

**461. F. Kehrmann und J. Messinger: Notiz über
Meta-Dijodchinon.**

(Eingegangen am 7. October.)

Wir fanden, das sich das zuerst von R. Seifert¹⁾ aus Dijodparamidophenol erhaltene Metadijodchinon aus symmetr. Trijodphenol durch Oxydation mit Chromsäure gewinnen lässt, wenn man das für die analoge Darstellung des Metadichlorchinons benutzte Verfahren²⁾ anwendet. Die Oxydation des Trijodphenols verläuft aber keineswegs ausschliesslich unter Bildung des Chinons, vielmehr entsteht regelmässig ein in Alkohol fast unlösliches, rosafarbene Flocken bildendes Nebenproduct in erheblicher Menge, welches die Ausbeute an Chinon stark beeinträchtigt, sodass trotz des etwas langwierigen Verfahrens die Darstellung aus Dijodparaamidophenol, welche leicht quantitative Ausbeuten liefert, immer noch den Vorzug verdient.

Das aus Trijodphenol erhaltene und aus Alkohol umkrystallisirte Chinon zeigte den richtigen Schmelzpunkt 178—179°. Ein geeignetes Krystallisationsmittel für grössere Mengen ist Toluol, worin es sich in der Wärme leicht löst und nach dem Erkalten in compacten gelblich-rothen Krystallen anschiesst. Wir beabsichtigen, das Chinon zum Ausgangspunkt von Versuchen zur Darstellung von Jodanilsäure zu machen.

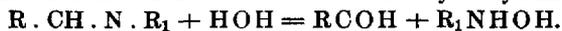
Cassel, September 1893.

462. Carl Kjellin: Ueber substituirte Hydroxylamine.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von den β -Monoalkylhydroxylaminen ist bis jetzt kein einziges im freien Zustande bekannt. Da es mir von Interesse schien, diese letzteren kennen zu lernen, habe ich vorliegende Untersuchung vorgenommen.

Diese β -Monoalkylhydroxylamine, also die mit Alkyl an Stickstoff gebundenen, sind nunmehr verhältnissmässig leicht zugänglich, seitdem Beckmann³⁾ nachgewiesen hat, dass beim Alkyliren der aromatischen Synaldoxime mit Alkyljodid und Natriumalkoholat, Alkylderivate entstehen, welche ihr Alkyl an Stickstoff gebunden haben und durch Spalten mit Säuren offenbar die erwähnten Hydroxylamine geben,



¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (II) 28, 437.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (II) 40, 480.

³⁾ Diese Berichte 22, 429 und 1581.

Diese Stickstoffester sind aber nicht die einzigen Producte, welche sich beim Alkyliren bilden, sondern es entsteht gleichzeitig, wie H. Goldschmidt nachgewiesen hat, eine nicht unbedeutende

Menge der wahren Oximester von der Formel $\begin{matrix} R \cdot CH \\ \ddot{N}OR_1 \end{matrix}$. Diese würden aber beim Spalten α -Hydroxylamine liefern und müssen deswegen entfernt werden, was leicht geschieht durch Destillation mit Wasserdampf, womit sie im Gegensatz zu den isomeren Stickstoffestern flüchtig sind, oder durch Ausschütteln mit Aether, worin sie besonders leicht löslich sind.

Als Ausgangsmaterial habe ich die Ester von *m*-Nitrobenzaloxim benutzt, weil diese am leichtesten isolirbar sind. Weil ich die Darstellung von grösseren Mengen der Ester viel schwieriger gefunden habe, als ich erwartete, ist es wohl nicht überflüssig, kurz zu erwähnen, welche Methode am besten zum Ziele führt. Man benutze immer möglichst reines Synoxim, alkylire in der Kälte und in einer so verdünnten Lösung, dass auf 10 g Oxim ungefähr 200 ccm Alkohol kommen. Besonders muss man für eine genügende Verdünnung sorgen, weil sonst die Ausbeute eine ganz schlechte werden kann. Sobald die Reaction vollendet ist, wird die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasserdampf destillirt und aus heissem Wasser, worin sowohl der Methyl- als Aethylester ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt.

1. β -Aethylhydroxylamin, $C_2H_5N \cdot H \cdot OH$.

Der vom Sauerstoffester befreite Stickstoffester wurde mit der 7fachen Menge conc. Chlorwasserstoffsäure 20 Minuten lang im Kolben mit Rückflusskühler gekocht. Da aber noch ungespaltener Ester vorhanden ist, wird die abgekühlte Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt und das Kochen wiederholt. Beim Kochen scheidet sich eine grosse Menge *m*-Nitrobenzaldehyd ab, welche abfiltrirt wird, und die Lösung mit Aether extrahirt, um gelösten Aldehyd und noch ungespaltenen Ester zu entfernen, auf dem Wasserbade eingedampft und endlich über Schwefelsäure gut getrocknet. Man erhält so das salzsaure Salz des *p*-Aethylhydroxylamin als ein mehr oder weniger braun gefärbtes Oel, welches mir ebenso wenig wie Berend und Leuchs¹⁾, welche diese Verbindung durch Spalten von α -Diäthylhydroxylamin, $C_2H_5NHOC_2H_5$, zuerst darstellten, gelungen ist, im festen Zustande zu erhalten, auch nicht, wenn es drei Wochen lang unter 0° abgekühlt wurde.

Um aus dem so gewonnenen Salze die freie Base zu gewinnen, habe ich zuerst versucht, dasselbe mit geschmolzenem Kalihydrat zu

¹⁾ Ann. d. Chem. 257.

destilliren. Wenn auch diese Methode, weil eine starke Zersetzung immer stattfand, und aus anderen Gründen, welche aus dem Folgenden hervorgehen, sich als unbrauchbar erwies, war der Versuch doch deswegen von Interesse, weil er zeigte, wie sehr beständig diese Hydroxylamine sein können, denn nach 10 Minuten langem Kochen konnte ich immer noch in der Kalilauge Aethylhydroxylamin nachweisen. Ich habe dann dieselbe Methode, welche sich bei der Darstellung des freien Hydroxylamins ¹⁾ so gut bewährte, eingeschlagen, nämlich durch Zulegen mit Natriumalkoholat.

Das in möglichst wenig absolutem Methylalkohol gelöste chlorwasserstoffsäure Salz wurde unter Abkühlen mit etwas weniger als der berechneten Menge Natriummethylat versetzt. Es trat ein starke Erhitzung ein, aber ein Geruch nach Amin war nicht zu bemerken. Das abgeschiedene Natriumchlorid wurde durch Asbest filtrirt (Papierfilter kann nicht benutzt werden, weil die Base dasselbe, wie überhaupt organische Substanzen sehr stark angreift) und das Filtrat im Vacuum bei 15 mm destillirt. Zuerst geht Methylalkohol über und dann eine methylalkoholische Lösung der Base und endlich fängt die Base selbst an zu sublimiren und setzt sich in dem Kühler in prachtvollen, zu kleinen Gruppen verbundenen Kryställchen ab, bis der Kühler ganz gefüllt ist. Zwar kann man die Operation so leiten, dass eine wirkliche Destillation stattfindet, aber dabei ist der Verlust durch Verflüchtigung oft bedeutend und vor allem tritt leicht eine theilweise Zersetzung ein, welche nicht nur die Ausbeute vermindert, sondern das ganze Präparat so verschmiert, dass es nicht mehr zu reinigen ist. Das letzte von dem alkoholischen Destillat enthält eine ziemliche Menge der Base, weshalb es wieder destillirt werden kann, wodurch man eine neue Quantität α -Aethylhydroxylamin gewinnt. Die Ausbeute beträgt etwa 45 pCt. von der Theorie.

Das so gewonnene Rohproduct, welches gewöhnlich etwas gelblich gefärbt ist und einen charakteristischen, etwas an Piperidin erinnernden Geruch besitzt, wird nach dem Auspressen auf porösen Thonplatten in ganz farblosen, geruchlosen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen gewonnen. Der Körper schmilzt scharf, ohne Zersetzung zwischen 59—60°. Die Krystalle, welche nie scharf begrenzt sind, zeigen eine parallele und senkrechte Auslöschung. Auch nicht durch Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln waren messbare Krystalle zu erhalten. Im Wasser, Methyl- und Aethylalkohol sind sie sehr leicht löslich, wenig in Aether, Benzol und kaltem Ligoïn. Im heissen Ligoïn lösen sie sich ziemlich leicht und scheiden sich beim Abkühlen in langen Nadeln aus.

¹⁾ Lobry de Bruyn. Rec. trav. chim. 10, 100; 11, 18.

Die freie Base reagirt sehr stark alkalisch und wirkt auf alkalische Kupfer- und Silberlösung ebenso stark reducirend wie das Hydroxylamin selbst ein.

Ist das Präparat absolut rein, so lässt es sich ziemlich lange ohne Veränderung zu erleiden aufbewahren, indessen färbt es sich dennoch allmählich gelb und nimmt den oben erwähnten Geruch an.

Aus der Luft zieht es Wasser an und zerfliesst, wenn es im schlecht zugestopften Gefässe aufbewahrt wird. Auf einem Uhrglas verflüchtigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig, ohne vorher zu zerfliessen, und hält man einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab darüber, so bilden sich Wolken von dem salzsauren Salze.

Halogene, besonders Chlor, wirken auf die Base sehr heftig unter Bildung von Halogenwasserstoff ein.

Auf Glas wirkt es nicht ätzend ein dagegen werden organische Körper stark angegriffen.

Explosive Eigenschaften, wie es beim Hydroxylamin der Fall ist, sind beim β -Aethylhydroxylamin nicht zu bemerken. Beim langsamen Erhitzen im offenen Glasrohr sublimirt es und setzt sich an dem kälteren Theil des Rohres in kleinen Blättchen ab. Auf dem Platinbleche erhitzt fängt es heftig Feuer und verbrennt mit schwach leuchtender Flamme, ohne zu verpuffen. Gegen Schlag ist die Verbindung ganz unempfindlich.

Analyse: Ber. für C_2H_7NO .

Procente: N 22.95.

Gef. » » 22.77.

Mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 120° wird es zu Aethylamin reducirt. Nach dreistündigem Erhitzen auf 200° mit rauchender Salzsäure war eine Spaltung unter Bildung von Ammoniak, wahrscheinlich nach der Gleichung



eingetreten.

Analyse: Ber. für Am_2PtCl_6 .

Procente: Pt 43.86.

Gef. » » 43.70.

Acetaldehyd konnte jedoch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Ausserdem war im Rohr eine die Fehling'sche Lösung reducirende Substanz — ohne Zweifel ungespaltenes β -Aethylhydroxylamin — vorhanden.

Das chlorwasserstoffsäure Salz habe ich nicht fest bekommen können. Wenn die freie Base in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung eingedampft wird, so hinterbleibt ein weder in Kältemischung noch beim Aufbewahren über Schwefelsäure erstarrendes Oel. Auch wenn in eine absolut ätherische Lösung der Base

trockener Chlorwasserstoff eingeleitet wird, scheidet sich das Salz ölförmig aus. Ebenso wenig wie es mir gelang, das Chlorid im festen Zustande zu erhalten, war es mir möglich, eine krystallisirte saures oder neutrales Sulfat darzustellen. Beide waren nicht erstarrende Oele.

S a u r e s O x a l a t.

Gleiche Moleküle Oxalsäure und β -Aethylhydroxylamin wurden im Wasser gelöst und im Vacuum bis zur Krystallisation eingedampft. Ich erhielt so das Salz in unregelmässig ausgebildeten Krystallen, welche beim langsamen Umkrystallisiren aus Wasser in kleinen, nicht messbaren, anscheinend rhombischen Blättchen sich absetzten. Schmp. 95—97°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reducirt die Fehling'sche Lösung. Auch nach längerem Aufbewahren über Schwefelsäure war kein Gewichtsverlust zu constatiren und es krystallisirt, wie aus der Analyse hervorgeht, ohne Wasser.

Analyse: Ber. für $C_4H_9NO_5$.

Procente: N 9.27.

Gef. » » 9.57.

β -Aethylhydroxylamin und Phenylisocyanat.

Wird eine ätherische Lösung der Base mit einer Molekel Phenylisocyanat versetzt, so tritt sofort die Reaction ein und der Aether geräth ins Kochen. Die Lösung, im Vacuum eingedampft, hinterliess ein farbloses Oel, welches krystallinisch erstarrte.

Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin sehr leicht löslich. Aus einem Gemisch von Ligroin und Essigester liess es sich umkrystallisiren und erhielt ich schöne, wasserhelle Krystalle, welche bei 98° schmelzen (α -Aethylphenylharnstoff schmilzt bei 99°), aber erst bei 145° sich zu zersetzen anfangen. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung geben sie eine dunkel blauviolette Färbung.

Bei der Analyse ergab sich, dass gleiche Moleküle der beiden Körper sich verbunden hatten.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}N_2O_3$.

Procente: N 15.55.

Gef. » » 15.47.

Von verdünnter Natronlauge scheint der Körper in der Kälte nicht verändert zu werden, erst beim Kochen trat eine Spaltung in α -Diphenylharnstoff, Anilin, Kohlensäure und β -Aethylhydroxylamin (reducirend und den für die unreine Base charakteristischen Geruch besitzend) ein.

Da alle Verbindungen vom Typus $:NOCONHC_6H_5$ sehr unbeständig sind, unter heftigem Zersetzen schmelzen und gegen verdünnte Natronlauge äusserst wenig widerstandsfähig sind, kommt dem Körper

mit grösster Wahrscheinlichkeit die Formel $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} \\ \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$ und nicht die andere denkbare Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOONHC}_2\text{H}_5$ zu.

Mit einem zweiten Molekül Phenylisocyanat vermag er in der Kälte nicht zu reagiren.

2. β -Methylhydroxylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{H} \cdot \text{OH}$.

Darstellungsmethode dieselbe wie bei der entsprechenden Aethylverbindung.

Bei der Vacuumdestillation hält man den Kühler gut mit Eis abgekühlt. Nachdem der grösste Theil des Methylalkohols weggedampft ist, geht zunächst zwischen etwa $35 - 40^\circ$ eine alkoholische Lösung der Base, dann eine Base über, welche jedenfalls Methylalkohol aufgelöst enthält. Die letztgenannten Destillate werden zusammengegeben und noch einmal destillirt. Bei 62.5° und 15 mm destillirt die reine Base als eine farblose wasserhelle Flüssigkeit über. Beim Eintauchen in eine Kältemischung oder beim Reiben oder Schütteln erstarrt sie unter einer ziemlich bedeutenden Wärmeentwicklung zu langen, farblosen und in reinem Zustande auch geruchlosen Prismen. Wird ein Krystall im Exsiccator auf einer Thonplatte getrocknet und dann rasch in ein weites Schmelzrohr eingeführt, so schmilzt es scharf bei 42° . Mit eingesenktem Thermometer findet man den Schmelzpunkt zu 36° . Der Erstarrungspunkt liegt bei 20° .

Das β -Methylhydroxylamin reagirt stark basisch und reducirt schon in der Kälte alkalische Kupfer- und Silberlösung. Mit Eisenchlorid giebt es eine rothviolette Färbung. — In der Kälte ist es sehr leicht in Wasser und den niederen Alkoholen, wenig in Aether, Benzol und Ligroïn löslich. Aus der Luft zieht es begierig Wasser an und zerfliesst zu einer Flüssigkeit, welche sich schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell verflüchtigt. Angezündet brennt es heftig mit schwach leuchtender Flamme. Beim starken Erhitzen im Glühröhr tritt eine theilweise Verkohlung ein. Explosive Eigenschaften sind aber nicht zu bemerken. Von den Halogenen wird es unter Bildung von Halogenwasserstoff zersetzt. Beim Aufbewahren zersetzt es sich allmählich, wird ziemlich rasch gelb und nimmt einen ammoniakalischen Geruch an. Die methylalkoholische Lösung theilt mit Hydroxylamin die Eigenschaft, Kochsalz in reichlicher Menge aufzulösen.

Analyse: Ber. für CH_3NHOH .

Procente: C 25.53, H 10.63, N 29.78.

Gef. » » 25.04, » 10.58, » 29.46.

Beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure auf 120° entsteht Methylamin. Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zwei Stunden

lang im Rohr auf 200—210° erhitzt, tritt Zersetzung in Ammoniak und wahrscheinlich Formaldehyd, vielleicht nach der Gleichung $\text{CH}_3\text{NHOH} = \text{NH}_3 + \text{HCOH}$ ein.

Analyse: Ber. für Am_2PtCl_6 .

Procente: Pt 43.86.

Gef. » » 43.86.

Ausserdem war ein, die Fehling'sche Lösung reducirender Körper (β -Methylhydroxylamin?) vorhanden. Methylchlorid hatte sich nicht gebildet.

Salze des β -Methylhydroxylamins.

Das aus der freien Base und Chlorwasserstoffsäure dargestellte Chlorid besass genau die von Diettrich¹⁾ angegebenen Eigenschaften. Schmelzpunkt 88—90° (Diettrich giebt 85—90° an).

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch versucht, eine Zinkverbindung, entsprechend derjenigen von L. Crismer²⁾ beschriebenen Zinkchloridbimethylamin ($\text{ZnCl}_2\text{H}_3\text{NO}$) darzustellen.

Wird eine alkoholische Lösung von zwei Molekeln salzsauren Hydroxylamins mit einem Molekel Zinkoxyd gekocht, so löst sich das Zinkoxyd auf und beim Abkühlen scheidet sich die Crismer'sche Verbindung als ein weisses Pulver aus. Salzsaures β -Methylhydroxylamin giebt unter denselben Umständen kein Zinkchloridbimethylamin und das Zinkoxyd löst sich auch beim längeren Kochen überhaupt nicht auf.

Das Sulfat scheint ein Oel zu sein. — Das Oxalat krystallisirt nur schwer.

Trotz aller Mühe gelang es mir nicht, das weinsaure Salz, mit dessen Hülfe ich versuchen wollte, ob sich das β -Methylhydroxylamin nicht in die beiden denkbaren, stereoisomeren Modificationen trennen liesse, fest zu bekommen.

Das Pikrat krystallisirt aus Wasser in kleinen, gelben, durchsichtigen Tafeln, welche zwischen 128—130° schmelzen. In Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$.

Procente: N 21.21.

Gef. » » 21.38.

β -Methylhydroxylamin und Phenylisocyanat

wirken in ätherischer Lösung sehr heftig auf einander ein unter Bildung des Körpers



¹⁾ Diese Berichte 23, 599. ²⁾ Bull. soc. chem. [3].

Nach Eindampfen der Lösung und Umkrystallisiren aus heissem Ligroin erhielt ich kleine, monokline oder trikline Tafeln, welche ohne Zersetzung zwischen $93-84^{\circ}$ schmelzen.

Zersetzung trat erst gegen 145° ein. In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, leicht löslich. Giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine tief blaviolette Färbung; wirkt schwach reducirend. Beim Kochen mit Natronlauge tritt ein Zerfall in Diphenylharnstoff, β -Methylhydroxylamin, Anilin und Kohlensäure ein. Verdünnte Natronlauge wirkt in der Kälte nicht ein.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$.

Procente: N 16.86.

Gef. » » 16.59, 16.86.

Mit zwei Molekeln Phenylisocyanat vermag β -Methylhydroxylamin nicht zu reagiren.

Ich habe weiter zum Vergleich

Phenylisocyanat und Hydroxylamin¹⁾

in Benzollösung auf einander reagiren lassen. Es scheidet sich sofort ein weisses Pulver, welches unter Zersetzung bei 144° schmilzt (Phenylharnstoff schmilzt bei 145° unter Zersetzung), aus. In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich. Wirkt reducirend; giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine tief blaviolette Färbung. Gegen verdünnte Alkalien ist es in der Kälte beständig. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Diphenylharnstoff, Hydroxylamin, Anilin und Kohlensäure. Die Verbindung ist als *s*-Phenyloxyharnstoff zu bezeichnen.

Die Analyse des nur abgepressten Pulvers gab:

Ber. für $C_6H_5NHCONHOH$.

Procente: N 18.41.

Gef. » » 17.99.

Als ich versuchte, den Körper aus heissem Alkohol umzukrystallisiren, erhielt ich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwerlösliche Nadeln, welche unter Zersetzung bei 178° schmolzen und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung gaben.

Kalte Natronlauge ist ohne Einwirkung auf ihn, von kochender wird er in Anilin, Diphenylharnstoff, Hydroxylamin und Kohlensäure zerlegt.

Denselben bei 178° schmelzenden Körper erhielt ich, als ich ein Molekül Phenylisocyanat auf das *s*-Phenyloxyharnstoff einwirken liess.

¹⁾ Das hier benutzte Hydroxylamin habe ich genau nach den Vorschriften Lobry de Bruyn's dargestellt. Aus 15 g salzsaurem Hydroxylamin erhielt ich 4.5 g freie Base, eine Ausbeute, welche nicht unbedeutend besser als die von de Bruyn erhaltene ist.

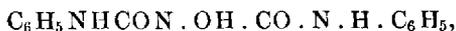
Die Analyse des in letztgenannter Weise erhaltenen Körpers ist die hier nebenan stehende, unter III mitgetheilte.

Analyse: Ber. für $H_3NO \cdot 2C_6H_5CON$.

Procente: C 61.99, H 4.8, N 15.50.

Gef. » » 61.57, » 5.13, » 15.75, 15.44.

Sein ganzes Verhalten und seine Entstehungsweise stimmt damit überein, dass in diesem Körper die Verbindung



also ein Diphenyloxybiuret vorliegt.

Die leichte Bildung des Körpers aus *s*-Phenyloxyharnstoff durch Kochen mit Alkohol steht auch mit der äusserst leicht eintretenden Veränderung des Oxyharnstoffs¹⁾ in Oxybiuret im Einklang.

Die Fähigkeit des Hydroxylamins und die Unfähigkeit des β -Methyl- und β -Aethylhydroxylamins, mit zwei Molekülen Phenylisocyanat zu reagiren, scheint mir ein Beweis dafür zu sein, dass in den oben beschriebenen Phenylisocyanatadditionskörpern wirkliche Harnstoffe vorliegen und ausserdem, dass meine Hydroxylamine wirklich ihr Alkyl an Stickstoff gebunden haben.

An dieser Stelle sei es mir auch erlaubt, Hrn. Prof. J. W. Brühl für die Benutzung seines Laboratoriums meinen besten Dank auszusprechen. Auf Wunsch dieses Herrn habe ich ihm die beiden Hydroxylamine für physikalische Untersuchungen abgegeben und wird er jedenfalls bald über die Resultate berichten.

Heidelberg, im Juli 1893.

463. Eug. Bamberger und Paul de Gruyter: Ueber [die Constitution der Cyanphenylhydrazine und der aus denselben darstellbaren Triazolkörper²⁾].

[VIII. Mittheilung über gemischte Azokörper.]

(Eingegangen am 12. October.)

J. A. Bladin hat im Verlauf der letzten Jahre in einer Reihe vortrefflicher Experimentaluntersuchungen³⁾ den Beweis geführt, dass das von Emil Fischer zuerst dargestellte Product der Vereinigung von Cyan und Phenylhydrazin, das »Dicyanphenylhydrazin« in ringförmige Atomsysteme — Derivate des Triazols und Tetrazols — um-

¹⁾ Drester und Stein, Ann. d. Chem. 150, 134.

²⁾ Ein Theil dieser Untersuchung ist noch in München ausgeführt worden, der andere (die Synthesen der Cyanphenylhydrazine) in Zürich.

³⁾ Diese Berichte 18, 1544 und 2907; 19, 2598; 21, 3063; 22, 796; 23, 1812 und 3785; 25, 741 und 1411.