

0.1252 g Subst.: 17.6 ccm N (16°, 725 mm).

$C_{17}H_{12}O_5N_4$. Ber. N 15.94. Gef. N 15.84.

Beide Substanzen sind beständig gegen kalte Natronlauge und werden von Natriumäthylatlösung beim Erwärmen nicht umgelagert, sondern normalerweise verseift.

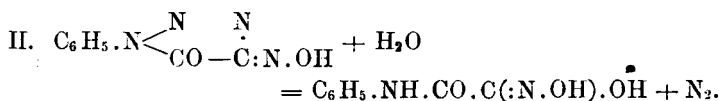
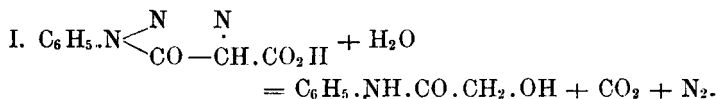
Auch Versuche, das Phenyl-methyl-oximido-pyrazolon mit Phosphorpentachlorid umzulagern oder das Natriumsalz desselben durch Erhitzen zur Isomerisation zu veranlassen, führten nicht zur Phenylmethyltriazolcarbonsäure.

632. Otto Dimroth und Oskar Dienstbach: Über die Aufspaltung des 1-Phenyl-4-oximido-5-triazolons.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1908.)

In Folgendem soll über die Fortführung der von dem einen von uns gemeinsam mit L. Taub begonnenen Versuche¹⁾ berichtet werden. Zur leichteren Orientierung sei kurz wiederholt, daß wir gefunden hatten, daß das 1-Phenyl-5-triazolon und seine Derivate mit großer Leichtigkeit 2 Atome Stickstoff verlieren, wobei der Triazonlonring sich öffnet und Wasser oder auch Salzsäure usw. addiert wird. So zerfällt die 1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäure²⁾ beim Erwärmen mit Wasser in Kohlendioxyd, Stickstoff und Glykolsäureanilid nach Gleichung I, und analog erhält man aus 1-Phenyl-4-oximido-5-triazolon nach Gleichung II Stickstoff und Oxanilhydroxamsäure:



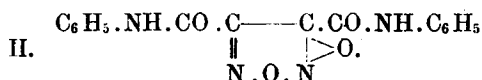
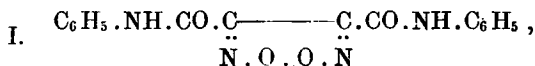
Bei dieser letzteren Reaktion entstehen aber außerdem gleichzeitig zwei Verbindungen von der Formel $C_{16}H_{12}O_4N_4$, vom Schmp. 187° und 195°, die man sich aus 2 Molekülen Oxanilhydroxamsäure — $C_8H_8O_3N_2$ — unter zweimaligem Austritt von Wasser entstanden denken kann. Die Frage nach der Konstitution dieser beiden Sub-

¹⁾ Diese Berichte 39, 3912 [1906]. ²⁾ Ann. d. Chem. 335, 90 [1904].

stanzen war damals noch nicht zum Abschluß gebracht worden und damit beschäftigt sich nun die vorliegende Untersuchung.

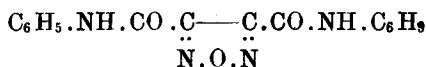
A. Substanz vom Schmp. 187°.

Diese Verbindung wurde in der ersten Mitteilung als Glyoxim-peroxyd,-dicarbonsäureanilid aufgefaßt, und die eingehendere Untersuchung hat diese Anschauung nur bestätigen können. In der Formulierung muß aber trotzdem eine Änderung eintreten, denn in der Zwischenzeit haben Wieland und Semper¹⁾ durch gute und gewichtige Gründe dargetan, daß die sogenannten Glyoximperoxyde wenig Ähnlichkeit mit notorischen Peroxyden zeigen, und sind für eine abgeänderte Formel mit brückenartig gebundenem Sauerstoff eingetreten. Wir schließen uns dieser Auffassungsweise an und setzen daher an die Stelle der früheren Formel (I) die modifizierte Strukturformel (II):



Dementsprechend ist der Name in Endoxy-dihydrofuran-dicarbonsäureanilid²⁾ oder nach der Wielandschen Nomenklatur in Furoxan-dicarbonsäureanilid umzuändern.

Die Gründe für die Aufstellung dieser Konstitutionsformel liegen einerseits, wie schon früher angedeutet, in der Bildungsweise der Substanz aus Oxanilhydroxamsäurechlorid und Natriumacetatlösung, wobei sich ein Nitriloxyd als Zwischenprodukt durch den Geruch nachweisen läßt, eine Entstehung, welche einer allgemeinen Bildungsweise der Glyoximperoxyde entspricht. Der endgültige Beweis aber wurde nun erst erbracht durch die Reduktion zu dem um ein Sauerstoffatom ärmeren Furazan-dicarbonsäureanilid,

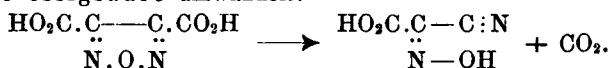


Die Reduktion gelingt recht glatt mit Zinnchlorür in mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig. Die Konstitution dieses Furazandicarbonsäureanilids aber ergab sich aus seinem Verhalten gegen Alkali.

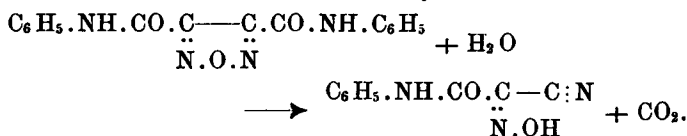
¹⁾ Ann. d. Chem. **358**, 36 [1907].

²⁾ Auf Vorschlag des Hrn. Prof. P. Jacobson, vergl. auch diese Berichte **41**, 168—169 Anm. [1908].

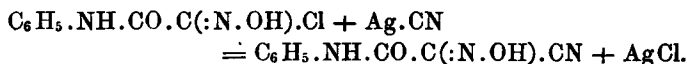
L. Wolff hat vor längerer Zeit gefunden, daß sowohl die Mono- wie die Dicarbonsäure des Furazans, letztere unter Abspaltung der einen Carboxylgruppe, sich in alkalischer Lösung leicht in Cyan-oximido-essigsäure umwandelt:



Analog bildet sich aus unserem Dianilid beim Erwärmen mit Natronlauge oder mit alkoholischem Kali, indem eine Carbanilidgruppe verseift wird und Kohlensäure verliert, Cyan-oximido-acetanilid:

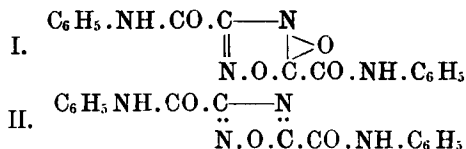


Das Cyanoximidoacetanilid ließ sich aus Oxanilhydroxamsäurechlorid und Cyansilber synthetisieren, wodurch die Struktur sichergestellt wird:



In seinen Eigenschaften gleicht es völlig dem Cyanoximidoacetamid¹⁾, das in freiem Zustand farblos ist, während die Salze gelbe Farbe besitzen. Bei dem Anilid sind die Salze ebenfalls gelb, die freie Säure aber existiert sowohl in der farblosen wie in der gelben Form. Mit Eisenchlorid geben Amid wie Anilid eine schwache Orangefärbung.

Schließlich mag darauf hingewiesen werden, daß für die Substanz vom Schmp. 187°, die soeben als Endoxy-dihydrofurazan-dicarbonsäureanilid gekennzeichnet wurde, nach ihrer Bildungsweise noch die Formel eines Endoxy-dihydroazoxim-dicarbonsäureanilids (I) zu berücksichtigen war, denn Wieland und Bauer²⁾ erhielten durch spontane Chlorwasserstoffabspaltung aus dem Benzhydroxamsäurechlorid das Dibenzenyl-endoxydihydroazoxim. Dann mußte aber das Reduktionsprodukt das Azoximdicarbonsäureanilid (II) sein, womit die Aufspaltung zum Cyanoximidoacetanilid nicht zu vereinbaren ist:



¹⁾ Identisch mit Desoxyfulminursäure. Nef, Ann. d. Chem. **280**, 331 [1894].

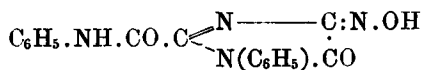
²⁾ Diese Berichte **39**, 1486 [1906]; **40**, 1674 [1907].

als grünen, schleimigen Niederschlag. Er besitzt kolloidale Eigenschaften und ließ sich daher von anhaftendem Natriumacetat durch Auswaschen nicht völlig trennen. Beim Eindampfen der mit Schwefelwasserstoff entkupferten Lösung erhält man daher nicht die freie Oxalohydroxamsäure, sondern vielmehr ein schön krystallisierendes Mononatriumsalz, $\text{HO} \cdot (\text{HO} \cdot \text{N} \cdot) \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{Na}$.

Dieselbe Zusammensetzung und Formel schrieben Lossen, Behrend und Schäfer¹⁾ einem Salz zu, das sie durch Zusammenbringen von Oxalester mit 2 Molekülen Hydroxylamin in alkoholischer Lösung und Zusatz von alkoholischem Natron darstellten. Da die Eigenschaften unserer Substanz in keiner Weise mit dem Lossenschen Salz übereinstimmten, haben wir seinen Versuch nachgearbeitet und konstatiert, daß der Stoff, den Lossen und seine Mitarbeiter in Händen hatten, nichts anderes ist, als das Natriumsalz der Oxalodihydroxamsäure, $\text{HO} \cdot (\text{HO} \cdot \text{N} \cdot) \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{OH}$, das vermutlich mit Natriumoxalat verunreinigt gewesen war und deshalb falsche Analysenresultate gegeben hatte. Die Oxalo-monohydroxamsäure war also noch unbekannt.

Die Gründe, welche zur Verwerfung der Piperazinformel und zur Aufstellung der Glyoxalonformel für die Substanz vom Schmp. 195° führte, sind folgende:

Durch Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür in Eisessig-Salzsäure, auch durch Phenylhydrazin und sogar durch alkoholische Salzsäure — im letzteren Fall bildet sich Acetaldehyd — läßt sich mit Leichtigkeit ein Atom Sauerstoff aus dem Molekül eliminieren. Man erhält weiße Krystalle vom Schmp. 237° und der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$. Die Bildung eines solchen Reduktionsprodukts ist unvereinbar mit der Piperazinformel, versteht sich aber leicht, wenn man die oben beschriebene Glyoxalonformel zugrunde legt. Es wird — ähnlich wie bei den Endoxydihydro-azoximen und Endoxydihydro-furazanen²⁾ — der brückenartig gebundene Sauerstoff herausgenommen, und dem Reduktionsprodukt kommt die Konstitution eines 1-Phenyl-4-oximido-5-glyoxalon-2-carbonsäureanilids zu:



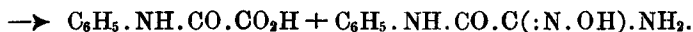
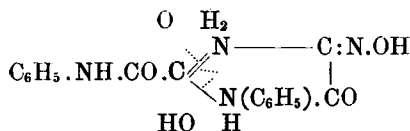
Diese Formulierung trägt seinen Eigenschaften und Reaktionen durchaus Rechnung und es ist gelungen, sie durch Abbau und Synthese sicher zu stellen. Die Anwesenheit einer Oximidogruppe verleiht der Substanz den Charakter einer schwachen Säure: Sie löst sich

¹⁾ Diese Berichte **27**, 1108 [1894].

²⁾ Wieland und Bauer, diese Berichte **39**, 1486 [1906]; **40**, 1673 [1907].

in Natronlauge und fällt beim Ansäuern unverändert aus. Auffallend könnte von vornherein erscheinen, daß das ursprüngliche Kondensationsprodukt, die Endoxyverbindung, eine rote Eisenchlorid-Reaktion gibt, während das Reduktionsprodukt sich mit Eisenchlorid nicht färbt. Doch stimmt dies Verhalten überein mit einer Beobachtung von Wieland und Bauer in der Reihe der Azoxime¹⁾. Das Dibenzenylendoxydihydro-azoxim färbt sich ebenfalls auf Zusatz von Eisenchlorid, nicht aber das Reaktionsprodukt, das Dibenzenylazoxim. Die Eisenchlorid-Reaktion ist also offenbar ein Attribut des Brückensauerstoffatoms.

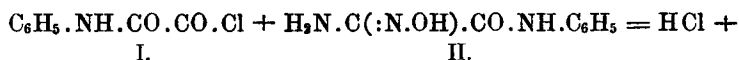
Unser Reduktionsprodukt ist gegen Natronlauge in der Kälte vollkommen beständig, bei längerem Kochen tritt eine völlige Zersplitterung des Moleküls ein. Dagegen gelang eine glatte Aufspaltung durch Erwärmen mit methylalkoholischem Kali. Die Spaltstücke sind Oxanilsäure und Oxanilhydroxamsäure-amid:



Die Konstitution des letzteren konnte durch Synthese aus Oxanilhydroxamsäurechlorid und Ammoniak bewiesen werden. Es zeigt alle Eigenschaften eines Amidoxims, gibt ein dunkelgrünes Kupfersalz und eine braunrote Eisenchlorid-Reaktion, und ist sowohl in Säure wie in Alkali löslich.

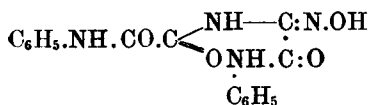
Die soeben beschriebene Spaltung des Glyoxalons konnte durch eine Synthese rückgängig gemacht werden.

Oxanilsäurechlorid (I) und Oxanilhydroxamsäureamid (II) vereinigen sich in Ätherlösung unter Austritt von Salzsäure zu einem Stoff, dem die Formel III zukommt, und dieser verliert beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt ein Molekül Wasser und kondensiert sich zum 1-Phenyl-4-oximido-5-glyoxalon-2-carbonsäureanilid (IV).

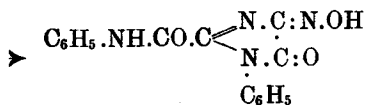


I.

II.



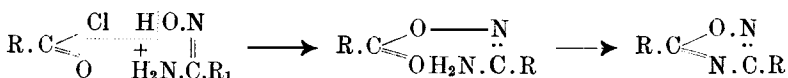
III.



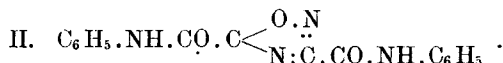
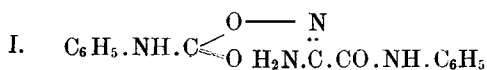
IV.

¹⁾ loc. cit.

Diese Synthese ist übrigens nicht von vornherein eindeutig, denn sie geht von den Komponenten, Amidoxim und Säurechlorid, aus, wie sie Tiemann und seinen Schülern zu zahlreichen Synthesen von Azoximen dienten. Auch hier wurden häufig unter Chlorwasserstoffaustritt zunächst Zwischenkörper erhalten, die dann in zweiter Phase durch Wasserabspaltung die Azoxime bilden:

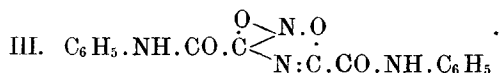


Man könnte also auch in unserem Fall die Synthese eines komplizierten Azoxims erwarten. Dann müßte das Zwischenprodukt die Formel I, das Endprodukt die Konstitution II besitzen:



Zwei Gründe sprechen entscheidend dagegen. Die Tiemannschen Zwischenprodukte sind Basen, löslich in Säuren und unlöslich in Alkalien, da sie eine Aminogruppe enthalten, während die Oximidogruppe substituiert ist. Unser Zwischenprodukt löst sich gerade umgekehrt in Alkalien, nicht aber in Säuren, was beweist, daß das Säurechlorid mit der Aminogruppe und nicht mit der Oximidogruppe reagiert hat.

Der zweite Grund gegen die Azoximformel liegt in den nahen genetischen Beziehungen des synthetischen Produkts zu dem Oxo-körper. Faßt man das erstere als Azoxim (Formel II) auf, so käme der Endoxyverbindung die Formel III zu, was unvereinbar ist mit der oben beschriebenen Aufspaltung zu Oxanilhydroxamsäureanilid und Oxalmonohydroxamsäure:



C. Umlagerung der Substanz vom Schmp. 195° in das Isomere vom Schmp. 187°.

Sehr bemerkenswert ist, daß unter mehreren, ganz verschiedenartigen Bedingungen das Endoxy-glyoxalinderivat sich in das Endoxy-dihydro-furazansystem umzuwandeln vermag.

I. Bei der oben beschriebenen alkalischen Spaltung, die in der Hauptsache zu Oxanilhydroxamsäureanilid und Oxalmonohydroxamsäure führt, tritt in wechselnden, stets aber sehr zurücktretenden

Mengen ein in Natronlauge unlöslicher Körper auf, der sich als das Endoxydihydrofurazanderivat erwies.

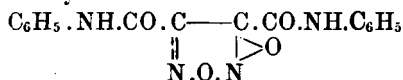
II. In relativ guter Ausbeute erfolgt die gleiche Umlagerung, wenn man die Substanz vom Schmp. 195° mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung behandelt.

III. Fast quantitativ tritt sie ein beim Schütteln der Substanz mit etwa zur Hälfte mit Salzsäure gesättigtem Äther oder Eisessig, die Reaktion erfordert längere Zeit.

Den Mechanismus dieser eigenartigen Umlagerung wird man am einfachsten durch die Annahme deuten, daß das Endoxydihydro-glyoxalin primär in das Nitriloxyd der Oxanilsäure zerfällt, aus dem sich dann durch Synthese das stabilere Gebilde des Endoxydihydro-furazans zusammenfügt.

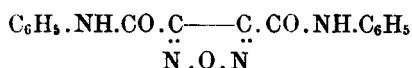
Experimenteller Teil.

Endoxy-dihydrofurazan-dicarbonssäureanilid,



Die bequemste Darstellungsmethode ist das von Dimroth und Taub beschriebene Verfahren aus Phenylloximidotriazolon und warmer verdünnter Schwefelsäure¹⁾. Schmp. 187°.

Reduktion zum Furazan-dicarbonssäure-anilid,



4 g werden in Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 10 g Zinnchlorür in Eisessig-Chlorwasserstoff versetzt. Die Mischung wird 12 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sie sich schwach orangegelb färbt. Eine kleine Menge Chlorammonium, das infolge einer Nebenreaktion entsteht, krystallisiert dabei aus. Man filtriert, gießt in Wasser und wäscht den feinpulvrigen, hellgelben Niederschlag mit Wasser aus. Ausbeute an Rohprodukt 2.2 g = 58% der Theorie. Zur Reinigung wird die Substanz zweimal aus heißem Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert. Sie zeigt ausgesprochene Dimorphie. Zunächst erhält man meist lange, farblose Nadeln, die sich rasch in kleine, schwere Würfel verwandeln, wobei der äußere Habitus der Krystalle häufig erhalten bleibt. Der Schmelzpunkt der Nadeln wie der Würfel liegt bei 119°.

¹⁾ loc. cit. 3918.

Die Substanz ist leicht löslich in Äther, unlöslich in Säuren und Alkalien.

0.1917 g Sbst.: 0.4407 g CO₂, 0.0703 g H₂O. — 0.1719 g Sbst.: 28.4 ccm N (17°, 723 mm).

C₁₆H₁₂O₃N₄. Ber. C 62.30, H 3.92, N 18.22.

Gef. » 62.20, » 4.10, » 18.50.

Cyan-oximido-acetanilid, C₆H₅.NH.CO.C(N.OH).CN.

3 g Furazandicarbonsäureanilid werden mit einer Lösung von 1.2 g Kaliumhydroxyd (2 Mol.) in 50 ccm Methylalkohol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Substanz geht bis auf eine minimale Trübung rasch in Lösung. Nach beendeter Reaktion wird der Holzgeist abdestilliert und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Der Ätherextrakt enthält Anilin. Die vom Anilin befreite bräunliche Masse wird in wenig Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert. Das Cyanoximidoacetanilid scheidet sich in schwach gelblich gefärbten Flocken aus. Ausbeute 1.6 g = 90% der Theorie.

Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man den Körper in rein gelben Prismen, die bei 218° zusammensintern und bei 220° unter Gasentwicklung schmelzen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet er ein Gemisch gelber und farbloser Krystalle, während aus Äther-Gasolin ausschließlich die gelbe Modifikation erhalten wird. In Alkalien löst er sich leicht mit gelber Farbe und fällt beim Ansäuern nahezu farblos aus. Die farblose Form löst sich wieder mit gelber Farbe in Alkali und bildet, aus heißem Wasser umkrystallisiert, die gelben Prismen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schwach orange gefärbt.

Arbeitet man statt mit alkoholischem Kali mit verdünnter, wäßriger Natronlauge, so verläuft die Reaktion in gleichem Sinne, doch ist die Ausbeute an Cyanoximidoacetanilid erheblich schlechter.

0.1687 g Sbst.: 0.3535 g CO₂, 0.0616 g H₂O. — 0.1522 g Sbst.: 30.8 ccm N (17°, 708 mm).

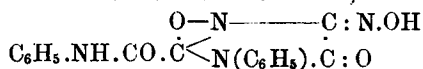
C₉H₇O₂N₃. Ber. C 57.09, H 3.73, N 22.25.

Gef. » 57.15, » 4.08, » 22.19.

Synthese des Cyan-oximido-acetanilids. 0.7 g Oxanilhydroxamsäurechlorid werden in 30 ccm absolutem Äther gelöst und mit 2 g trocknem, frisch dargestelltem Silbercyanid im Einschlußrohr 16 Stunden auf 100° erhitzt. Nach beendeter Reaktion haben sich an den Rohrwandungen spärliche gelbe Krystalle abgesetzt, das Cyan-silber backt zu einem Kuchen zusammen. Man gießt vom Rückstand ab, zieht dann wiederholt mit Äther aus und dampft die vereinigten Ätherlösungen ein. Es hinterbleibt ein braunes, rasch erstarrendes

Öl. Der fein gepulverte Rückstand wird in der Kälte mit verdünnter Natronlauge behandelt und die filtrierte Lösung angesäuert. Cyanoximidoacetanilid mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften fällt aus.

1-Phenyl-2.3-endoxy-4-oximido-5-oxo-tetrahydroglyoxalin-
2-carbonsäureanilid,



Zur Darstellung dieser Substanz nach der Vorschrift von Dimroth und Taub ist nachzutragen, daß es sehr wesentlich ist, von ganz reinem, frisch dargestelltem Phenyloximidotriazolol auszugehen, das vor allem auch völlig frei sein muß von anhaftender Salzsäure. Die Ausbeute ließ sich unter Berücksichtigung dieses Umstandes nicht unerheblich verbessern. Zum Umkrystallisieren eignet sich Eisessig am besten. Der früher gegebenen Beschreibung ist noch zuzufügen, daß die Substanz deutlich saure Eigenschaften besitzt. Die alkoholische Lösung rötet feuchtes Lackmuspapier.

Aufspaltung mit Natronlauge. 10 g werden fein gepulvert und mit dem Dreifachen der berechneten Menge 10-prozentiger Natronlauge übergossen. Nach kurzer Zeit erfolgt fast völlige Lösung unter Entwicklung eines starken Isonitrilgeruches.

Man filtriert von einer geringen Menge farbloser Flocken (Endoxydihydrofurazan-dicarbonsäureanilid) ab und säuert mit verdünnter Essigsäure an, wobei Erwärmung zu vermeiden ist.

Oxanilhydroxamsäure-anilid fällt aus. Die früher gegebene Beschreibung ist noch zu ergänzen durch die Erwähnung der typischen Anilidoxim-Reaktionen. Eisenchlorid gibt in wäßriger oder alkoholischer Lösung eine intensiv grünschwarze Färbung, Kupferacetat fällt ein dunkelgrünes, schleimiges Kupfersalz aus.

Oxalo-monohydroxamsaures Natrium, $\text{HO}(\text{HO.N:})\text{C.CO}_2\text{Na}$. Das essigsäure Filtrat wird mit Kupferacetatlösung versetzt, bis keine weitere Fällung mehr erfolgt. Das ausfallende schmutziggüne, schleimige Kupfersalz wird auf einem großen, glatten Filter filtriert und mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Salz unter Bildung einer grünen kolloidalen Lösung durch das Filter zu gehen beginnt. Man zerlegt es sodann mit Schwefelwasserstoff und dunstet die wäßrige Lösung im Vakuum über Schwefelsäure ein. Da das Auswaschen unvollständig ist, enthält die Lösung noch Natriumacetat, das sich mit der Oxalomonohydroxamsäure umsetzt. Das Natriumsalz dieser Säure erhält man rein in farblosen, flachen Nadelchen, wenn man den Rückstand in wenig Wasser löst und langsam Alkohol zugibt. Zur Dar-

stellung der Analysensubstanz wurde diese Behandlung mehrmals wiederholt. Aus 10 g des Gloyxalinderivates wurden so 0.9 g (= 24% der Theorie) reines Natriumsalz erhalten.

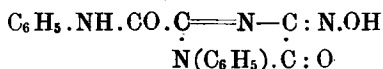
Es löst sich spielend leicht in Wasser, ist unlöslich in organischen Solvenzien. Die wäßrige Lösung reagiert kräftig sauer und gibt mit Eisenchlorid eine intensiv braunstichige Rotfärbung, mit Kupferacetat das oben beschriebene schmutzigrüne Kupfersalz. Die Acetate von Blei und Barium geben farblose, schleimige Niederschläge. Beim Erhitzen verpufft das Salz schwach; der Zersetzungspunkt liegt über 200°. Es enthält kein Krystallwasser.

0.1724 g Sbst.: 0.1177 g CO₂, 0.0312 g H₂O. — 0.1228 g Sbst.: 12 ccm N (15°, 717 mm). — 0.1401 g Sbst.: 0.0781 g Na₂SO₄.

Zur Darstellung und Charakterisierung der freien Oxalomonohydroxamsäure reichte leider die vorhandene Menge des Salzes nicht aus.

Nach der von Lossen, Behrend und Schäfer¹⁾ gegebenen Vorschrift wurde aus Oxalester, Hydroxylamin und alkoholischem Natron das Salz dargestellt, welches diese Autoren als oxalomonohydroxamsaures Natrium beschreiben. Es unterscheidet sich scharf von unserm Salz durch die mangelnde Krystallisationsfähigkeit, durch die heftige Explosibilität und durch die alkalische Reaktion. Auch die Farbe, die auf Zusatz von Eisenchlorid entsteht, ist wesentlich verschieden von der unseres Salzes, sie ist viel blautichiger. Lossen gibt an, daß sich das Salz in Wasser leicht löst, sich aber in Lösung unter Bildung von Oxalsäure zersetzt. In Wirklichkeit aber ist dies Salz nichts anderes als ein Gemisch von Natriumoxalat und dem Natriumsalz der Oxalodihydroxamsäure. Diese von Lossen²⁾ selbst und später von Hantzsch³⁾ beschriebene Säure läßt sich auch mit Leichtigkeit durch Zusatz von Salzsäure daraus darstellen.

1-Phenyl-4-oximido-5-glyoxalon-2-carbonsäureanilid,



Dimroth und Taub erhielten diese Substanz durch Reduktion des Oxoderivates mit alkoholischer Salzsäure oder Phenylhydrazin. In ersterem Fall tritt nach unserer Beobachtung starker Geruch nach Acetaldehyd auf.

Ihre Entstehung wurde außerdem bei folgenden Reaktionen beobachtet:

¹⁾ Diese Berichte **27**, 1108 [1894].

²⁾ Ann. d. Chem. **150**, 314 [1869].

³⁾ Diese Berichte **27**, 801 [1894].

1. Man löst Phenylloximidotriazolol in Methylalkohol, versetzt mit konzentrierter Salzsäure und erwärmt. Unter Stickstoffentwicklung scheidet sich das Glyoxalon in rötlichgrauen Blättchen aus. Ohne Zweifel bildet sich dabei zuerst die Endoxyverbindung, welche durch die alkoholische Salzsäure sofort reduziert wird.

2. Das saure Kaliumsalz des Phenylloximidotriazolons wird mit wenig Alkohol übergossen und erwärmt. Dabei spaltet es sich zunächst in freies Oximidotriazolol und neutrales Kaliumsalz. Beim Erhitzen geht auch dieses in Lösung, und das Glyoxalon fällt aus, doch in schlechter Ausbeute.

3. Läßt man das neutrale Natriumsalz des Phenylloximinotriazolons unter alkoholischer Natriumacetatlösung stehen, so wandelt es sich in leichte, meist schwach rötlich gefärbte Blättchen um, die ebenfalls nichts anderes sind als das Glyoxalon. Die Ausbeute beträgt 60%.

In quantitativer Ausbeute erhält man die Substanz, deren Bildungstendenz so groß ist, aus der Endoxyverbindung mit Zinnchlorür. Das feingepulverte Material wird in wenig Eisessig aufgeschlämmt und mit dem Vierfachen der berechneten Menge Zinnchlorür, die durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Eisessig gelöst wurde, versetzt. Es erfolgt teilweise Lösung, dann beginnt die Ausscheidung silberweißer Blättchen, während das Ausgangsmaterial rasch verschwindet. Nach einer Stunde saugt man ab und fällt die Mutterlauge mit Wasser, wobei noch eine reichliche Menge gewonnen wird. Man wäscht mit verdünnter Salzsäure und Wasser und krystallisiert aus viel Alkohol um. Silberweiße Blättchen vom Schmp. 237°. Die Analyse ist schon in der vorigen Arbeit mitgeteilt, der dort angegebene Schmp. 239° ist etwas zu hoch.

Aufspaltung mit methylalkoholischem Kali. 3 g wurde mit einer Lösung von 1.2 g Ätzkali (2 Mol.) in 50 ccm Methylalkohol 12 Stunden am Rückflußkühler erwärmt. Die Krystalle gehen rasch in Lösung, die Flüssigkeit färbt sich rot, und es krystallisieren rötliche Krusten aus, die sich beim Erkalten noch vermehren und aus dem Kaliumsalz der Oxanilsäure bestehen. Man erhält 1.5 g, entsprechend 80% der Theorie. Daraus wurde die freie Säure isoliert und durch Analyse und Vergleich mit einem Kontrollpräparat identifiziert.

Die Mutterlauge des oxanilsauren Kaliums wurde zur Trockne eingedampft, der braun gefärbte Rückstand in Äther aufgenommen, wobei noch eine kleine Menge von oxanilsaurem Kalium abgetrennt wird. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt ein Sirup, der beim Anreiben mit Benzol fest wird. Man krystallisiert aus Benzol unter Zusatz von wenig Tierkohle und erhält so das Oxanilhydroxamsäure-amid $C_6H_5.NH.CO.C(:N.OH).NH_2$ in silberweißen, glänzenden, rechtwinkligen Blättchen. Schmp. 142°.

0.1698 g Sbst.: 0.3360 g CO_2 , 0.0785 g H_2O . — 0.1224 g Sbst.: 25.5 ccm N (15°, 724 mm).

Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Benzol und Wasser. Löslich sowohl in Säuren wie in Alkalien. Die wäßrige oder alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv braunrote Färbung, mit Kupferacetat ein dunkelgrünes Kupfersalz. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen unter Bildung eines Silberspiegels reduziert.

Synthese des Oxanilhydroxamsäure-amids aus Oxanilhydroxamsäurechlorid und Ammoniak. Die Darstellung des Amids ist an bestimmte Bedingungen gebunden. Gibt man nämlich zur trocknen ätherischen Lösung des Chlorids allmählich ätherisches Ammoniak, so erhält man kaum eine Spur des Amids; vielmehr wirkt unter diesen Umständen das Ammoniak nur salzsäureentziehend, indem sich zwei Moleküle zum Endoxy-dihydrofurazancarbonsäureanilid zusammenschließen. Das Amid entsteht dagegen quantitativ, wenn Ammoniak stets in starkem Überschuß vorhanden ist. Zu dem Zweck werden 100-ccm Äther vorher mit Wasser durchgeschüttelt und der feuchte Äther, der viel reichlicher Ammoniak absorbiert, bis 0° mit Ammoniak gesättigt. Dazu läßt man dann langsam und unter fortgesetztem Einleiten von Ammoniak eine ätherische Lösung von 7 g Oxanilhydroxamsäurechlorid zufließen. Man läßt eine Stunde stehen, filtriert vom Chlorammonium ab und verdunstet den Äther. Der Rückstand besteht aus fast reinem Oxanilhydroxamsäureamid, das man nur einmal aus Wasser oder Benzol umzukrystallisieren braucht, um es in analysenfähigem Zustand zu erhalten. Die Ausbeute ist quantitativ.

Zur Charakterisierung des Amids wurde eine Phenylisocyanat-Verbindung hergestellt durch Zusammenbringen gleicher Moleküle der Komponenten in Ätherlösung. Auf Zusatz von Petroläther krystallisiert sie in körnigen Krystallen; aus heißem, verdünntem Alkohol erhält man farblose, glänzende Täfelchen vom Schmp. 175°.

Die Substanz gibt keine Eisenchlorid-Reaktion mehr, besitzt also jedenfalls die Konstitution $C_6H_5.NH.CO.C(NH_2):N.O.CO.NH.C_6H_5$.

Synthese des 1. Phenyl-4-oximido-5-glyoxalon-2-carbonsäureanilids. 3.6 g Oxanilsäurechlorid¹⁾ und 3.5 g Oxanilhydroxamsäureamid wurden in je 30 ccm Äther gelöst und die Lösungen zusammengegossen. Die Ausscheidung des Reaktionsproduktes beginnt sofort und ist nach zweistündigem Stehen beendet. Es wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus viel Alkohol umkrystallisiert. Dieses Zwischenprodukt von der Konstitution $C_6H_5.NH.CO.CO.NH.C(:N.OH).CO.NH.C_6H_5$ bildet lange farblose Nadeln oder rhombische Blättchen und schmilzt unscharf bei 181–183°. Es ist löslich in

¹⁾ Dargestellt nach Aschan, diese Berichte **23**, 1823 [1890].

Alkali, unlöslich in Säuren; die alkoholische Lösung gibt keine Eisenchlorid-Reaktion. Die Analysenresultate zeigen, daß unser Produkt noch nicht völlig rein war, es enthielt wohl noch eine kleine Menge Oxanilid, das aus Oxanilsäurechlorid bei Gegenwart kleiner Mengen Wasser leicht entsteht¹⁾ und sich wegen der ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse schwer trennen läßt. Doch war diese Verunreinigung für die Zwecke der Synthese von keinem Belang.

0.1137 g Subst.: 0.2347 g CO₂, 0.0495 g H₂O. — 0.1041 g Subst.: 15.5 ccm N (15°, 724 mm).

C₁₆H₁₄O₄N₄. Ber. C 58.85, H 4.36, N 17.21.

Gef. » 56.38, » 4.87, » 16.81.

Schon einige Grade unterhalb des Schmelzpunktes beginnt langsam die Wasserabspaltung und wird bei 185° stürmisch. Zugleich macht sich infolge einer Nebenreaktion Geruch nach Isonitril und Blausäure bemerklich. Man steigert die Temperatur während einiger Minuten auf 190°, wobei die Schmelze wieder erstarrt. Nach dem Erkalten wird die braungefärbte Masse fein gepulvert und mehrmals mit 3-prozentiger kalter Natronlauge ausgezogen. Beim Ansäuern fällt das Glyoxalonderivat farblos aus und schmilzt wie das durch Reduktion der Endoxyverbindung erhaltene Produkt bei 237°. Denselben Schmelzpunkt zeigte auch die Mischprobe. Die Identifizierung wurde noch durch eine Analyse ergänzt. Die Ausbeute beträgt 40% der Theorie. Der in Natronlauge unlösliche Teil erwies sich als Oxanilid.

Umlagerung des 1-Phenyl-2.3-endoxy-4-oximido-5-oxo-tetrahydroglyoxalin-2-carbonsäureanilids in das Endoxy-dihydrofuran-dicarbonssäureanilid.

I. Mit verdünnter Natronlauge. Bei der alkalischen Aufspaltung des Endoxyglyoxalons bleiben in Natronlauge unlösliche Flocken zurück. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig erhielt man farblose Nadelchen, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe als das Furazanderivat erkannt wurden. Die Ausbeuten sind wechselnd, im Maximum wurden 6% erhalten.

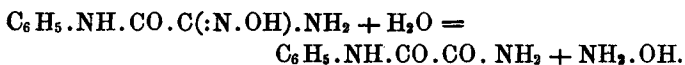
II. Mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung. In der Absicht, ein Benzoylderivat darzustellen, wurden 1.6 g des Endoxy-glyoxalons in 30 ccm trockenem Pyridin gelöst und bei 0° 1.4 g Benzoylchlorid (2 Mol.) zugegeben. Die Mischung färbt sich dunkelrot. Man läßt über Nacht im Eisschrank stehen und gießt dann in Eiswasser. Das in braunen Flocken ausfallende Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Durch zweimaliges Umkrystal-

¹⁾ Vergl. Fußnote 1 auf S. 4080.

lisieren aus verdünntem Alkohol erhielt man das Umlagerungsprodukt rein. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 0.4 g.

III. Mit ätherischer Salzsäure. Am glattesten verlief die Isomerisation, als 2 g Substanz mit 100 ccm Äther, der etwa zur Hälfte mit Chlorwasserstoff gesättigt war, mehrere Stunden an der Maschine geschüttelt wurden. Hierauf ließ man noch 2 Tage stehen. Das Ausgangsmaterial war völlig verschwunden und an dessen Stelle eine farblose krystallinische Masse getreten. Sie wurde abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt der Mischprobe 187°. Ausbeute 1.7 g.

Als der Versuch unter modifizierten Bedingungen wiederholt wurde, ergab sich ein gänzlich verschiedenartiges Resultat. 6 g feingepulvertes Endoxy-glyoxalon wurden in 30 ccm Äther suspendiert, hierauf bei ca. 5° Chlorwasserstoff eingeleitet bis zur völligen Sättigung und zuerst längere Zeit geschüttelt, dann über Nacht an einem kühlen Ort hingestellt. Es zeigte sich, daß keine nachweisbare Menge des Isomerisationsprodukts entstanden war, vielmehr war das Molekül aufgespalten worden. Es ließ eine reichliche Menge Oxanilhydroxamsäureamid, ferner Phenylloxamid, Oxalsäure, Anilin und Ammoniak nachweisen. Man muß sich diese Zerlegung so vorstellen, daß unter dem Einfluß der konzentrierten ätherischen Salzsäure zunächst eine Reduktion erfolgt zum 1-Phenyl-4-oximido-5-glyoxalon-dicarbonsäureanilid. Der Sauerstoff wird also herausgenommen, ebenso wie mit alkoholischer Salzsäure. Von diesem Reduktionsprodukt ist schon berichtet worden, daß es von alkoholischer Kalilauge in Oxanilhydroxamsäureamid und Oxanilsäure zerlegt wird. Ebenso wird es nun auch von der ätherischen Salzsäure gespalten, nur zerfällt dabei die Oxanilsäure in Oxalsäure und Anilin, während das Oxanilhydroxamsäureamid partiell in Phenylloxamid und Hydroxylamin zerlegt wird:



Die Isolierung der Reaktionsprodukte wurde in folgender Weise bewerkstelligt: Aus der ätherischen Salzsäure hatten sich voluminöse krystallinische Massen abgeschieden, die aus einem Gemenge von Oxanilhydroxamsäureamid, Phenylloxamid und Anilinchlorhydrat bestehen. Sie wurden mit warmem Wasser ausgezogen, bis der Rückstand keine Eisenchloridreaktion mehr zeigte. Dieser Rückstand besteht aus Phenylloxamid, das sich aus kochendem Wasser umkrystallisieren ließ, und durch Schmelzpunkt, Sublimationsfähigkeit und Analyse identifiziert wurde.

In der wäßrigen Lösung läßt sich Anilin in üblicher Weise nachweisen. Das Oxanilhydroxamsäureamid wurde daraus durch

Kupferacetat als Kupfersalz ausgefällt und mit Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt. Zur sicheren Charakterisierung wurde es noch in die oben beschriebene Phenylisocyanat-Verbindung übergeführt.

Die Oxalsäure findet sich in der ätherischen Salzsäure gelöst und wurde als Calciumsalz isoliert.

633. A. Reformatsky: Synthese von Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n-5}.OH$.

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Vor unseren im Jahre 1900 begonnenen Untersuchungen waren die aliphatischen ungesättigten Alkohole von der Formel $C_nH_{2n-5}.OH$ vollkommen unbekannt.

Im Jahre 1903 haben wir unsere Mitteilung¹⁾ »Über die Einwirkung von Allyljodid und Zink auf monochloressigsaures Äthyl« gedruckt, in der wir angeben, daß diese Reaktion uns den ersten aliphatischen Alkohol aus der Reihe $C_nH_{2n-5}.OH$ — das Allyl-methyl-diallyl-carbinol — geliefert hat. In dieser Mitteilung haben wir auch ein Schema für die betreffende Reaktion aufgestellt und den allgemeinen Charakter dieser Reaktion bei der Darstellung von Alkoholen mit drei Äthylenbindungen hervorgehoben.

In demselben Jahre²⁾, angeregt durch die im Druck erschienene Mitteilung von Houben³⁾ über eine neue Alkylierungsmethode von Säureestern mittels der Grignardschen Halogenmagnesiumalkyle und über die darauf basierende Synthese von tertiären Alkoholen, haben wir eine Synthese des Triallylcarbinols, das wir bei der Einwirkung von Allyljodid und Zink auf chlorkohlensaures Äthyl erhielten, beschrieben.

Endlich haben wir im Jahre 1905 noch eine Reihe Mitteilungen über die Synthese folgender allylierter Alkohole: Äthyl-diallyl-carbinol, Propyl-diallyl-carbinol und Isopropyl-diallyl-carbinol und eine zusammenfassende Notiz: »Zur Synthese der einatomigen ungesättigten Alkohole der Reihe $C_nH_{2n-4}O$ « gedruckt.

Auf solche Weise hat sich die neue Reihe $C_nH_{2n-5}.OH$ von ungesättigten aliphatischen Alkoholen mit drei Doppelbindungen im Molekül herausgebildet. Diese Reihe wird nun ausführlich in vorliegender Abhandlung beschrieben werden.

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **35**, 157.

²⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **35**, 1017.

³⁾ Diese Berichte **36**, 3087 [1903].