

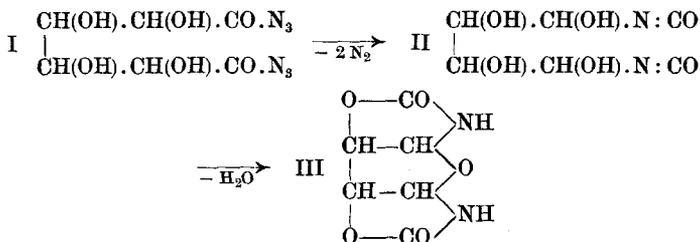
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

## Über das Hydrazid und Azid der 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäure

Von August Darapsky und Max Stauber<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 28. August 1936)

Bei der Zersetzung von Schleimsäure-diazid (I) mit Alkohol oder Wasser hatte der eine von uns<sup>2)</sup> infolge spontaner Umlagerung des wohl zunächst entstehenden Diisocyanats (II) und unter gleichzeitigem Austritt von einem Mol. Wasser eine tricyclische Verbindung (III), das Dilacton der Dioxy-tetrahydrofuran-dicarbaminsäure, erhalten:



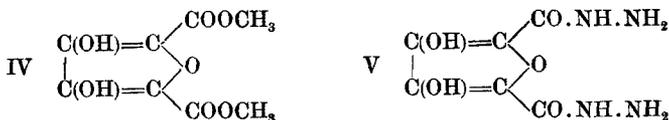
Wir versuchten nunmehr, auf anderem Wege, unmittelbar von einem Furanderivat, nämlich dem 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäure-dimethylester<sup>3)</sup> (IV), ausgehend, über das Hydrazid und Azid zur gleichen Verbindung (III) zu gelangen. Der Ester gab in alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat, seiner phenolischen Natur entsprechend, zunächst ein weißes Bisdiammoniumsalz, bei mehrstündigem Kochen mit Hydrazinhydrat selbst dagegen das hellgelbe Monodiammoniumsalz des zugehörigen Dihydrazids, das mit der berechneten Menge verdünnter Salz-

<sup>1)</sup> Vgl. Max Stauber, Inaug.-Diss. Köln, 1922. Ungedruckt.

<sup>2)</sup> Darapsky, dies. Journ. [2] **94**, 289 (1916).

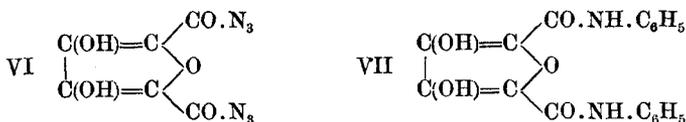
<sup>3)</sup> Hinsberg, Ber. **45**, 2416 (1912).

säure in das farblose freie 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonensäure-dihydrazid (V) übergang.

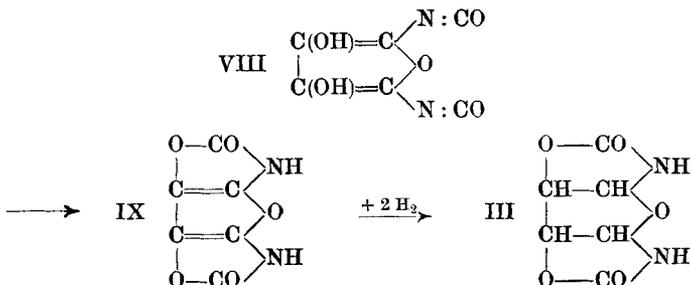


Zur Charakterisierung des Dihydrazids wurden dargestellt das Dihydrochlorid und das Dipikrat sowie weiter die Dibenzal-, Di-o-oxybenzal-, Dicinnamal- und Diacetonverbindung.

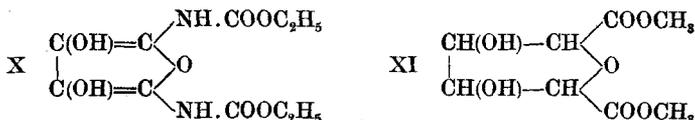
Mit salpetriger Säure lieferte das Dihydrazid (V) das zugehörige Diazid (VI), farblose Nadeln aus Äther, die beim Erhitzen explodieren. Dieses ging mit Anilin in ätherischer Lösung in das citronengelbe Monoanilinsalz über, während beim direkten Erhitzen mit Anilin selbst unter Austritt von Stickstoffwasserstoff das farblose Dianilid (VII) entstand.



Beim Kochen des Diazids (VI) mit Alkohol war analog der Zersetzung des Schleimsäure-diazids Umlagerung des primär entstehenden Diisocyanats (VIII) in das Dilacton (IX) zu erwarten; letzteres sollte endlich bei der Hydrierung eine mit obengenanntem Dilacton (III) identische Verbindung liefern:



Überraschenderweise gab das Diazid (VI) aber mit Alkohol, ohne daß Ringschluß eintrat, das normale 3,4-Dioxyfuran-2,5-diurethan (X), das sich auch durch Erhitzen nicht unter Abspaltung von 2 Mol. Alkohol in das Dilacton (IX) überführen ließ.



Beim Erwärmen des Diazids (VI) in indifferenten Medien, wie Toluol, entstand unter Stickstoffentwicklung ein festes, ziegelrotes Produkt, das sich nicht reinigen ließ und annähernd die Zusammensetzung des Diisocyanats (VIII) besaß, das aber geruchlos war und mit Alkohol nicht in das Diurethan (X) übergang; vielleicht enthielt dieses Produkt das Dilacton (IX).

Wir versuchten endlich, 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäuredimethylester (IV) mittels Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium nach Skita<sup>1)</sup> sowie auf anderem Wege, mit Natriumamalgam, Aluminiumamalgam sowie mit Natrium in siedendem Alkohol, zum zugehörigen Tetrahydroester (XI) zu reduzieren, um diesen alsdann nach der Azidreaktion unmittelbar in das seiner Zeit von dem einen von uns aus Schleimsäurediazid erhaltene Dilacton (III) überzuführen. Es gelang aber in keiner Weise, jenen Ester zu hydrieren; derselbe wurde vielmehr bei allen Versuchen stets unverändert zurückerhalten.

### Beschreibung der Versuche

#### 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäure-dimethylester (IV)

Diesen Ester stellten wir nach der Vorschrift von Hinsberg<sup>2)</sup> durch Kondensation von Oxalester mit Diglykolsäureester dar. Schmp. 220°.

Die erforderliche Diglykolsäure gewannen wir nach den Angaben von Schreiber<sup>3)</sup>: 100 g Bariumhydroxyd werden mit 120 ccm Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und 25 g Monochloressigsäure hinzugegeben. Man erhitzt 10 Stunden am Rückflußkühler, wobei sich das Bariumsalz der Diglykolsäure als sandiger Niederschlag abscheidet. Nach dem Erkalten filtriert man den Niederschlag ab, entfernt geringe Mengen Bariumcarbonat mittels verdünnter Essigsäure und wäscht dann mit viel heißem Wasser aus. Das bei 170—180° ge-

<sup>1)</sup> Ber. 45, 3589 (1912).

<sup>2)</sup> Ber. 45, 2416 (1912).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. (2) 13, 444 (1876).

trocknete Salz ist wasserfrei. Ausbeute: ungefähr 75%. Zur Abscheidung der freien Säure wird das Bariumsalz mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure gekocht, das Bariumsulfat abfiltriert und die Lösung zunächst auf freier Flamme und zum Schluß i. V. auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft.

Diglykolsäure-dimethylester wurde von Anschütz<sup>1)</sup> aus Diglykolsäuredichlorid und Methylalkohol dargestellt. Einfacher erhält man den Ester aus der Säure selbst durch mehrstündiges Kochen der wasserfreien Säure mit der 4-fachen Menge 5% iger methylalkoholischer Salzsäure. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols wird der Rückstand direkt i. V. fraktioniert ohne Anwendung eines Kühlers, damit der Ester nicht schon im Ansatzrohr erstarrt. Sdp. 120° bei 13 mm. Schmp. 35°.

Bisdiammoniumsalz. 2,16 g 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbon säuredimethylester (10 M. M.) löst man in 75 ccm Alkohol unter Erwärmen auf und setzt 1 g Hydrazinhydrat (20 M. M.) zu. Das Bisdiammoniumsalz fällt sofort als weißes, kristallinisches Pulver aus. Man wäscht das Produkt nach dem Absaugen mit Alkohol und Äther und trocknet i. V. über Schwefelsäure. Das Salz ist in Wasser mäßig löslich, in Alkohol und Äther unlöslich. Die wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid ebenso wie der Ester selbst violett. Beim Erhitzen färbt sich das Salz gelb und schmilzt unscharf gegen 168° unter Braunfärbung.

0,2000 g Subst.: 0,2497 g CO<sub>2</sub>, 0,1053 g H<sub>2</sub>O. — 0,2000 g Subst.: 34,3 ccm N (18°, 763 mm).

C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , 2N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (280)	Ber. C 34,28	H 5,71	N 20,00
	Gef. „ 34,07	„ 5,89	„ 19,82

### 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbon säure-dihydrazid (V)

Monodiammoniumsalz. 21,6 g 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbon säure-dimethylester (100 M. M.) werden mit 45 g Hydrazinhydrat (900 M. M.) übergossen. Unter Erwärmung wird der zunächst dicke Brei beim Umschütteln dünnflüssiger, ohne daß Lösung eintritt. Die Mischung wird 3—4 Stunden am

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 273, 65 (1893).

Rückflußkühler auf dem Sandbad zum schwachen Sieden erhitzt und dabei die abgeschiedenen Brocken von Zeit zu Zeit zerdrückt. Das Reaktionsprodukt, ein grobkörniges, hellgelbes Pulver, wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Zur Entfernung des letzten Restes Hydrazin bringt man die Substanz ins Vakuum über Schwefelsäure. Ausbeute: 91 %. Das Salz färbt sich beim Erhitzen über 200° braun, ohne zu schmelzen. In verdünnter Salzsäure löst es sich leicht auf.

0,1240 g Subst.: 36,3 ccm N (23°, 760 mm).

$C_8H_5O_5N_4, N_2H_4$  (248,2) Ber. N 33,84 Gef. N 33,76

2,48 g obigen Hydrazinsalzes (10 M. M.) schlämmt man fein gepulvert in etwa 75 ccm Wasser auf und fügt 5 ccm 2-fach normaler Salzsäure (10 M. M.) zu. Unter ständigem Umrühren erwärmt man gelinde auf dem Wasserbad, worauf sich nach kurzer Zeit das freie Hydrazid als rein weißer Krystallbrei abscheidet, während Hydrazinchlorid in Lösung geht. Nach dem Erkalten saugt man den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuumexsiccator. Das Hydrazid ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzin und Benzol unlöslich, in heißem Wasser etwas löslich. Beim Erhitzen färbt es sich über 200° braun, ist aber bei 260° noch nicht geschmolzen. In verdünnter Salzsäure ist die Substanz klar löslich. Sie ist ebenso, wie ihre Kondensationsprodukte mit Aldehyden und Aceton, schwer verbrennlich.

0,1624 g Subst.: 35,6 ccm N (20°, 762 mm).

$C_8H_5O_5N_4$  (216,1) Ber. N 25,93 Gef. N 25,61

Dihydrochlorid. Man löst das Hydrazid in der eben ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure auf und leitet unter Kühlung mit Eis Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein. Das in konzentrierter Salzsäure schwer lösliche Salz fällt als weißer krystallinischer Körper aus. Die Substanz färbt sich gegen 170° hellbraun, wird bei 220° dunkelbraun und bei 260° fast schwarz. In Wasser ist sie leicht löslich.

0,1144 g Subst.: 18,8 ccm N (22°, 762 mm). — 0,1445 g Subst.:  
0,1417 g AgCl.

$C_8H_5O_5N_4, 2 HCl$  (289) Ber. N 19,39 Cl 24,54  
Gef. „ 19,07 „ 24,26

Dipikrat. Man versetzt eine siedend heiße Lösung von 4,6 g Pikrinsäure mit 2,16 g Hydrazid und bringt den ent-

standenen gelben Niederschlag durch Zugabe weiterer Mengen heißen Wassers eben in Lösung. Beim Erkalten krystallisiert das Pikrat in langen, glänzenden, gelben Nadeln aus, die in Alkohol löslich, in Äther schwer löslich sind. Das Pikrat fällt auch aus der salzsauren Lösung des Hydrazids auf Zusatz einer wäßrigen kalt gesättigten Pikrinsäurelösung aus. Beim Erhitzen färbt sich das Salz bei 180° braun und zersetzt sich allmählich gegen 205°.

0,1200 g Subst.: 20,8 ccm N (15°, 762 mm).

$C_6H_6O_5N_4$ ,  $2C_6H_5O_7N_3$  (674,3) Ber. N 20,77 Gef. N 20,60

**Dibenzalverbindung.** Löst man das Diammoniumsalz des Hydrazids in verdünnter Salzsäure und schüttelt die Lösung mit Benzaldehyd, so bildet sich eine Mischung von Benzaldazin und der Benzalverbindung des Hydrazids, die sich mit Äther voneinander trennen lassen. Zweckmäßiger geht man von dem freien Hydrazid aus, löst dieses in verdünnter Salzsäure und schüttelt mit Benzaldehyd, wobei die Benzalverbindung sofort rein ausfällt. Weißes Pulver. Unlöslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In kalter verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung ziemlich schwer mit gelber Farbe. Schmp. 258° u. Zers.

0,1094 g Subst.: 13,3 ccm N (21°, 767 mm).

$C_{20}H_{16}O_5N_4$  (392,2) Ber. N 14,29 Gef. N 14,24

**Di-o-oxybenzalverbindung.** Scheidet sich beim Schütteln der Lösung des Hydrazids in verdünnter Salzsäure mit Salicylaldehyd als hellgelber, flockiger Körper ab. Nach 12-stündigem Stehen wird die Substanz abgesaugt und mehrmals mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Die hellgelbe Verbindung ist in den gebräuchlichen Mitteln unlöslich. Schmp. über 270°.

0,1204 g Subst.: 13,6 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{20}H_{16}O_7N_4$  (424,2) Ber. N 13,21 Gef. N 12,94

**Dicinnamalverbindung.** Wird in analoger Weise, wie die Benzal- und o-Oxybenzalverbindung, mittels Zimtaldehyd dargestellt. Die Substanz ist intensiv gelb gefärbt und in den gewöhnlichen Mitteln unlöslich. Schmp. 240° u. Zers.

0,1040 g Subst.: 10,9 ccm N (23°, 769 mm).

$C_{24}H_{20}O_5N_4$  (444,3) Ber. N 12,61 Gef. N 12,23

Diacetonverbindung. Man erhitzt das Hydrazid mit einem großen Überschuß von Aceton zum Sieden und filtriert den nicht gelösten Rest ab. Beim Erkalten scheidet sich die Acetonverbindung in weißen Krystallen aus. Nach dem Absaugen wäscht man die Substanz mit kaltem Wasser aus. Sie ist in heißem Wasser löslich, scheidet sich aber beim Abkühlen nur schlecht wieder ab. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz gegen 170° zunächst hellbraun, bei 220° dunkelbraun und bei 260° fast schwarz.

0,1604 g Subst.: 25,8 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{12}H_{16}O_5N_4$  (296,2) Ber. N 18,92 Gef. N 18,67

### 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonensäure-diazid (VI)

5 g Diammoniumsalz des Hydrazids (20 M.M.) löst man in einer Mischung von 200 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure und kühlt die Lösung durch Eisstücke auf 0° ab. Unter ständigem Rühren gibt man allmählich eine gleichfalls gekühlte Lösung von 4,2 g Natriumnitrit (60 M.M.) in 50 ccm Wasser hinzu. Die anfangs schwache Gasentwicklung verstärkt sich gegen Schluß der Reaktion. Man äthert die Flüssigkeit sofort aus, wäscht die ätherische Lösung zur Entfernung von Stickstoffwasserstoff einige Male mit kleinen Mengen Eiswasser und trocknet sie hierauf mit Chlorcalcium. Da das Azid in Äther ziemlich schwer löslich ist, benötigt man zum Ausschütteln ziemlich viel. Beim Trocknen der Lösung scheidet sich meist ein Teil des Azids schon in weißen Nadelchen ab, die sich aber leicht vom Chlorcalcium abschlämmen lassen. Man dampft dann den Äther auf einem schwach erwärmten Wasserbad ab und trocknet den noch warmen Rückstand durch Evakuieren. Das Azid krystallisiert in farblosen kleinen Nadelchen und explodiert, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 148 bis 149°. Ausbeute: ungefähr 60%. Versucht man größere Mengen Hydrazid auf einmal in Azid umzuwandeln, so sind die Ausbeuten bedeutend schlechter. Das nicht ganz trockne Azid zersetzt sich allmählich unter Gelbfärbung. In kalten Alkalien löst es sich mit intensiv gelber Farbe auf und wird aus der Lösung durch Säuren wieder gefällt. Beim Erhitzen mit Alkalien findet Verseifung statt.

0,2015 g Subst.: 60,3 ccm N (17°, 758 mm).

$C_6H_2O_6N_6$  (238,1) Ber. N 35,3 Gef. N 35,10

Anilinsalz. 1,2 g Azid (5 M.M.) werden mit einer Lösung von 1,9 g Anilin (20 M.M.) in etwa 50 ccm absolutem Äther mehrere Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, der gebildete fein krystallinische, citronengelbe Körper abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. V. über Schwefelsäure getrocknet. Auf dem Spatel in die Flamme gebracht, verpufft das Salz. Der Stickstoffgehalt wurde um etwa 1% zu niedrig gefunden.

0,0404 g Subst.: 9,9 ccm N (21°, 766 mm).

$C_6H_2O_6N_6$ ,  $C_6H_7N$  (331,2) Ber. N 29,61 Gef. N 28,68

Mit verdünnten Säuren fällt unter Abspaltung von Anilinsalz das freie Azid aus. Mit Kalilauge gekocht, destilliert Anilin ab, das durch die Chlorkalkreaktion nachgewiesen wurde; der intensiv rote Rückstand entwickelte beim Ansäuern Stickstoffwasserstoff.

### 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonensäure-dianilid (VII)

Das Azid wird mit ungefähr dem 5-fachen Gewicht Anilin im Ölbad allmählich auf 150° erhitzt. Unter lebhafter Entwicklung von Stickstoffwasserstoff bildet sich eine braune Lösung, die nach dem Erkalten fast ganz zu einer zähen Masse erstarrt. Diese wird zur Entfernung von Anilin in einer Reibschale mit verdünnter Salzsäure durchgerieben und der Rückstand mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert. Das Anilid bildet ein fast farbloses Pulver, dessen Schmelzpunkt über 260° liegt.

0,0552 g Subst.: 3,9 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{18}H_{14}O_6N_2$  (338,2) Ber. N 8,28 Gef. N 8,33

### 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbaminsäure-diäthylester (X)

0,5 g trocknes Azid werden mit 25 ccm frisch über Ätzkalk destilliertem Alkohol auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Das Azid geht dabei unter lebhafter Stickstoffentwicklung mit gelber Farbe in Lösung. Nach Beendigung der Gasentwicklung hört man sofort mit dem Erhitzen auf. Beim Verdunsten der intensiv gelben Lösung bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich das Urethan bisweilen als gelbes Pulver ab, das man ab-

filtriert, mit wenig kaltem Wasser wäscht und im Exsiccator trocknet. Schmp. 147°. Beim Verdunsten hinterbleibt häufig, besonders nach dem Abdampfen auf dem Wasserbad eine zähe, gelbe Schmiere, aus der man das Urethan durch Ausziehen mit Dekalin erhält. Die Ausbeute ist in diesem Falle gering. Das Urethan krystallisiert aus Dekalin in kleinen, gelben Nadelchen. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, in Aceton und Eisessig sowie in Wasser und heißem Benzol. Im Vakuum bis dicht unter den Schmelzpunkt erhitzt, sublimieren langsam citronengelbe Nadelchen des unveränderten Urethans; höher erhitzt, zersetzt sich die Substanz unter Dunkelfärbung. Mit Natronlauge erwärmt, entwickelt die Substanz Ammoniak. Setzt man zu der konz. alkoholischen Lösung eine Natriumalkoholatlösung, so scheidet sich das Natriumsalz in gelben Flocken aus, die sich an der Luft sofort braun färben.

0,1500 g Subst.: 0,2390 g CO<sub>2</sub>, 0,0702 g H<sub>2</sub>O. — 0,1128 g Subst.: 10,3 ccm N (27°, 761 mm).

C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> (274,1)	Ber. C 43,78	H 5,14	N 10,22
	Gef. „ 43,47	„ 5,24	„ 10,30

### Zersetzung

des 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonensäure-diazids  
in indifferenten Mitteln

2 g Azid werden mit 25 ccm durch Destillation über Natrium getrocknetem Toluol im Ölbad 4—5 Stunden zum Sieden erhitzt. Unter anfangs lebhafter, gegen Schluß dagegen sehr langsam verlaufender Stickstoffentwicklung geht das Azid in ein ziegelrotes Pulver über, das abgesaugt, mit Äther gut gewaschen und zur Entfernung sehr fest anhaftenden Toluols i. V. bei 100° getrocknet wird. An Stelle von Toluol kann auch ein anderes indifferentes Mittel, wie Benzol oder Dekalin, benutzt werden. Die erhaltene Menge Stickstoff entspricht 2 Mol. auf 1 Mol. Azid. Der geruchlose Körper ist unlöslich in Benzol, Toluol, Alkohol, Dekalin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser. Da sich die Substanz nicht reinigen ließ, wurde das Rohprodukt der Analyse unterworfen. Die erhaltenen Zahlen passen annähernd auf die erwartete Formel des Diisocyanats (VIII) bzw. Dilactons (IX).

0,1050 g Subst.: 0,1498 g CO<sub>2</sub>, 0,0124 g H<sub>2</sub>O. -- 0,0844 g Subst.:  
10,7 ccm N (24°, 756 mm).

C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> (182)	Ber. C 39,56	H 1,10	N 15,39
	Gef. „ 38,92	„ 1,32	„ 14,49

Bei längerem Kochen mit Alkohol geht die Substanz zum größten Teil in Lösung. Nach dem Abdunsten des Alkohols bleibt eine braune, in Benzol und Dekalin unlösliche Schmiere zurück.

Ein Teil Substanz wurde mit der 10-fachen Menge Wasser an einem Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, der mit einer Vorlage mit Barytwasser in Verbindung stand. Es bildete sich ein starker Niederschlag von Bariumcarbonat. Der dunkelbraune Kolbenrückstand schied beim Erkalten ein braunes, amorphes Produkt aus, das sich in Natronlauge unter Ammoniakentwicklung löste. Die gleiche Abspaltung von Kohlendioxyd und Ammoniak fand auch beim Kochen der Substanz mit Säuren und Alkalien statt.