

selbst können wir nicht schliessen. Dass Umlagerungen bei den Alkylierungen der Benzaldoxime vorkommen, hat Beckmann selbst gezeigt. Wenn er beim Alkylieren des Isokörpers gleichzeitig Aether von den Formeln $C_6H_5 \cdot CHNOX$ und $C_6H_5 \cdot CH$ erhält, so kann

$$\begin{array}{c} \text{NX} \\ | \\ \text{O} \end{array}$$

der eine Körper mit ebenso viel Recht als Umlagerungsproduct angesehen werden, wie der andere. So ungemein verdienstvoll Beckmann's schöne Untersuchungen auch sind, eine Aufklärung der Isomerie der Benzaldoxime haben sie uns noch nicht gebracht. Es ist dies wieder ein Beweis dafür, dass Reactionen, die nicht bei Abschluss von Wasser verlaufen, zu derartigen Constitutionsbestimmungen nicht verwendbar sind.

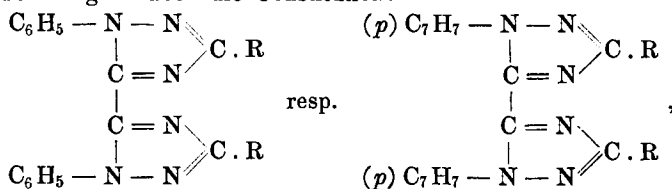
Nach dem oben Entwickelten fällt der Unterschied, den man zwischen der Isomerie der Benzaldoxime einerseits und der Benziloxime andererseits gemacht hat, fort. Man hat keinen Grund mehr, bei den beiden Klassen isomerer Oxime verschiedene Ursachen der Isomerie anzunehmen. Was diese Ursache aber ist, lässt sich jetzt wohl noch nicht sagen. Vielleicht liegt thatsächlich eine Art von stereochemischer Isomerie vor, die jedoch durch die beiden bekannt gewordenen Hypothesen ihre Deutung nicht findet.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

554. J. A. Bladin: Ueber einige neue Ditriazolverbindungen.

(Eingegangen am 28. November.)

Vor einiger Zeit habe ich das Bisphenylmethyltriazol beschrieben ¹⁾. Um die Ditriazolverbindungen näher kennen zu lernen, habe ich nun einige Homologe dieser Verbindung dargestellt. Aus den Untersuchungen ist hervorgegangen, dass Propionsäureanhydrid und Benzoylchlorid auf gleiche Weise wie Essigsäureanhydrid auf das Cyanphenylhydrazin einwirken, und dass auch das Cyan-*p*-tolylhydrazin mit diesen Agentien Ditriazolverbindungen giebt. Die von mir dargestellten Ditriazolverbindungen haben die Constitution:



¹⁾ Diese Berichte XXI, 3063.

wo $R = \text{CH}_3$, C_2H_5 oder C_6H_5 ist. Diese Formeln werden unten der Raumersparnis wegen $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{N}_3 \cdot \text{R})_2$ resp. $(\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{C}_2\text{N}_3 \cdot \text{R})_2$ geschrieben.

Bisphenyläthyltriazol, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{N}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Cyanphenylhydrazin wurde einige Minuten mit überschüssigem Propionsäureanhydrid gekocht und die Lösung dann in Wasser gegossen, wobei das Oel beim Umrühren bald zu einer gelben Masse erstarrte. Die Verbindung wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Lufttrockene Substanz wurde analysirt.

	Berechnet		Gefunden
C_{20}	240	69.8	69.6 pCt.
H_{20}	20	5.8	5.6 »
N_6	84	24.4	24.8 »
	<hr/>	<hr/>	
	344	100.0	

Der Körper krystallisiert aus Alkohol, worin er leicht löslich ist, in oft zu Ballen vereinigten Prismen vom Schmelzpunkt $186.5\text{--}187^\circ \text{C}$. In Wasser ist er unlöslich. Er ist eine schwache Base.

Das Hydrochlorat, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_6 \cdot 2\text{HCl}$, wurde durch Zusatz des doppelten Volums rauchender Salzsäure zu einer warmen, concentrirten Alkohollösung der Base dargestellt. Das Salz scheidet sich nur langsam in mikroskopischen Prismen ab. Ueber Kali getrocknet, ist es wasserfrei. Von Wasser wird es zersetzt.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_6 \cdot 2\text{HCl}$	Gefunden
2HCl	17.5	17.6 pCt.

Das Chloroplatinat bildet orangegelbe Prismen, die jedoch leicht zersetzt werden.

Bisdiphenyltriazol, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Cyanphenylhydrazin wurde mit Benzoylchlorid im Ueberschusse erwärmt. Bei gewöhnlicher Temperatur trat keine Einwirkung ein, beim Erwärmen aber löste sich alles leicht unter starker Chlorwasserstoffentwicklung. Die Lösung wurde dann ca. 5 Minuten gekocht und darauf in Kalilauge gegossen. Aus dem braunen Oel schied sich allmählich ein fester Körper aus, der ausgepresst und einige Male aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Aus Alkohol krystallisiert, enthält die Verbindung 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 100°C . entweichen.

	Berechnet		Gefunden
C_{28}	336	76.4	75.9 pCt.
H_{20}	20	4.5	5.1 »
N_6	84	19.1	19.3 »
	<hr/>	<hr/>	
	440	100.0	

Eine Wasserbestimmung gab 7.9 pCt.; berechnet für $C_{28}H_{20}N_6 + 2 H_2O = 7.6$ pCt.

Die Verbindung ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in farblosen, feinen Nadeln; sehr schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 257—258° C. Sie ist eine äusserst schwache Base.

Bis-*p*-tolylmethyltriazol, $(C_7H_7 \cdot C_2N_3 \cdot CH_3)_2$.

Cyan-*p*-tolylhydrazin¹⁾ wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid während einiger Minuten stark gekocht und die braune Lösung in Wasser (oder Sodalösung) gegossen, wobei das braune Oel leicht zu einer gelben Masse erstarrte, die wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Lufttrockene Substanz wurde analysirt.

	Berechnet		Gefunden
C ₂₀	240	69.8	69.4 pCt.
H ₂₀	20	5.8	6.5 »
N ₆	84	24.4	24.8 »
	344	100.0	

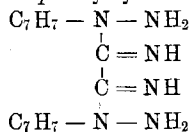
Der Körper ist in Alkohol ziemlich löslich, in Benzol schwer löslich und in Wasser unlöslich. Schmelzpunkt 259—260° C. Aus Alkohol krystallisirt derselbe in langen, glänzenden, prismatischen Nadeln, die sogar nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol eine etwas bräunliche Farbe besaßen.

Das Hydrochlorat ist leicht löslich.

Bis-*p*-tolyläthyltriazol, $(C_7H_7 \cdot C_2N_3 \cdot C_2H_5)_2$.

Diese Verbindung wurde auf dieselbe Weise wie das Bis-*p*-tolylmethyltriazol durch Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf das

¹⁾ Cyan-*p*-tolylhydrazin ist nicht vorher dargestellt worden; es wurde auf folgende Weise erhalten: Cyan wurde in eine concentrirte alkoholische Lösung des *p*-Tolylhydrazins so lange eingeleitet, bis die Lösung dunkelbraun gefärbt zu werden anfang. Nach einigen Tagen hatten sich Krystalle aus der Lösung ausgeschieden, die abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen wurden. Auf diese Weise wurde die Verbindung als ein chocoladebraunes Pulver erhalten, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich war, weshalb der Körper nicht weiter gereinigt wurde. Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass wirklich der Körper Cyan-*p*-tolylhydrazin,



war. (Vergl. die Bildung des Cyanphenylhydrazins: Journ. für pract. Chem. [2] 35, 513.)

Cyan-*p*-tolylhydrazin erhalten. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol gereinigt.

	Berechnet		Gefunden
C ₂₂	264	71.0	— pCt.
H ₂₄	24	6.4	— »
N ₆	84	22.6	22.8 »
	<hr/>		
	372	100.0	

Bis-*p*-tolyläthyltriazol ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Aus Benzol krystallisirt dasselbe in kleinen, farblosen Ballen, aus Alkohol in federartigen, harten Krystallaggregaten. Schmelzpunkt 202—203° C.

Bis-*p*-tolylphenyltriazol, (C₇H₇ · C₂N₃ · C₆H₅)₂.

Cyan-*p*-tolylhydrazin wurde mit Benzoylchlorid im Ueberschusse erwärmt, wobei dasselbe sich unter starker Chlorwasserstoffentwicklung löste. Die Lösung wurde dann einige Minuten gekocht, darauf in Kalilauge gegossen und im Wasserbade erwärmt, um das überschüssige Benzoylchlorid zu zerstören. Das dabei erhaltene braune Oel wurde in Aether aufgenommen, aber bald schied sich aus der Aetherlösung ein gelbliches Pulver aus, das aus Alkohol und Benzol umkrystallisirt wurde. Aus Alkohol krystallisirt, enthält der Körper, gleich wie das Bisdiphenyltriazol, 2 Mol. Krystallwasser, aus Benzol krystallisirt er dagegen mit 1 Mol. Krystallbenzol, die bei 100° C. entweichen. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab.

	Berechnet		Gefunden
C ₃₀	360	76.9	— pCt.
H ₂₄	24	5.1	— »
N ₆	84	18.0	18.5 »
	<hr/>		
	468	100.0	

Eine Wasserbestimmung gab 7.3 pCt.; berechnet für C₃₀H₂₄N₆ + 2 H₂O : 7.1 pCt.

Die Benzolbestimmung gab 13.9 pCt.; berechnet für C₃₀H₂₄N₆ + C₆H₆ : 14.3 pCt.

Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in Form eines farblosen Pulvers, das aus mikroskopischen, platten Nadelchen besteht; in Benzol ist er ziemlich löslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in kleinen Blättchen; unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei etwa 300° C. Er ist eine äusserst schwache Base.

Upsala. Universitätslaboratorium, im November 1889.