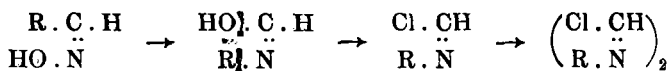


analoge Formanilidderivat enthält. Freilich scheiterten die Versuche zur Isolirung desselben an seiner grossen Zersetzlichkeit. Immerhin scheint danach der Formylgruppe diese Specialreaction eigenthümlich zu [sein; vielleicht, dass sie mit deren Reaction als »Oxymethylen«, zufolge den schönen Untersuchungen von Claisen und W. Wislicenus,] zusammenhängt. Endlich ist zu bemerken, dass auch viele Antialdoxime, z. B. Benzantialdoxim und *o*-Anisantialdoxim, mit Phosphorpentachlorid je nach den Einwirkungsbedingungen mehr oder minder stark gelb gefärbte Lösungen erzeugen, die freilich sehr unbeständig sind, die aber doch vielleicht darauf hindeuten, dass sehr viele Antialdoxime der aromatischen Reihe, wenn auch wohl nur in minimaler Menge, als solche durch Phosphorchlorid im Sinne der Reaction:



in formylirte Anilide bzw. deren dimoleculare Chloride verwandelt werden.

156. A. Hantzsch und J. Urbahn: Zur Kenntniss der Hydroxamsäuren und Oxyfurazanderivate.

(Eingegangen am 27. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Wie wir in einer ersten Mittheilung¹⁾ angeführt haben, entstehen nicht nur aus Oxalester, sondern auch aus Malonsäureäther durch Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung Verbindungen, welche die Hydroxamsäuregruppe zweimal enthalten, also Dihydroxamsäuren.

Wir haben unsere Versuche seitdem auch auf den Bernsteinäther ausgedehnt, und obgleich wir dabei die reine Bernsteinhydroxamsäure nicht gewonnen haben, konnten wir doch diese Substanz wenigstens in Form eines eigenthümlichen Tetracetates isoliren, und dabei constatiren, dass auch die Oxaldihydroxamsäure leicht, die Malondihydroxamsäure nur schwierig ein analoges Product liefert.

Bernsteinäther und Hydroxylamin wirken sowohl bei Anwesenheit von Ammoniak als auch von Natron oder Kali nur sehr langsam auf einander ein; im ersteren Falle erhält man zudem durch Umkrystallisiren des durch überschüssiges Ammoniakgas langsam entstehenden Niederschlages Gemische, in denen sich nachweislich Succinamid neben den Ammonsalzen der Succinaminhydroxamsäure

¹⁾ Diese Berichte 27, 799.

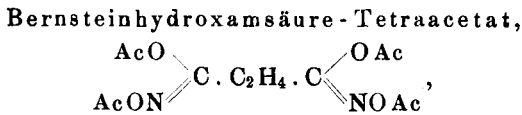
und der Bernsteinhydroxamsäure befindet. Nach sehr häufigem Umkrystallisiren der schwerst löslichen Partieen resultirte Succinamid vom Zersetzungspunkte 245^o.

Analyse: Ber. Proc.: C 41.4, H 6.8, N 24.1.
Gef. » » 40.7, » 6.7, » 23.6.

Die leichter löslichen Antheile, welche die typische Eisenchlorid-reaction der Hydroxamsäuren sehr stark zeigen, liessen sich nicht durch Umkrystallisiren reinigen.

Dass sie ein Gemisch von Succinaminhydroxamsäure und Bernstein-dihydroxamsäure sein dürften, wird durch die Analysen des durch Kochen mit Essig-anhydrid entstehenden krystallisirten Productes wahrscheinlich, welche auf ein durch Succinaminhydroxamsäure-Acetat verunreinigtes Bernsteinhydroxamsäure-Tetracetat hinweisen. Dieses letztere charakteristische Product erhält man indessen besser und reiner, wenn man das die Amidbildung befördernde Ammoniak durch fixes Alkali ersetzt und folgendermaassen arbeitet:

Bernsteinäther und Hydroxylaminchlorhydrat werden in gleichen Mengen mit concentrirter Natronlauge unter Kühlung andauernd bis zur Bildung einer homogenen klaren Lösung geschüttelt. Diese letztere zeigt alle Reactionen der Hydroxamsäuren, bildet auch insbesondere nach dem Neutralisiren mit Essigsäure die charakteristische schleimige, grüne Fällung mit Kupferacetat. Allein dieselbe ist schwer auszuwaschen und erzeugte ausserdem nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff eine Lösung, die zwar die freie Hydroxamsäure, stets aber auch erhebliche Mengen von Salzsäure enthielt, und daher beim Eindunsten und sogar beim Eindunsten durch die spaltende Wirkung der Salzsäure sehr viel Bernsteinsäure regenerirte. Ganz beständig ist dagegen die Hydroxamsäure in alkalischer Lösung; deshalb kann das erwähnte Filtrat nach Zusatz von Ammoniak unzersetzt concentrirt werden. Freilich krystallisirte weder dieses Ammonsalz noch andere Salze, womit zwar die Abwesenheit grösserer Mengen von Bernsteinsäure dargethan, aber auch die Möglichkeit zur Isolirung der Hydroxamsäure ziemlich ausgeschlossen war. Versetzt man aber das mit Ammoniak zur Syrupdicke eingedampfte Filtrat mit Essigsäureanhydrid bis zur klaren Lösung, so krystallisirt nach einiger Zeit in grossen Mengen



in schönen langen Nadeln. Es lässt sich am besten aus Essigsäure umkrystallisiren und durch Waschen mit Alkohol reinigen, schmilzt bei 130^o, ist in Aether kaum, in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in der Hitze ziemlich leicht und ohne jede Zersetzung löslich. Denn

es zeigt weder an sich, noch nach dem Kochen mit Wasser die Eisenchlorid-Färbung. Wohl aber wird es durch Alkalicarbonate und Ammoniak langsam, durch Alkalien ziemlich rasch in seine Componenten gespalten, da die so erhaltenen Lösungen nach dem Ansäuern die Dunkelfärbung mit Eisenchlorid wieder hervortreten lassen.

Uebrigens lässt sich das Tetraacetat auch aus den Einwirkungsproducten von Ammoniak auf ein Gemisch von Bernsteinäther und salzsaurem Hydroxylamin fast rein erhalten, wenn man einen Ueberschuss des Ammoniaks möglichst vermeidet und bei guter Kühlung arbeitet: Die Hauptmenge des gebildeten Salmiaks wird durch Alkohol ausgefällt. Das Filtrat vom Chlorammonium, welches bis zur Syrupconsistenz eingedampft wurde, und auch hier nicht erstarrte, ergab durch Erwärmen mit Essiganhydrid ein mit dem obigen identisches Product:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_8$

Procente: C 45.5, H 5.0, N 8.9.

Gef. » 1. » 45.4, » 5.5, » 8.9.

» » 2. » 45.1, » 5.4, » 8.9.

Analyse 1 bezieht sich auf die vermittels Alkali, Analyse 2 auf die vermittels Ammoniak gewonnene Substanz.

Auch durch Spaltung dieses reinen Tetraacetates mit Alkali oder Ammoniak resp. durch Doppelzersetzung mit Schwermetallsalzen konnte weder ein krystallisirtes Salz noch die reine Dihydroxamsäure gewonnen werden. Bemerkenswerther Weise trat auch hier mit Kupferacetat erst dann eine bleibende Fällung ein, als Alkalichloride in die Lösung gebracht wurden, was darauf hindeutet, dass diese Fällung vielleicht ein Doppelsalz sein dürfte.



bildet sich aus der gewöhnlichen Oxaldihydroxamsäure ebenso leicht, wie das eben besprochene Acetat aus Bernsteinäther. Wird Oxaldihydroxamsäure mit Essiganhydrid bis zur Lösung gekocht, so verschwindet die Eisenchlorid-Reaction, und beim Erkalten scheiden sich sehr wohl ausgebildete würfelähnliche Krystalle von starkem Glanze ab, die nach dem Abpressen und Abspülen mit Aether bei 141° constant schmelzen und sich am bequemsten aus Essigsäure umkrystallisiren lassen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_8$.

Procente: C 41.7, H 4.2, N 9.7.

Gef. » » 41.7, » 4.8, » 9.7.

Das Tetracetat der Oxalhydroxamsäure ist in jeder Weise dem der Bernsteinhydroxamsäure ähnlich; es löst sich unzersetzt in

siedendem Wasser, wird aber durch Erwärmen mit Alkalien in seine Componenten, z. Th. aber auch in Oxalsäure gespalten; denn es entsteht ein nur theilweise in Essigsäure lösliches Kalksalz.

Im Gegensatz zu der glatten Reaction der Oxal- und Bernsteindihydroxamsäure mit Essiganhydrid steht das Verhalten der Malondihydroxamsäure.

Dieselbe löst sich nur langsam und unter merklicher Zersetzung in dem erwärmten Essiganhydrid; aus dem resultirenden dunklen, zähen Syrup setzen sich nur langsam und in kleiner Menge Krystalle vom Schmp. 65–67° ab, die sich in kaltem Wasser kaum lösen, unter warmem Wasser schmelzen, an sich keine Färbung mit Eisenchlorid, wohl aber eine solche nach dem Zerlegen mit Alkali geben, also jedenfalls ein Acetat sind.

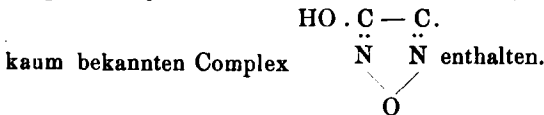
Der Hauptgegenstand der Untersuchung umfasst die

Producte aus Hydroxylamin und Oxalessigäther

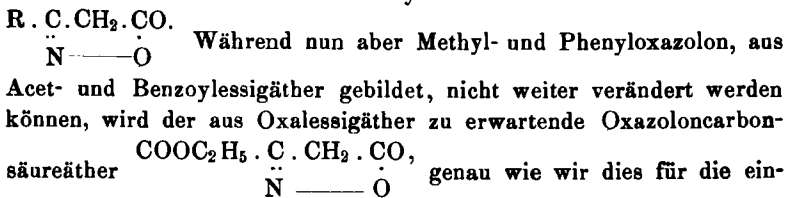
und bedeutet die Wiederaufnahme und Vollendung einer bereits vor 4 Jahren von dem einen von uns begonnenen Arbeit. Zu dieser Zeit, als die Stereochemie der Oxime aufgefunden wurde, aber nur noch wenige Beispiele für dieselbe vorhanden waren, war die Existenz zweier structuridentischer Oximidoätherbernsteinsäuren $\text{COOR} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ von besonderem Interesse, deren eine aus Succinylbernsteinäther, deren andere aus Oxalessigäther bzw. dessen Oxim dargestellt worden war. Hr. Dr. C. Hoffmann, damals Privatassistent, hatte deshalb die Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxalessigäther unter den verschiedensten Bedingungen studirt und dabei auch verschiedene wohl charakterisirte und analysirte Substanzen aufgefunden. Da sich indess hierbei keine neuen Stereoisomerien zeigten, wohl aber solche bei anderen Oximen zahlreich aufgefunden wurden, wurden diese Producte vorläufig zurückgestellt.

Bei Wiederaufnahme der Arbeit durch Hrn. Dr. Schatzmann wollte die Isolirung dieses durch Hydroxylamin bei Anwesenheit überschüssigen Ammoniaks entstandenen Ammonsalzes nicht gelingen; es wurde aus käuflichem Oxalessigäther vielmehr in kleiner Menge Malondihydroxamsaures Ammon gewonnen, und damit der Anstoss gegeben zu den inzwischen veröffentlichten Beobachtungen über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dicarbonsäureäther und den Nachweis von Malonsäureäther und Brenztraubenäther im Verlaufe des käuflichen Oxalessigäthers. Die Isolirung der ursprünglichen Körper ist uns indessen jetzt wieder gelungen und damit zugleich der anfangs gehegte Zweifel beseitigt, ob die fraglichen Körper wirklich sich vom Oxalessigäther ableiten.

Die so entstehenden Producte sind vor Allem wegen ihres Ueberganges in Oxyfurazanderivate bemerkenswerth, welche den bisher noch



Allgemeines. Die Einwirkung von Hydroxylamin bei Gegenwart von Ammoniak auf Oxalessigäther dürfte sich zunächst ganz analog, wie diejenige auf Acet- und Benzoylessigäther vollziehen, d. i. zu inneren Ketoximsäure-Anhydriden oder Oxazolonen führen:



$\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot$
 $\quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot$
 $\quad \quad \quad \text{N} \text{---} \text{O}$ genau wie wir dies für die ein-facheren Ester nachgewiesen haben, durch Hydroxylamin in alkalischer Lösung unter Verwandlung von COOC_2H_5 in $\text{CNOH} \cdot \text{OH}$ übergeführt in Oxazolonehydroxamsäure, $\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HON} > \end{array} \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot$. Das primäre Ammonsalz von der Formel $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$ ist also

Oxazolonehydroxamsaures Ammon.

Die freie Oxazolonehydroxamsäure ist, wie zu erwarten, kaum isolirbar. Dagegen liefert sie einige interessante Umwandlungsproducte:

Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht als Endproduct Cyanoximidoessigsäure $\text{CN} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOH}$. Hierbei wird in der Oxazolonehydroxamsäure zunächst wohl, wie im Methyl- und Phenylloxazon, die Gruppe CH_2 innerhalb des Ringes in CNOH übergeführt, dann aber auch die Hydroxamsäuregruppe in Carboxyl verwandelt, der Ring geöffnet, und so eine Dioximidobernsteinsäure $\text{COOH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOH}$ erzeugt. Eine solche könnte, nach Söderbaum¹⁾, bereits an sich in Cyanoximidoessigsäure übergehen, vielleicht aber auch, worauf verschiedene Beobachtungen hindeuten, vorher Furazandicarbonsäure liefern, die nach L. Wolff²⁾ ebenfalls zu Cyanoximidoessigsäure zersetzt wird.

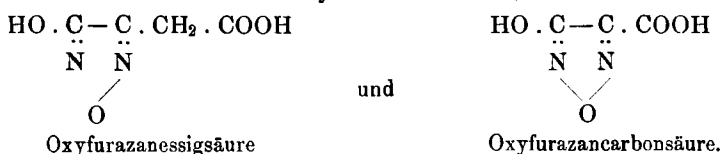
Merkwürdiger ist das Umwandlungsproduct des oxazolonehydroxamsauren Ammons unter dem Einflusse von Alkali. Dasselbe ist der kaum isolirbaren und sehr unbeständigen Oxazolonehydroxamsäure $\text{HO} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ isomer, aber durch so ausserordent-



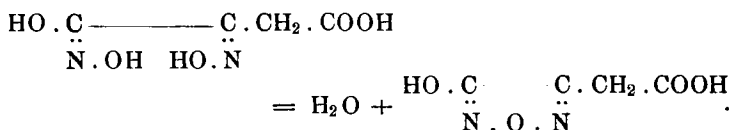
¹⁾ Diese Berichte 25, 1988.

²⁾ Diese Berichte 27, 1165.

liche Stabilität ausgezeichnet, dass die Constitutionsbestimmung schwierig und überhaupt nicht direct ausgeführt werden konnte. Die neue Säure besitzt sicher das der Formel $C_4H_4N_2O_4$ entsprechende Moleculargewicht; sie ist keine Hydroxamsäure mehr, lässt keine Oximhydroxyle mehr nachweisen, ist zweibasisch und wird durch die meisten Agenzien entweder gar nicht angegriffen oder bei eingetretener Einwirkung sogleich in tief eingreifender Weise zerstört. Nur durch Kaliumpermanganat wird sie ziemlich glatt in eine um den Mindergehalt von CH_2 sich unterscheidende Säure $C_3H_2N_2O_4$ übergeführt, die ihr im übrigen sehr ähnlich, insbesondere auch zweibasisch ist und Salze von der Formel $C_3Me_2N_2O_4$ bildet. Danach muss die ursprüngliche Säure $C_4H_4N_2O_4$ die Gruppe CH_2COOH enthalten; der nach Abzug derselben verbleibende Rest $C_2HN_2O_2$ ist weiterhin aufzulösen in C_2N_2O und OH , und die Gruppe C_2N_2O kann unter Hinblick auf die Constitution der ursprünglichen Oxazolonhydroxamsäure nur den Furazanring bedeuten. Denn die hier angeführten und auch die später anzugebenden Reactionen lassen sich nur verständlich machen, wenn man die Säure $C_4H_4N_2O_4$ und ihr Oxydationsproduct $C_3H_2N_2O_4$ als Säuren des Oxyfurazans auffasst; und zwar als



Die Entstehung der Oxyfurazanessigsäure aus Oxazolonhydroxamsäure durch Alkali erfolgt danach folgendermaassen: Der Oxazolonring wird durch das Alkali in der Wärme geöffnet; die alkalistabile Hydroxamsäuregruppe bleibt zunächst intact; es entsteht eine eigenthümliche offene Säure $HO \cdot CNOH \cdot CNOH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Deren beide Oximhydroxyle werden weiterhin in die alkalistabile Synconfiguration gebracht, um sich alsdann zu anhydrisiren und in dieser Form fixirt zu bleiben, d. i. Oxyfurazanessigsäure, zu liefern:



Ganz analog verwandeln sich nach H. Goldschmidt Naphtochinon- und Phenanthrenchinon-Dioxim in furazanähnliche Anhydride, und vor Allem giebt das Dimethylglyoxim nach L. Wolff durch Erhitzen seiner alkalischen Lösung Dimethylfurazan. Ebenso ist die Oxydation der Oxyfurazanessigsäure zu Oxyfurazancarbonsäure völlig analog der Oxydation von Furazanpropionsäure zu Furazancarbonsäure¹⁾.

¹⁾ Wolff und Gans, diese Berichte 24, 1165.

Das Verhalten beider Säuren wird durch diese Strukturformeln ebenfalls befriedigend ausgedrückt. Die Säuren werden durch Salz- und Schwefelsäure nur sehr schwierig angegriffen. Etwas leichter durch Alkali; denn während ihre in der Kälte bereitete alkalische Lösung keine Eisenchlorid-Reaction giebt, tritt solche nach dem Kochen auf, was wohl auf eine Oeffnung des Ringes und Wiederherstellung einer Hydroxamsäure-Gruppe zurückzuführen ist; vielleicht auch auf weitere Zersetzung zu Oximidomalonsäure bezw. Oximidobernsteinsäure. Jedenfalls verhalten sich diese Säuren damit den bisher bekannten Furazanderivaten analog. Dieselben sind dann, wenn die beiden Wasserstoffatome des Furazans $(\text{CH})_2\text{N}_2\text{O}$ substituirt sind, z. B. als Diphenylfuran, Dimethylfuran, Phenylfuran-carbonsäure u. s. w. sehr widerstandsfähig; wird aber nur ein Wasserstoffatom substituirt, wie dies z. B. beim Monophenylfuran $\text{C}_2\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{H}$ und der Furanzan-carbonsäure $\text{C}_2\text{N}_2\text{O} \cdot \text{COOH} \cdot \text{H}$ der Fall ist, so wird der Furanzanring leicht in den isomeren Complex $\text{CN} \cdot \text{CNOH}$ umgewandelt, und zwar durch Alkali, nicht durch Säuren: Phenylfuran verwandelt sich hierbei nach Russanow¹⁾ in Oximidobenzoylcyamid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CN}$, Furanzan-carbonsäure nach Wolff²⁾ in Cyanoximidoessigsäure $\text{CN} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOH}$. Die hier entdeckten Oxyfuran-körper dürften etwa in der Mitte zwischen diesen beiden Gruppen der Furazanderivate stehen; namentlich ist der Oxyfuranring ebenfalls sehr widerstandsfähig gegen Säuren; das Verhalten gegen Alkalien ist noch nicht genügend erforscht.

Dass die beiden Säuren, obgleich sie nur ein Carboxyl enthalten, zweibasisch sind, kann nicht Wunder nehmen. Das zweite Hydroxyl, welches an den Furanzanring phenolartig gebunden ist, wird durch das Fehlen jedes Wasserstoffatoms an dem aus lauter negativen Elementen (C, N und O) gebildeten Furanzanring ähnlich negativ werden, wie das Hydroxyl der Chlor- und Nitranilsäure, die nach den elektrischen Messungen des Einen von uns zu den stärksten Säuren zu rechnen sind³⁾, obgleich sie kein Carboxyl enthalten, sondern ebenfalls nur Hydroxyle, aber in Umgebung lauter negativer Elemente bei völligem Fehlen des Wasserstoffs. Mit diesem Säure-gleichen Charakter des zweiten Hydroxyls hängt auch die Empfindlichkeit der durch Phosphor-pentachlorid erzeugten Chloride, sowie die Unempfindlichkeit beider Säuren gegen Essiganhydrid zusammen. Dass die Oxyfuran-essigsäure durch salpetrige Säure im Gegensatz zu dem Ammonsalz der ihr isomeren Oxazolonydroxamsäure nicht angegriffen wird, lässt sie der Phenyl-essigsäure vergleichen; bei beiden Säuren bleibt die Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ durch salpetrige Säure intact, während dieselbe Gruppe

¹⁾ Diese Berichte 24, 3497.

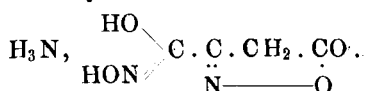
²⁾ Ann. d. Chem. 260, 79.

³⁾ Diese Berichte 25, 837.

bei den echten β -Ketonsäureäthern und ihren Derivaten, (Phenylloxazolon, Oxazolonhydroxamsäure u. a.) hierdurch in $\frac{1}{2}$ CNOH . COOH übergeht.

Experimentelles.

Oxazolonhydroxamsaures Ammon,



Dieses aus Oxalessigäther, Hydroxylamin und Ammoniak primär gebildete, sehr leicht lösliche Salz scheidet sich nur ab, wenn man in ganz concentrirten Lösungen arbeitet, worauf es wohl zurückzuführen ist, dass Schatzmann aus einem unreinen (Malonsäureäther enthaltenden) Oxalessigäther statt dessen das schwerer lösliche Malondihydroxamsäure-Ammon erhielt. Zweckmässig verfährt man folgendermaassen: 20 g salzsaures Hydroxylamin werden in concentrirtester wässriger Lösung mit Ammoniakgas bis zur schwach alkalischen Reaction gesättigt; zu dem Filtrat vom ausgeschiedenen Chlorammonium werden 20 g Oxalessigäther unter Kühlung hinzugefügt, wobei man meist eine gelbe, dickliche, trübe Mischung erhält. Dieselbe wird durch weiteres Einleiten von Ammoniakgas klar und scheidet alsdann den noch in Lösung gebliebenen Antheil des Salmiaks grösstentheils ab. Man filtrirt nochmals, sättigt mit Ammoniak bei 0° und lässt 1—2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Alsdann hat sich das neue Ammonsalz in reichlicher Menge abgeschieden; meist werden zwei Drittel vom Gewichte des angewandten Oxalessigäthers erhalten. Dieses Salz ist für weitere Verarbeitung genügend rein, und ist nur noch für die Analyse aus wenig ammoniakhaltigem Wasser bei gelinder Wärme umzukrystallisiren. Es bildet lange, schief abgeschnittene Prismen und schmilzt unter Schäumen und völliger Zersetzung zwischen 156° und 160°. An der Luft färbt es sich zuerst gelblich, dann röthlich; noch rascher geschieht dies in Lösung.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: C 29.81, H 4.35, N 26.09.

Gef. » » 30.17, » 4.33, » 26.39.

Das Salz reagirt frisch bereitet neutral; meist aber wegen Abgabe von etwas Ammoniak schwach sauer; in Alkohol ist es unlöslich. Mit Eisenchlorid erzeugt es eine intensive tiefrothe Färbung, mit Kupfersulfat ein grünes Kupfersalz, welches sich in Essigsäure löst; mit Bleiacetat eine sich gleich verhaltende, gelbliche Fällung und mit Silbernitrat einen gelblichen Niederschlag, der sich nur schwer in Essigsäure löst. Ammoniakalische Silberlösung, nicht aber Fehling'sche Lösung wird in der Wärme reducirt.

Die Versuche zur Isolirung der reinen Oxazolohydroxamsäure waren erfolglos; sie scheint kaum zu krystallisiren und ist sehr zersetzlich. Die mit Mineralsäuren angesäuerte Lösung des Ammonsalzes giebt einen sehr geringen ätherischen Auszug, der ölig ist und sich rasch roth färbt, aber mit Ammoniak das ursprüngliche Salz regenerirt, also die freie Hydroxamsäure enthält. Auch die Behandlung des Ammonsalzes mit Essigsäure bei gelinder Wärme, die z. B. beim malondihydroxamsauren Ammon zur freien Hydroxamsäure führt, ergab nur eine dunkelbraunrothe Schmiere, die allerdings sämtliche Reactionen des ursprünglichen Salzes zeigte; ebenso wurde durch Essiganhydrid zwar ein Acetat des Hydroxamsäure erhalten — denn das ölige Product zeigte an sich keine Eisenchloridreaction mehr, wohl aber nach dem Behandeln (Verseifen) mit Alkali — allein dasselbe bildete ebenfalls eine dunkle, nicht krystallisirende Masse.

Cyanoximidoessigsäure, $CN \cdot CNOH \cdot CO_2H$, entsteht aus Oxazolohydroxamsäure und salpetriger Säure unter folgenden Bedingungen:

Man löst gleichmoleculare Mengen Ammonsalz und Natriumnitrit in Eiswasser, und versetzt unter guter Kühlung vorsichtig mit verdünnter Salzsäure, wobei sich die anfangs hellgelbe Flüssigkeit purpurroth färbt, auf weiteren Zusatz von überschüssiger Säure aber wieder farblos wird. Diese Rothfärbung ist ein indirecter Hinweis auf die intermediäre Bildung des nach obigen Ausführungen ersten Zwischenproductes, der Oximido-Oxazolohydroxamsäure; denn wie der Eine von uns mit Nussberger fand, sind die analogen Oximidoverbindungen aus Acet- und Benzoylessigäther, Methyl- und Phenylximido-Oxazon durch die rothe Farbe ihrer Salze ausgezeichnet. Die Entfärbung durch überschüssige Mineralsäure bedeutet hier wie dort Zersetzung dieser Salze, bezw. Sprengung des Ringes.

Die im Aetherextract enthaltene Säure wird zur Reinigung durch Zusatz von alkoholischem Ammoniak zunächst in ihr Ammonsalz übergeführt; letzteres wird aus lauem ammoniakhaltigen Wasser vorsichtig umkrystallisirt, wobei die Mutterlauge angesäuert eine rothe, das Salz selbst eine gelbe Eisenchlorid- Reaction giebt. Die durch Schwefelsäure regenerirte und wieder mit Aether ausgezogene Säure ist in Benzol nicht löslich — was die Abwesenheit der mit Cyanoximidoessigsäure isomeren Furazanmonocarbonsäure anzeigt. Durch Umkrystallisiren aus Aether-Benzol wird sie vollständig rein erhalten. Sie zeigt alsdann den für sie charakteristischen Gehalt von $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , welches bei 50° entweicht.

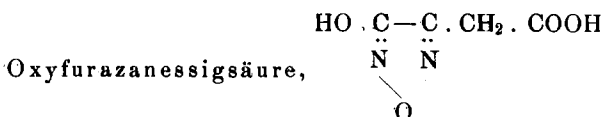
Analyse: Ber. für $\frac{1}{2} H_2O$.

Procenle: H_2O 7.31.

Gef. » » 7.13.

Sie ist in jeder Weise mit der uns von L. Wolff freundlichst zur Verfügung gestellten Cyanoximidoessigsäure identisch; nur sei, in Uebereinstimmung mit Wolff's Privatmittheilung, hervorgehoben, dass die reine Säure nicht, wie in der Literatur angegeben, eine rothe, sondern eine gelbe Eisenchlorid-Reaction giebt, und dass erst die mit Alkali gekochte wässrige Säure nach dem Wiederansäuern Eisenchlorid roth färbt. Zahlreiche Analysen der noch nicht völlig reinen Säure ergaben einen etwas zu hohen Kohlenstoff — und einen entsprechend zu niedrigen Stickstoffgehalt, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, dass sie anfangs von etwas Furazandicarbonsäure begleitet wird, die nachher ebenfalls in Cyanoximidoessigsäure übergeht.

Umwandlung der Oxazolhydroxamsäure durch Alkali:



Ebenfalls bereits vor 3 Jahren wurde von dem Einen von uns zusammen mit Hr. Dr. C. Hoffmann beobachtet, dass das ursprüngliche Ammonsalz durch Kochen mit Alkali in eine der sehr zersetzlichen Oxazolhydroxamsäure isomere, äusserst beständige Säure übergeht. Man kocht das Salz mit überschüssigem Alkali bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist, säuert die hellgelbe Lösung mit Schwefelsäure an, wobei sie tief dunkelroth wird, extrahirt wiederholt mit Aether, presst den bisweilen etwas langsam erstarrenden Rückstand auf der Thonplatte ab und erhält die neue Säure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen, weissen Prismen vom Zersetzungspunkt 158°. Die Ausbeute ist befriedigend, obgleich nicht annähernd quantitativ. Die wässrige Mutterlauge zeigt auch nach anhaltendem Kochen mit Alkali immer noch sehr starke Hydroxamsäurereaction, wodurch angezeigt ist, dass die Isomerisirung unter den bisher eingehaltenen Bedingungen nicht vollständig ist. Aenderungen der Concentration und der Zeit des Kochens beeinflussten die Ausbeute nicht sehr wesentlich. Wohl kann aber die Isolirung des oxazolhydroxamsäuren Ammons umgangen und die Oxyfurazanessigsäure direct aus Oxalessigäther folgendermaassen gewonnen werden:

Eine Lösung von 20 g salzsaurem Hydroxyamin in 50 ccm Wasser wird mit Natriumcarbonat neutralisirt, 20 g Oxalessigäther hinzugefügt und durch allmählichen Zusatz von Natron unter Schütteln in Lösung gebracht. Diese Flüssigkeit wird nach einigem Stehen etwa eine Stunde lang gekocht und dann im übrigen nach den obigen Angaben direct auf die neue Säure verarbeitet. 20 g Oxalessigäther ergeben hiernach durchschnittlich etwa 5 g der reinen Säure vom Schmp. 158°.

Analyse: Ber. für $C_4H_4N_2O_4$.

Procente: C 33.3, H 2.8, N 19.4.

Gef. » » 33.5, » 3.0, » 19.5.

Diese Molecularformel und damit die Isomerie mit Oxazolonydroxamsäure wurde durch verschiedene Moleculargewichtsbestimmungen kryoskopisch in Eisessiglösung (1) und ebullioskopisch in ätherischer Lösung (2) bestätigt:

Mol.-Gew. gefunden nach (1): 155 und 164.

» » » (2): 153 » 149.

Mol.-Gew. ber. für $C_4H_4N_2O_4$: 144.

Oxyfurazanessigsäure ist sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, kaum in Benzol und Chloroform löslich, reagirt sehr stark sauer, bildet tafelförmige Krystalle vom Zersetzungspunkt 158° und färbt Eisenchlorid nicht roth, sondern gelb. Ammoniakalische Silberlösung reducirt sie nicht. Sie ist zufolge der Analyse des Ammon-, Kalk- und Silbersalzes ausgesprochen zweibasisch:

Oxyfurazanessigsäures Ammon kann zur Reinigung und Identificirung der Säure benutzt werden; es krystallisirt leicht in kurzen Prismen mit abgestumpften Ecken und schmilzt unter heftiger Zersetzung bei 174° . Seine Reaction ist neutral.

Analyse: Ber. für $C_4H_4N_2O_4 + 2NH_3$.

Procente: N 31.5.

Gef. » » 31.8.

Oxyfurazanessigsäures Calcium, $C_4H_2CaN_2O_4 + H_2O$, fällt aus der Lösung des Ammonsalzes durch Chlorcalcium meist schwierig aus, obgleich es in reinem Wasser nur schwer löslich ist. Besser erhält man es durch Kochen der Säure mit reinem Kalk, wobei es aus dem eingedampften Filtrate in schönen, rhombischen Prismen krystallisirt. Das lufttrockene Salz verliert sein Krystallwasser bei 150° .

Analyse: Ber. für $C_4H_2CaN_2O_4 + H_2O$.

Procente: H_2O 9.0, Ca 20.0.

Gef. » » 8.8, » 19.8.

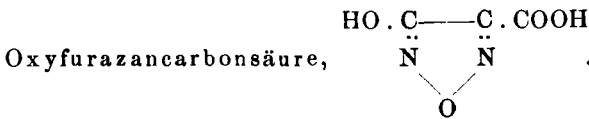
Oxyfurazanessigsäures Silber, $C_4H_2Ag_2O_4$, aus dem Ammonsalz durch Silbernitrat als mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag gefällt, explodirt beim Erhitzen und ergab durch Abrauchen mit Salzsäure:

Analyse: Ber. Procente: Ag 60.1.

» » » 59.9.

Auch Bleisalze werden gefällt; Kupfersalze erzeugen weder Niederschlag noch Farbumschlag. Die bereits oben erwähnte grosse Beständigkeit der Säure zeigt sich darin, dass sie mit concentrirter Salzsäure auf 200° erhitzt werden kann, ohne sich merklich zu zersetzen, und dass sie von concentrirter Schwefelsäure erst bei 140°

partiell unter Bildung von Blausäure und Essigsäure angegriffen wird, partiell aber sogar unverändert sublimirt. Beim Erhitzen für sich zersetzt sie sich sehr heftig; der verkohlte Rückstand enthält etwas Ammonsalz der Säure, das Destillat im Wesentlichen unveränderte Säure. Erhitzen ihres Kalk- und Silbersalzes führte gleichfalls zu explosionsartiger Zersetzung, ohne ein einheitliches Destillat zu liefern. Phosphorpentachlorid erzeugt ein Chlorid, welches mit Wasser die Säure regenerirt; Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid, sowie Natriumnitrit und Salzsäure sind wirkungslos; concentrirte Salpetersäure bewirkt langsame, aber vollständige Zersetzung. Dagegen oxydirt Kaliumpermanganat zu



1 Molekül Oxyfurazanessigsäure wird mit Natriumcarbonat neutralisirt, mit einer Lösung von 2 Molekülen Kaliumpermanganat bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade digerirt und zur völligen Oxydation der noch unangegriffenen Oxyfurazanessigsäure alsdann noch allmählich mit einem kleinen Ueberschuss des Permanganats gekocht. Ohnedem ist es fast unmöglich, analysenreine Oxyfurazancarbonsäure zu gewinnen. Aus den mit Schwefelsäure stark angesäuerten Filtrat vom Braunstein liess sich die reine Säure durch directes Krystallisiren kaum erhalten; Schmelzpunkt und die analytischen Zahlen schwankten stets nicht unerheblich. Zweckmässig versetzt man die direct erhaltenen ätherischen Extracte mit alkoholischem Ammoniak und fällt dadurch das durch Umkrystallisiren aus lauem ammoniakhaltigem Wasser leicht zu reinigende

Oxyfurazancarbonsäure Ammon, $\text{C}_3\text{N}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$.

Dasselbe bildet lange, anscheinend sechseitige Nadeln, ist ziemlich leicht in Wasser löslich und zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 195° ; doch variirt dieser Punkt je nach Art des Erhitzens um einige Grade.

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$.

Procente: C 22.0, H 4.9, N 34.1.

Gef. » » 22.0, » 5.0, » 33.8, 34.2.

Von anderen, durch Doppelzersetzung erhältlichen Salzen ist charakteristisch das Baryumsalz, $\text{C}_3\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ba}$. Dasselbe ist sehr schwer löslich, fällt daher durch Chlorbaryumlösung sofort aus, ist wasserfrei und zersetzt sich über 200° unter starkem Aufschäumen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ba}$.

Procente: Ba 51.7.

Gef. » » 51.6.

Das analog dargestellte Silbersalz schwärzt sich am Lichte leicht und explodirt heftig beim Erhitzen; das ebenfalls in Wasser schwer lösliche Bleisalz löst sich leicht in Essigsäure. Das Calciumsalz erscheint erst nach einiger Zeit; ebenso das in hellblauen octaëderähnlichen Krystallen ausfallende Kupfersalz.

Die freie Oxyfurancarbonsäure wird aus dem reinen Ammonsalz durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen. Die hierbei zurückbleibenden Krusten lassen sich durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus sehr wenig kaltem Wasser in Form von Prismen erhalten.

Während der Schmelz- bezw. Zersetzungspunkt der lufttrockenen Säure wegen ihrer Hygroskopicität etwas variabel ist, schmilzt die im Exsiccator getrocknete Substanz constant bei 175°.

Analyse: Ber. für $C_3H_2N_2O_4$.

Procente: C 27.7, H 1.5, N 21.5.

Gef. » » 27.6, » 1.8, » 21.5.

Weder die freie Säure noch ihre in der Kälte bereiteten Salze zeigen mit Eisenchlorid eine Färbung. Wohl aber tritt dann eine deutliche Rothfärbung ein, wenn man die Säure in alkalischer Lösung erwärmt hat. Dieses Verhalten erinnert völlig an das der Furazancarbonsäure, welche sich in der Kälte ebenfalls nicht mit Eisenchlorid färbt, wohl aber nach dem Erwärmen mit Alkali, in Folge ihres Ueberganges in Cyanoximidoessigsäure. Ob sich aus Oxyfurazancarbonsäure durch Aufspaltung des Ringes Oximidomalonyhydroxamsäure, $HO.CNOH.CNOH.COOH$, bezw. deren weitere Zersetzungsproducte, Oximidomalonsäure oder Oximidoessigsäure bilden, also Verbindungen, die sämmtlich die Eisenchloridreaction geben, wurde nicht festgestellt. Auf jeden Fall muss indessen der Oxyfurazanring $HO.C_2N_2O$ schon deshalb bedeutend stabiler gegen Alkali sein, als der Furazanring $H.C_2N_2O$, weil sich ja Oxyfurazanessigsäure gerade in alkalischer Lösung aus der offenen Oxazolonhydroxamsäure bildet.

Gegen Salzsäure ist auch die Oxyfurazancarbonsäure beständig. Wenigstens reducirt das mit starker Salzsäure versetzte Ammonsalz nie Fehling's Lösung, was bei Oeffnung des Ringes durch die gebildete Hydroxamsäure geschehen müsste; der ätherische Extract regenerirte mit Ammoniak oxyfurazancarbonsaures Ammon vom Zersetzungspunkte 195.

Analyse: Ber. Procente: N 34.1.

Gef. » » 34.1.

Ein Versuch zur Oxydation der Oxyfurazanessigsäure durch Permanganat in stark schwefelsaurer Lösung hatte nicht den günstigen Erfolg, wie bei der Furazanpropionsäure. Der ätherische Extract enthielt Cyanessigsäure, die sich aus Oxyfurazanessigsäure durch Rückverwandlung in Oxazolonhydroxamsäure und dann in Oximidobernsteinsäure ohne jede Oxydation bilden kann. Wahrscheinlich war die Hauptmenge der Säure völlig verbrannt worden.

Auch die Einwirkung von alkalischem Hydroxylamin auf Brenztraubenäther wurde im Anschluss an die Reaction des Oxal-essigäthers studirt, in der Erwartung, hierbei auf analoge Weise zuerst Oximidopropionhydroxamsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{OH}$ und durch deren Anhydrisirung Methyloxyfurazan, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{N}_2\text{O} \cdot \text{OH}$ zu erhalten. Indess gelang es bisher nicht, diese letztere Verbindung zu isoliren.

Versetzt man Brenztraubenäther mit der doppelten Menge einer concentrirten, durch Ammoniak neutralisirten und vom ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirten Lösung von Hydroxylamin und leitet unter Kühlung Ammoniak im Ueberschuss ein, so krystallisirt nach mehrstündigem Stehen nicht ein Ammonsalz der Hydroxamsäure, sondern Oximidopropionamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, in schönen, vierseitigen Prismen vom Schmp. $173-175^\circ$; es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser und Aether, leicht und ohne Zersetzung in kochendem Wasser und in Alkohol und färbt sich mit Eisenchlorid gelb. Dieses Oxim ist mittlerweile zufolge Mittheilung von L. Wolff auch in der Dissertation von Erbstein beschrieben worden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 35.5, H 5.9, N 27.4.

Gef. » » 35.1, » 6.1, » 27.1.

Versetzt man 1 Mol. Brenztraubenäther mit einer neutralisirten Lösung von 2 Mol. Hydroxylamin, so entsteht zuerst nur Oximidopropionsäureäther; derselbe giebt ebenso wenig wie das Oximidopropionamid eine Eisenchloridreaction. Versetzt man aber die Lösung nunmehr mit der berechneten Menge Alkali, so erscheint diese Reaction; es ist Oximidopropionhydroxamsäure in Lösung. Aber beim Kochen an sich und mit überschüssigem Alkali und nachherigem Ansäuern wurde im Aetherauszug nur Oximidopropionsäure und nicht Methyloxyfurazan gefunden.

Nach einer Vermuthung von J. U. Nef¹⁾ soll die von Ehrenberg erhaltene Isofulminursäure identisch sein mit dem Amid der Oxyfurazancarbonsäure. Die zur Beantwortung dieser Frage angestellten vorläufigen Versuche haben, wegen Mangels besonders charakteristischer Merkmale der Isofulminursäure, noch kein eindeutiges Resultat ergeben. Nef beschreibt auch oxyfurazancarbonsaures Kalium. Die demselben zugesprochene rothe Eisenchloridreaction kommt jedoch dem reinen Salze nicht zu; dasselbe färbt sich mit Eisenchlorid gelb und erst nach dem Kochen mit Alkali roth.

Sehr wesentliche Vorarbeiten für diese Untersuchung sind, wie bereits hervorgehoben, der Thätigkeit meines früheren Privatassistenten, des Hrn. Dr. Carl Hoffmann, zuzuschreiben; demselben sei auch hiermit der beste Dank ausgesprochen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 327.