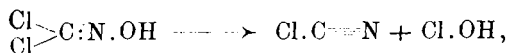
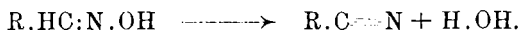


kommen dürfte. Scholl¹⁾ nimmt eine Abspaltung von unterchloriger Säure aus dem primären Dichlorid an:



ein Vorgang, der in der Nitrilspaltung der Aldoxime eine längst bekannte Parallele hat:



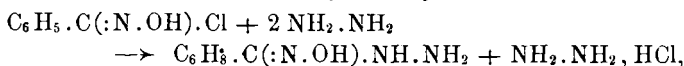
Immerhin wäre auch denkbar, daß die Quellen für Chlor- und Bromcyan verstecktere sind, vielleicht die Polymeren der Knallsäure, die in der sauren Lösung stets vorhanden sein werden. Die aus der Metafulminursäure leicht hervorgehende Cyan-isonitroso-acetyldroxamsäure²⁾, $\text{NC}:\text{C}(\text{N}:\text{OH})\text{C}(\text{N}:\text{OH})\text{OH}$, könnte mit ihrer Nitrilgruppe hierbei in erster Linie in Betracht kommen.

604. Heinrich Wieland: Zur Kenntnis der Hydrazid-oxime.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1909.)

Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dibromfuroxan wurde nach dem gleichen Reaktionsprinzip, das in der vorhergehenden Mitteilung behandelt ist, das Hydrazin-Analoge des Oxal-diamidoxims von der Konstitution $\text{H}_2\text{N}.\text{NH}(\text{HO}:\text{N}):\text{C}:\text{C}(\text{N}:\text{OH}).\text{NH}.\text{NH}_2$ in Form seines Hydrazinsalzes erhalten. Da derartige Verbindungen, denen die naheliegende Bezeichnung »Hydrazid-oxim« gegeben sei, meines Wissens noch nicht beschrieben sind, da sie aber infolge der Kombination der beiden reaktionsfähigen Reste des Hydroxylamins und des Hydrazins am gleichen Kohlenstoffatom immerhin zu einigen bemerkenswerten Reaktionen Anlaß gaben, wurde zur Charakteristik der neuen Gruppe noch das Benzhydrazidoxim durch Umsetzung von Benzhydroxamsäurechlorid mit Hydrazinhydrat,



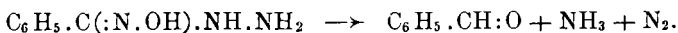
dargestellt und untersucht.

Die Hydrazidoxime besitzen amphoteren Charakter, sie lösen sich gleich den Amidoximen in Mineralsäuren wie in Alkalien. Gegen Säuren sind sie ziemlich beständig, von Alkalien werden sie mit

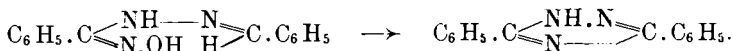
¹⁾ Habilit.-Schrift S. 60.

²⁾ Vergl. dazu diese Berichte **42**, 1349 [1909].

größter Leichtigkeit unter Stickstoff-Entwicklung zersetzt. Bei dieser Reaktion zerfällt Benzhydrazidoxim ziemlich glatt in Benzaldehyd, Ammoniak und Stickstoff nach der Gleichung:

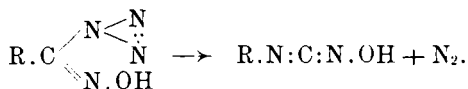


Da aber der Benzaldehyd mit unverändertem Hydrazidoxim sich sogleich kondensiert, so erhält man als Endprodukt Benzaldehyd-benzhydrazidoxim, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{:N.OH}).\text{NH.N:CH.C}_6\text{H}_5$: Diese Verbindung, an sich ganz beständig, wird bei Berührung mit Säuren äußerst leicht unter Wasserabspaltung in den Ring des Diphenyl-triazols verwandelt:

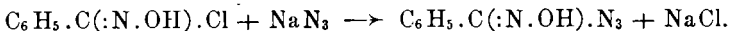


Das größte Interesse wurde der Reaktion der Hydrazidoxime mit salpetriger Säure entgegengebracht. Wenn die Hydrazingruppe ebenso wie in den Säurehydraziden nach Curtius reagierte, so waren Hydroxamsäureazide, $\text{R.C} \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{<N} \\ \text{<N.OH} \end{array}$, zu erwarten, und diese hätten unter

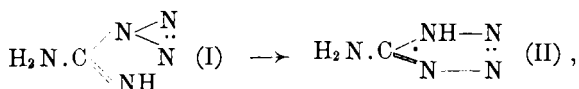
Abspaltung von Stickstoff in gleicher Weise, wie die Säureazide in Isocyanat-oxime übergehen sollen:



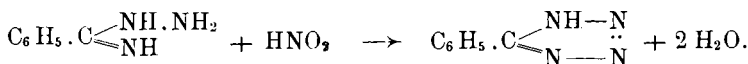
Indes entstehen auf diesem Wege die Hydroxamsäureazide ebenso wenig, wie nach den Versuchen von M. O. Forster, der durch Wechselwirkung zwischen Benzhydroxamsäurechlorid und Natriumazid zum Benzhydroxamsäureazid gelangen wollte¹⁾:



Die Reaktion verläuft also nicht wie im Falle des Aminoguanidins²⁾, wo nach Hantzsch und Vagt³⁾ primär das isolierbare Azid (I) sich bildet, das erst zum Amidotetrazol (II) sich isomerisiert:



sondern nach dem Schema der Tetrazol-Synthese aus den anderen Amidinen, z. B.:



¹⁾ Journ. Chem. Soc. **95**, 184 [1909].

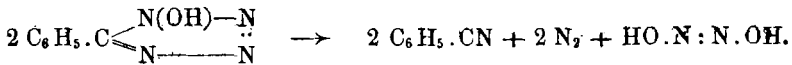
²⁾ Thiele, Ann. d. Chem. **270**, 10.

³⁾ Ann. d. Chem. **314**, 339.

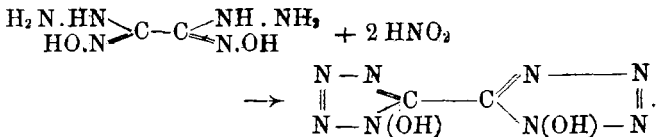
Es entstehen Oxy-tetrazole nach dem Schema:



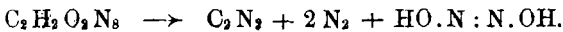
Benz-oxytetrazol ist zuerst von Forster bei der erwähnten Reaktion kürzlich erhalten worden. Er erwähnt seine bedeutende Zersetzlichkeit, nach der es schon in indifferenten Lösungsmitteln unter Stickstoff-Entwicklung (1 Mol.) zerfällt. Auch die Spaltung durch Alkalien verläuft in ähnlicher Weise; es entstehen Benzonitril und Stickstoff. Den Überschuß an Gas, der gefunden wurde, spricht Forster als Stickoxydul an. Bei Einwirkung von verdünntem Alkali konnte nun festgestellt werden, daß eine ziemlich glatte Zerlegung in Benzonitril, Stickstoff und untersalpetrige Säure vor sich geht nach der Gleichung:



Ebenso verhält sich *C-Bis-Oxy-tetrazyl*, das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxal-dihydrazidoxim gewonnen wurde:



Es besitzt wie Phenyl-oxytetrazol den Charakter einer Säure und zerfällt auch durch Alkalien mit großer Leichtigkeit in Stickstoff, untersalpetrige Säure und Dicyan (bezw. Blausäure und Cyansäure):



Die *N-Oxytetrazole* sind also weit weniger beständig, als die Tetrazole. Sie teilen mit ihnen nur die Abspaltbarkeit der Azogruppe in Form von Stickstoff, eine Reaktion, der die Tetrazole aber erst beim Erwärmen mit starken Säuren unterliegen. Die Veränderung des Molekülrestes ist bei den Tetrazolen eine wesentlich andersartige. (Vergl. dazu W. Lossen, Ann. d. Chem. 263, 104; Thiele und Ingle, ebenda 287, 245.)

Der Reduktion setzen die Oxytetrazole bedeutenden Widerstand entgegen.

Spezieller Teil.

Benz-hydrazidoxim, $C_6H_5.C(:N.OH).NH.NH_2$.

Je 3.5 g Benzhydroxamsäurechlorid, in 15 ccm Alkohol gelöst, werden bei -15° tropfenweise zu 3 g Hydrazinhydrat in der gleichen Menge Alkohol gegeben. Die Reaktion tritt, begleitet von geringer

Gasentwicklung, sofort ein. Nach 10 Minuten ist das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt, der abgesaugt und zur Entfernung von salzsaurem Hydrazin mit Wasser digeriert wird. Das Präparat ist rein. Schneeweiße Nadeln vom Zersetzungspunkt 110° . Die Krystallisation aus warmem Alkohol verschlingt viel Material, ohne die Reinheit zu erhöhen.

0.1392 g Sbst.: 0.2842 g CO_2 , 0.0782 g H_2O . — 0.1241 g Sbst.: 31.7 ccm N (20° , 717 mm).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_3$. Ber. C 55.63, H 5.96, N 27.81.

Gef. » 55.68, » 6.24, » 27.53.

Die Verbindung kann im Exsiccator oder an freier Luft einige Monate lang fast unverändert aufbewahrt werden; eingeschlossen, zersetzt sie sich bald. Sie ist schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, ziemlich leicht in Methylalkohol, leicht in Aceton. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung wurden sofort reduziert. Mit Eisenchlorid tritt intensive, kirschrote Färbung auf. In verdünnter (7-prozentiger) Salzsäure löst sich Benzhydrazidoxim und wird durch Natriumacetat wieder in Krystallen aus dieser Salzlösung ausgeschieden. Bei kurzem Stehen krystallisiert das Chlorhydrat in schönen, zu Sternen gruppierten Nadeln aus. Gegen Erhitzen ist die salzsaure Lösung beständig. Dagegen entwickelt sich aus der ebenfalls farblosen Lösung der Substanz in der berechneten Menge Natronlauge schon bei gelindem Anwärmen auf dem Wasserbad unter Gelbfärbung Stickstoff, und der Geruch nach Benzaldehyd und später nach Ammoniak tritt deutlich auf. Gegen Ende der Reaktion, die in ganz kurzer Zeit vorüber ist, hat sich

Benzal-benzhydrazidoxim, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C}(\text{:N.OH}).\text{NH.N:CH.C}_6\text{H}_5$, in nahezu theoretischer Menge in krystallinischen Flocken ausgeschieden (0.38 g aus 0.5 g). Aus Alkohol rasch umkrystallisiert, wird die Substanz in seidenweichen, in Fächerform angeordneten Nadelchen erhalten; sie schmilzt unter Zersetzung bei 120° .

0.0868 g Sbst.: 14 ccm N (16.5° , 721 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_3$. Ber. N 17.57. Gef. N 17.78.

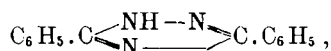
Der gleiche Benzalkörper entsteht, wenn man zur Lösung von Benzhydrazidoxim (0.7 g) in Methylalkohol unter mäßiger Kühlung Benzaldehyd (0.4 g) gibt. Ausbeute 1 g.

Die Eisenchlorid-Reaktion ist anfangs blau und wird nach kurzer Zeit schön grün. Zur Analyse wurde das Präparat auch aus Alkohol vorsichtig umkrystallisiert.

0.1478 g Sbst.: 24.5 ccm N (19.5° , 718 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_3$. Ber. N 17.57. Gef. N 17.93.

Der Übergang in Diphenyl-triazol,

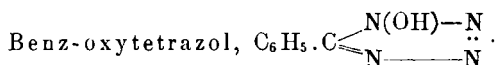


wird am besten erreicht, wenn man zu der Lösung der Benzalverbindung in Alkohol in der Kälte verdünnte Salzsäure gibt. Nach kurzem Stehen ist die Ringschließung eingetreten; man verdampft den Alkohol zum größten Teil und fällt das Triazol mit Wasser aus. Aus 75-prozentigem Alkohol krystallisiert es in perlmutterglänzenden Blättchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten; bei 105° im Vakuum erwärmt, wurde die Substanz wasserfrei und zeigte jetzt den in der Literatur angegebenen Schmp. 192°¹⁾, sowie die dem Diphenyltriazol zukommenden Eigenschaften (Unlöslichkeit in Säuren, große Beständigkeit).

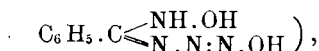
0.1639 g Subst.: 0.4528 g CO₂, 0.0737 g H₂O. — 0.1037 g Subst.: 18.5 ccm N (20°, 722 mm).

C₁₄H₁₁N₃. Ber. C 76.00, H 4.98, N 19.00.

Gef. » 75.35, » 5.00, » 19.35.



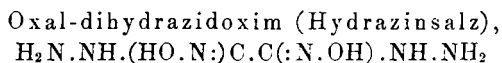
2 g Benzhydrazidoxim werden in 30 ccm 2.5-proz. Salzsäure gelöst und unter Kühlung im Kältegemisch tropfenweise mit der Lösung von 1 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser versetzt. An der Einfallstelle eines jeden Tropfens entsteht ein intensiv gelber Fleck (wahrscheinlich die primär auftretende Diazoverbindung:



der alsbald verschwindet, während sich gleichzeitig das Oxytetrazol in farblosen Nadeln abscheidet. Das Präparat soll sich nicht zusammenballen, sondern in leichten Schuppen die ganze Flüssigkeit durchsetzen; der Geruch nach Benzonitril soll kaum wahrnehmbar sein. Die Ausbeute beträgt 1.5 g. Das Präparat ist für alle Reaktionen genügend rein. Eine weitere Reinigung durch Krystallisation begegnet großen Schwierigkeiten, da auch die kalten Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln (Chloroform und Gasolin) sich häufig ohne jede sichtliche Ursache unter Erwärmung, Gelbfärbung und Gasentwicklung zersetzen; die Lösung enthält dann Benzonitril. Ein aus Gasolin in glänzenden, farblosen Nadeln gewonnenes Präparat schmolz bei 121° unter lebhafter Zersetzung (Forster findet 124°). Der zum Vergleich dargestellte Benzoylkörper besaß dagegen den angege-

¹⁾ Pinuer, Ann. d. Chem. 297, 256 [1897].

benen Zersetzungspunkt von 127° , so daß kein Zweifel an der Identität der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Oxytetrazol-Präparate bestehen kann. Allerdings fand ich die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure weit mäßiger, als ich nach Forsters Angaben (»mild detonation«) erwartet hatte. Erst bei Anwendung einiger Dezigramme Substanz trat eine einigermaßen lebhaftere Zersetzung auf. Im übrigen wurden alle von Forster angegebenen Eigenschaften und Reaktionen angetroffen. Die Spaltung durch Alkalien wurde durch den Nachweis der dabei entstehenden untersalpetrigen Säure vollkommen aufgeklärt. 0.5 g Oxytetrazol wurden in einem kleinen Überschuß verdünnter, halogenfreier Natronlauge auf dem Wasserbad erwärmt. Nachdem die bald einsetzende Stickstoff-Entwicklung aufgehört hatte, wurde das auf der Flüssigkeit schwimmende Benzonnitril in Äther aufgenommen, die in der Kälte vorsichtig mit Salpetersäure angesäuerte Lösung zur Entfernung jeder Spur organischer Substanz einige Male ausgeäthert, und schließlich nach Zugabe von Silbernitrat untersalpetrigsaures Silber durch vorsichtige Neutralisation mit Ammoniak in den gelben, charakteristischen Flocken gefällt. Eine Probe des Salzes hinterließ, auf dem Platinblech erhitzt, metallisches Silber, eine andere gab in angesauerter Jodkaliumlösung die zum Nachweis der untersalpetrigen Säure sehr geeignete, allmählich verlaufende Jodabscheidung.



Dibromfuroxan (vergl. die vorübergehende Mitteilung) wurde in Portionen zu je 3 g in 30 ccm Methylalkohol gelöst, unter Kühlung mit Eiswasser mit 4 g Hydrazinhydrat versetzt. Unter Stickstoff-Entwicklung setzt die Reaktion bald ein, und nach 15-stündigem Stehen ist der beftige Geruch des Dibromfuroxans verschwunden und das Reaktionsprodukt in schönen, farblosen Blättchen auskrystallisiert (1.5—2 g), die sich aber bei ihrer großen Zersetzlichkeit durch Krystallisation nur schwierig reinigen lassen. (Kleine Mengen lassen sich aus Wasser von 80° bei raschem Arbeiten umkrystallisieren.) Zur Gewinnung von Analysensubstanz wurde das Salz daher fraktioniert dargestellt, indem anfangs nur $\frac{1}{5}$ der notwendigen Hydrazinmenge zur Anwendung kam, von dem Abgeschiedenen filtriert und dann mit der Hälfte eine zweite, vollkommen einheitliche Krystallisation herbeigeführt wurde. Die Versuche zur Isolierung des freien Hydrazidoxims fanden in seiner Wasserlöslichkeit und Zersetzlichkeit so große Schwierigkeiten, daß darauf verzichtet wurde.

Wasser (breite Nadeln) oder durch wiederholtes Ausfällen aus der unter Kühlung bereiteten alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure. *Bis*-Oxytetrazyl ist sehr explosiv. Beim Reiben oder unter einem gelinden Hammerschlag detoniert es mit lautem Knall; im Schmelzpunktröhrchen explodiert es bei 176° mit äußerster Heftigkeit. Seine Sensibilität ist mit der des Knallquecksilbers zu vergleichen, seine Brisanz ist wesentlich größer.

0.1258 g Sbst.: 0.0656 g CO₂, 0.0152 g H₂O. — 0.0990 g Sbst.: 58.4 ccm N (18°, 723 mm).

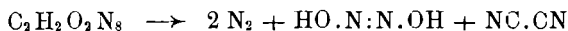
C₂H₂O₂N₈. Ber. C 14.12, H 1.18, N 65.88.

Gef. » 14.22, » 1.34, » 64.75.

Trotz guten Mischens der Substanz traten bei jeder Verbrennung kleine Explosionen auf.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Verbindung auffallenderweise nur unter schwachem Aufschäumen gelöst. Eisenchlorid gibt schwache Braunrotfärbung.

Die organischen Lösungsmittel mit Ausnahme des Alkohols lösen nicht, heißes Wasser nimmt das Oxytetrazol in merklicher Menge auf. Im übrigen ist dieses Oxytetrazol weit beständiger als das Derivat der aromatischen Reihe. Es läßt sich lange Zeit (bis jetzt 5 Monate) ohne wesentliche Veränderung aufbewahren, färbt sich allerdings nach und nach gelb bis braun. Durch Alkalien erleidet es die gleiche Zersetzung wie jenes. 0.1 g, auf dem Wasserbad in verdünnter Lauge erwärmt, gaben 32 ccm Gas (20°, 720 mm), Stickstoff, der nach der analytischen Untersuchung beinahe ganz frei von Stickoxydul war. Aus der Lösung wurde wie oben Silberhyponitrit ausgefällt und exakt nachgewiesen, nachdem zuerst die mitentstandene Blausäure als Cyansilber abgeschieden war. Da außerdem Kohlensäure und Ammoniak in reichlicher Menge gefunden wurden, so besteht die oben gegebene Zersetzungsgleichung



zu Recht (statt der berechneten 33.3 % Stickstoff wurden 34 % gefunden).