, wobei viel Essigsäure auftritt. Beim Erhitzen des Dioxims mit Wasser,

¹⁾ Diese Berichte 24, 1991.

Natronlauge oder Ammoniak im Rohr auf 150—170° bleibt gewöhnlich ein Theil der Verbindung unverändert (Schmelzpunkt 234°); so oft auch die Bedingungen betreffend Höhe der Temperatur und Dauer des Erhitzens gewechselt wurden, niemals konnte die Bildung eines Isomeren beobachtet werden.

Aus diesen Versuchen kann man schliessen, dass das Dimethylglyoxim bezüglich seiner Beständigkeit dem β -Diphenylglyoxim an die Seite zu stellen ist, welches bekanntlich sich in die α - oder γ -Modification nicht zurückverwandeln lässt.

Dem β -Diphenylglyoxim wird auf Grund seines chemischen Verhaltens sowohl von Hantzsch¹⁾ als auch von Beckmann²⁾ die Configuration eines Antiglyoxims zugesprochen, während Hantzsch³⁾ lediglich aus Analogiegründen bei dem Dimethylglyoxim die Synthese der Oximhydroxyle annimmt.

Hrn. C. Schwabe danke ich für seine werthvolle Hülfe.

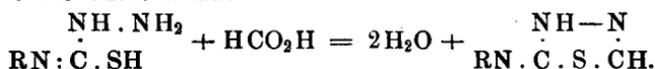
Jena, December 1894.

18. Martin Freund und Hans Hempel: Ueber Abkömmlinge des Tetrazols.

[Mittheilung aus dem I. chem. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

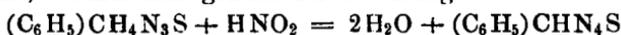
Die 4-Alkylsulfosemicarbazide liefern, wie Pulvermacher⁴⁾ vor Kurzem gezeigt hat, bei der Behandlung mit organischen Säuren Derivate des Thiobiazolins



Es schien nicht ohne Interesse, zu prüfen, ob jene Semicarbazide der salpetrigen Säure gegenüber in analoger Weise reagiren. Wir haben die betreffenden Versuche zunächst in der Phenylreihe durchgeführt und beobachtet, dass eine Lösung des 4-Phenylsulfosemicarbazids in verdünnter Salzsäure⁵⁾ auf Zusatz von Kaliumnitrit einen Körper von der Zusammensetzung



abscheidet, welcher also gemäss der Gleichung



entstanden ist.

¹⁾ Diese Berichte 23, 25.

²⁾ Ann. d. Chem. 247, 15.

³⁾ Diese Berichte 26 1690.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 2312.

⁵⁾ Die 4-Alkylsulfosemicarbazide besitzen nicht, wie Pulvermacher angiebt, neutralen Charakter, sondern lösen sich in Mineralsäure und bilden damit Salze.