

Krystallisation, in der neben den farblosen Nadeln des Acetals die schönen gelben Prismen des Nitromethoxystilbens deutlich zu erkennen sind. Bei größeren Mengen gelingt eine mechanische Trennung der beiden Substanzen. Sie wird auch, wenn schon unter Schwierigkeiten, durch Extraktion mit wenig gasolinhaltigem Äther erreicht. Die Nitromethoxyverbindung wird schließlich durch Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol analysenrein erhalten. Schmelzp. 88—89°.

Mikroanalyse nach Pregl (ausgeführt von P. Weyland).

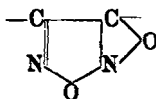
5,384 mg gaben 0,2646 ccm Stickgas bei 21° u. 723 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{13}O_3N$	Gef.
N	5,49	5,45

IV. Zur Konstitution der Furoxane (Glyoxim- peroxyde);

von *Heinrich Wieland*.

Durch die Untersuchungen von Wieland¹⁾ gemeinsam mit Semper und Gmelin ist die Sechsringformel der Glyoximperoxyde durch die Furoxanformel

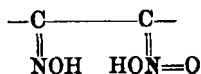


ersetzt worden. Die Beweise, die hier nicht ausführlich wiederholt werden sollen, liegen im wesentlichen in drei Reaktionen:

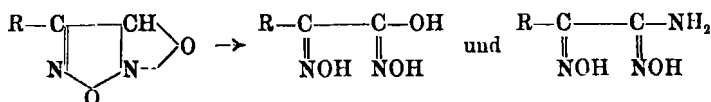
1. in den Beziehungen der Furoxane zu den Furanen,

¹⁾ Diese Annalen 358, 136 (1907); 367, 52, 80 (1909); 375; 297 (1910).

2. in der festgestellten Bildung eines Furoxanes aus einem aci-Nitroxim der Form

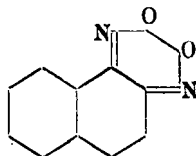


3. in den sehr ausführlich studierten Übergängen einseitig durch Wasserstoff substituierter Furoxane in die Gruppe der Isonitrosohydroxamsäure.



Die Gültigkeit der gegebenen Beweisführung ist in der folgenden Literatur anerkannt worden; man hat die von uns vorgeschlagene Konstitutionsänderung allgemein angenommen.

Zu einer weiteren Umgestaltung der Strukturformel ist nun in den letzten Jahren Green mit seinen Schülern gekommen. Er hat Kombinationen des Ringes $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ mit aromatischen Ringen näher untersucht, wie sie in dem Oxydationsprodukt des β -Naphthochinondioxims, der als Glyoximperoxyd formulierten Verbindung



durch Koreff¹⁾ und Ilinski²⁾ zuerst bekannt geworden sind. Für derartige Verbindungen haben zuerst Forster und Fierz³⁾ und nach ihnen Green und Rowe⁴⁾ einwandfrei nachgewiesen, daß in ihnen der heterocyclische Ring *symmetrisch*, also nicht nach Art des Furoxans konstituiert ist. Denn bei der Zersetzung von o-Nitro-

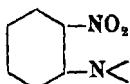
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 181 (1887).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 349 (1887).

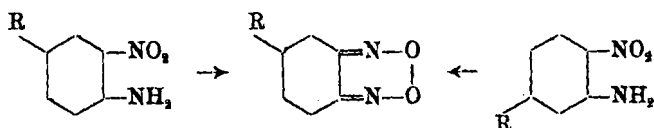
³⁾ Chem. Soc. **91**, 1942 (1907).

⁴⁾ Chem. Soc. **101**, 2452 (1912); **103**, 897, 2023 (1914); Zentralbl. **1918**, I, 629; **1919**, I, 537.

arylaziden (unter N_2 -Abspaltung) sowohl wie bei der Oxydation von o-Nitranilinderivaten durch Hypochlorit entsteht über die Zwischenstufe



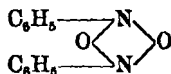
ein Furoxanderivat, das bei verschiedener Stellung eines dritten Substituenten R identisch ist:



Bei asymmetrischer Struktur aber mußten zwei verschiedene Furoxankörper entstehen. Da die Eigenschaften dieser früher als Dinitrosokörper aufgefaßten Verbindungen auch mit der alten Glyoximperoxydformel nicht im Einklang stehen, stellt Green eine Formel für sie auf, in der die beiden Sauerstoffatome brückenartig zwischen die beiden Stickstoffatome gelegt sind.



Die gleiche Struktur hat schon früher Staudinger¹⁾ den Bisnitrosoverbindungen zugeordnet, der dem bimolekularen Nitrosobenzol den Ausdruck



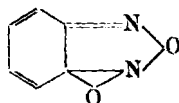
gibt.

Die von Green bearbeiteten Verbindungen sind daher nach seiner Formulierung lediglich intramolekulare Bisnitrosokörper, denen naturgemäß die Dissoziationsfähigkeit der intermolekularen Binitrosoverbindungen fehlt. Als solche haben sie mit den Furoxanen nichts gemein, als das mit dem aromatischen Kern

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 525 (1911).

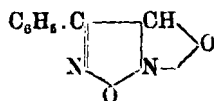
annellierte System N_2O_2 . Aus diesem Grunde halte ich es auch nicht für angängig, diese Bisnitrosostruktur, wie Green es tut, auf die normalen Furoxane zu übertragen.

Daß am aromatischen Kern zur Wahrung seiner Bindungsverhältnisse der Komplex N_2O_2 in Form zweier Nitrosogruppen hinausgedrückt wird, daß nicht ein hydroaromatisches System der Form

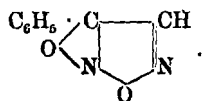


sich herausbildet, ist ohne weiteres verständlich.

Green findet eine merkliche Schwäche meiner asymmetrischen Furoxanformel in dem Umstand, daß bis jetzt keine isomeren Furoxane der ungleichartig substituierten Reihe bekannt geworden sind, z. B. außer dem Phenylfuroxan

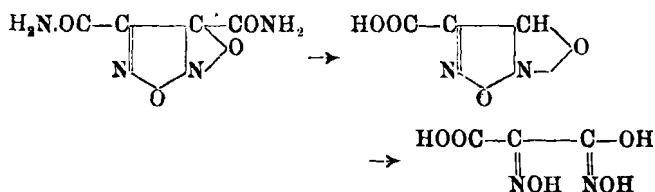


das isomere der Form

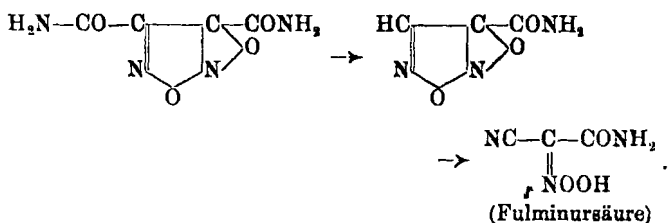


Nun ist zu bedenken, daß die wichtigsten Bildungsweisen für Furoxane (Polymerisation der Nitriloxyde, Oxydation von Aldoximen) an sich zu gleichartig substituierten Produkten führen, daß ferner die Anhydrierung von Nitroximen nur *eine* Form des Furoxans ergeben kann. Nur bei der Oxydation ungleichartig substituiert Glyoxime, wie Phenylglyoxim, die nur an ganz wenigen Beispielen experimentell behandelt ist, könnte man die von Green geforderte Furoxan-isomerie erwarten. Daß sie bei der Spärlichkeit des untersuchten Materials und bei dem minimalen Aufwand an Versuchen bisher nicht aufgefunden zu sein scheint, kann meiner Meinung nach keines-

wegs gegen die Richtigkeit der asymmetrischen Furoxanformel ins Feld geführt werden. Green berücksichtigt übrigens nicht, daß ein positiver Beweis für die Asymmetrie schon vorliegt. In der Gruppe des Furoxandicarbonsäureesters kann nämlich, unter hydrolytischer Abspaltung je einer Carbonamidgruppe, aus dem Diamid der Furoxanring auf beiden Seiten mit ganz verschiedenem Ergebnis aufgespalten werden. Unter der Wirkung von Alkalien wird der Ester und das Diamid an der Seite der Sauerstoffbrücke zerlegt. Man gelangt über das einseitig freigelegte Furoxan, analog wie beim Phenylfuroxan, zur Isonitrosohydroxamsäure.¹⁾



In entsprechender Weise konnte Ulpiani²⁾ beim Kochen des Furoxandicarbonamids die am anderen Ringkohlenstoffatom sitzende Carbonamidgruppe abspalten und so die Liebig'sche Fulminursäure gewinnen.

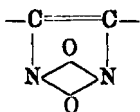


Es scheint mir auf Grund des Vorgebrachten keinerlei Anlaß zu bestehen, mit den Beobachtungen, die an intramolekularen aromatischen Binitrosoverbindungen gemacht worden sind, an der gut gesicherten asymmetrischen Furoxanformel zu rütteln, um so weniger, als die von

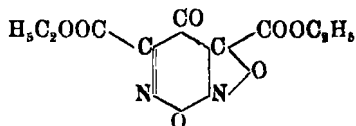
¹⁾ Diese Annalen 367, 56 (1909).

²⁾ Gazz. chim. 35, 7 (1905); vgl. auch diese Annalen 367, 86 (1909).

Green für die ganze Klasse vorgeschlagene Strukturformel



bei dem von Henry und von Pechmann¹⁾ aus Diisositroso-acetondicarbonester durch Oxydation erhaltenen ringhomologen Furoxan der Konstitution



vollkommen versagt.

Diesen theoretischen Ausführungen möchte ich noch eine experimentelle Beobachtung anfügen, die ich im Zusammenhang mit der vorhergehenden Untersuchung in Gemeinschaft mit E. Blümich beim Phenylfuroxan gemacht habe. Das Präparat, das bei der Addition von N_2O_3 an Phenylacetylen erhalten wurde, besaß zu unserer Überraschung nicht den von Scholl²⁾ angegebenen und von Wieland und Semper³⁾ bestätigten Schmelzpunkt der reinen umkrystallisierten Substanz (95°), sondern schmolz um $10-12^\circ$ höher als diese, bei $106-108^\circ$.

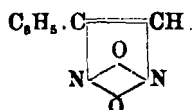
Aus Äther, Methylalkohol, Benzol oder Chloroform umkrystallisiert, bekam die Substanz den alten richtigen Schmelzpunkt. Wir konnten nun feststellen, daß auch das Rohprodukt, das bei der Oxydation von Phenylglyoxim mit NO_2 nach Scholl erhalten wird, den höheren Schmelzpunkt zeigt, der auch hier erst bei der Reinigung herunter geht. Es liegen also offenbar zwei Formen des Phenylfuroxans vor, von denen die höher schmelzende die labile, die niedriger schmelzende die stabile ist. Dieser Umstand spricht gegen die Annahme eines Dimorphismus

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, 997 (1893).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 23, 3504 (1890).

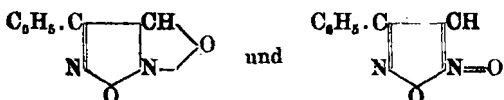
³⁾ Diese Annalen 358, 58 (1907).

verhältnisses, bei dem die Schmelzpunkte der beiden Formen in der Regel entgegengesetzt liegen, außerdem ist es auch nicht möglich, aus einer Lösung durch Animpfen die eine oder andere Form zu erhalten. Das niedriger schmelzende Phenylfuroxan geht überhaupt nicht mehr in das höher schmelzende über. Wir haben es also mit chemischer Isomerie zu tun. Da die Bildung des höher schmelzenden Isomeren bei den beiden Methoden der Darstellung, der Oxydation von Glyoximperoxyd und der Addition von N_2O_3 an Phenylacetylen über den Dinitrosokörper geht, kann man daran denken, dem labilen Isomeren die Struktur der intramolekularen Bisnitrosoverbindung



im Sinne Greens zu geben.

Diese Auffassung ziehe ich einer zweiten möglichen Erklärung vor, nach der auch eine Isomerie zwischen



bestehen könnte. Ich halte diese beiden Formeln nur für verschiedene Ausdrucksmöglichkeiten für ein und dieselbe Verbindung.

Phenylacetylen und N_2O_3 .

Die Lösung von 3 g des Kohlenwasserstoffs in einem Gemisch von 9 ccm Gasolin und 6 ccm Äther wird auf das gleiche Volumen einer kalt gesättigten Natriumnitritlösung geschichtet. Durch einen Tropftrichter, dessen Rohr bis auf den Boden des Kolbens reicht, läßt man 25 ccm 4 n-Schwefelsäure im Verlauf von $\frac{3}{4}$ Stunden langsam einfließen; das ständig geschüttelte Reaktionsgefäß wird in Eis gekühlt. Nach einiger Zeit, nachdem die Lösung sich über Hellgelb allmählich dunkelbraun gefärbt hat, beginnt die Krystallabscheidung, die man

durch einstündiges Stehen vollständig werden läßt. Dann wird abgesaugt, erst mit Wasser, hierauf mit Äther-Gasolin (1:1) und schließlich mit wenig eiskaltem Äther gewaschen. Das entstandene *Phenylfuroxan* wird so nahezu farblos in einer Ausbeute bis zu 75 Proz. des angewandten Phenylacetylen erhalten. Das Präparat schmilzt, von 105° ab sinternd, bei 108° unter Zersetzung. Es ist analysenrein.

0,1421 g gaben 0,3103 CO₂ und 0,0528 H₂O.

0,1161 g „ 15,2 ccm Stickgas bei 15° und 707 mm Druck.

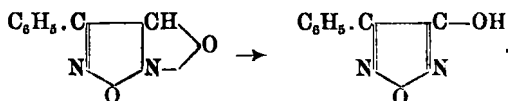
	Ber. für C ₈ H ₆ O ₂ N ₂	Gef.
C	59,32	59,55
H	3,70	4,16
N	17,27	17,33

Beim Umkrystallisieren der so erhaltenen α -Form aus Methylalkohol, Äther, Benzol und Benzol-Gasolin sinkt der Schmelzpunkt um 10—12° auf die für das Phenylfuroxan nach Scholl, Wieland und Semper festgestellte Temperatur 96—97°. Stickstoffbestimmung der aus Methylalkohol umkrystallisierten Substanz:

0,0641 g gaben 10,1 ccm Stickgas bei 16° und 731 mm Druck.

	Ber. für C ₈ H ₆ O ₂ N ₂	Gef.
N	17,27	17,54

Die chemischen Eigenschaften der beiden Formen sind durchaus identisch. Zum sicheren Nachweis der Identität des aus Phenylacetylen und N₂O₃ erhaltenen Produkts mit Phenylfuroxan wurde es nach den Angaben von Wieland und Semper¹⁾ durch Natriumcarbonat in das isomere *Phenylloxylfuroxan* umgelagert:



Schmelzpt. 106—107° (aus Benzol) statt 110—111°.

0,0644 g gaben 10,25 ccm Stickgas bei 16° und 726 mm Druck.

	Ber. für C ₈ H ₆ O ₂ N ₂	Gef.
N	17,27	17,59

¹⁾ Diese Annalen 358, 59 (1907).

Phenyloxyfurazan zeigt im Gegensatz zu den beiden Formen des Phenylfuroxans eine rote Farbreaktion. Ferner wurde durch Einwirkung von Ammoniak das Amidoxim der Konstitution $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \parallel \\ NOH \end{smallmatrix} - C \begin{smallmatrix} \parallel \\ NOH \end{smallmatrix} - NH_2$ her-

gestellt. Schmelzp. 151° (W. u. S. 154°). Sein Dibenzoylderivat (Schmelzp. $174-175^\circ$ anstatt $175-176^\circ$) wurde analysiert.

0,1346 g gaben 18,2 ccm Stickgas bei $17,5^\circ$ und 708 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{17}O_4N_3$	Gef.
N	10,85	10,74

Die hochschmelzende α -Form wird auch als erstes Produkt bei der Darstellung des Phenylfuroxans nach Scholl durch Dehydrierung von Phenylglyoxim mit NO_2 erhalten. Es wurde in absolut ätherischer Lösung mit der doppelten Menge gegenüber der Theorie an NO_2 oxydiert, nach 5 Minuten mit Wasser ausgeschüttelt, der Äther schnell abgedunstet, der krystallisierte Rückstand mit wenig eiskalten Äther gedeckt und dann abgesaugt. Farblose, breite Blätter vom Schmelzp. 108° (Sinterung ab 105°).

0,2348 g gaben 37,75 ccm Stickgas bei $25,5^\circ$ u. 701 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_5O_3N_2$	Gef.
N	17,27	16,99

Beim Umkrystallisieren aus den oben angeführten Lösungsmitteln sank auch hier der Schmelzpunkt auf $95-96^\circ$, ohne daß sich die Zusammensetzung des Präparats geändert hätte.

0,1319 g gaben 21,2 ccm Stickgas bei 22° und 701 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_5O_3N_2$	Gef.
N	17,27	17,16

Die Anlagerung von N_2O_3 an Phenylacetylen führt auch bei Ausschluß von Wasser zum Phenylfuroxan. Man leitet die aus Arsenik und Salpetersäure D. 1,23 entwickelten und durch Phosphorpentoxyd getrockneten Gase in die mit Eis gekühlte Lösung von 2 g Phenyl-

acetylen in 3 ccm absol. Äther und 6 ccm Gasolin einige Zeit lang ein. Die intensiv dunkelgrün gewordene Farbe der Lösung schlägt plötzlich in Gelbbraun um, während das Reaktionsprodukt sich in Masse ausscheidet, derart, daß die Lösung zu einem Krystallbrei geseht. Es wird abgesaugt und mit kaltem Äther-Gasolin im angewandten Verhältnis gründlich gewaschen. Die Ausbeute ist gut. Das Präparat ist aber weniger rein, als nach den beiden vorher angegebenen Methoden. Sein Schmelzpunkt liegt nicht ganz scharf bei 92—93°, im übrigen wurde durch Überführung in *Phenylloxyfuran* (Schmelzp. gef. 109—110°) die Identität mit Phenylfuroxan sicher festgelegt.

(Geschlossen am 28. Mai 1921.)