

beim Erkalten keine feste Substanz absetzte, wurde im Wasserbade etwas verdampft und dann mit Wasser verdünnt. Hierbei entstand ein dicker Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die Verbindung ist in kochendem Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus sehr schnell in kleinen, seidenglänzenden Blättern, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt ist, in welchem Falle sie ganz und gar erstarrt. In Aether ist die Verbindung unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 173—174°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O$.

Procente: C 71.71, H 5.18, N 16.73.

Gef. » » 72.55, » 5.28, » 16.61.

Die Verbindung wird von wässrigen Alkalien nicht aufgenommen; in starker Salzsäure löst sie sich, wird aber von Wasser gefällt. Sie ist demnach eine schwache Base, zeigt aber keine sauren Eigenschaften. Die Fehling'sche Lösung hat selbst beim Kochen keine Einwirkung.

Der Körper ist als Repräsentant einer neuen Klasse von Triazinverbindungen anzusehen, welche später einer eingehenderen Untersuchung unterworfen werden soll.

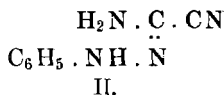
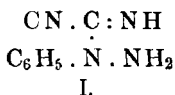
Upsala. Universitäts-Laboratorium.

499. O. Widman: Ueber die Constitution der von Bladin und der von Andreocci dargestellten Triazol- und Tetrazolverbindungen.

(Eingegangen am 26. October.)

Wie bekannt, hat J. A. Bladin aus dem von Emil Fischer zuerst beschriebenen Dicyanphenylhydrazin eine Reihe sehr interessanter Triazol- und Tetrazolderivate dargestellt.

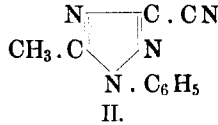
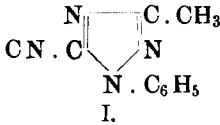
Auffallender Weise ist indessen die Constitution des Dicyanphenylhydrazins noch nicht sicher bekannt. Das Cyan kann ebenso gut an der einen wie an der anderen von den Stickstoffgruppen des Phenylhydrazins gebunden sein, d. h. man hat zwischen den beiden Formeln:



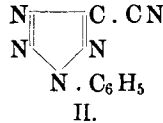
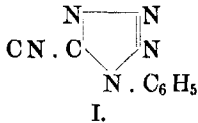
zu wählen.

Je nachdem man von der einen oder der anderen Auffassungsweise ausgeht, gelangt man zu hinsichtlich der Plätze der Substituenten verschiedenen Formeln, sowohl der Tetrazol- als der Triazolverbindungen. Um dieses mit Beispielen zu beleuchten, wird das Phenyl-

methylcyantriazol, das aus dem Dicyanphenylhydrazin bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhalten wird, in folgender Weise:

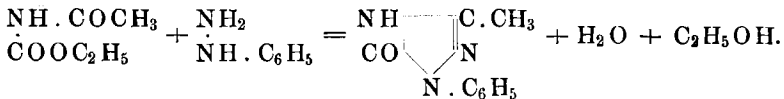


zusammengesetzt sein, und das Phenylcyantriazol, das aus derselben Verbindung bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht, nach einer von den Formeln:



Bladin hat, wie bekannt, die mit I bezeichneten Formeln acceptirt aus den Gründen, welche er in seiner letzten grossen Abhandlung¹⁾: Ueber Triazol- und Tetrazolverbindungen ausführlich entwickelt hat.

Der anderen Auffassungsweise hat sich Andreocci²⁾ angeschlossen. Er hat beim Behandeln des Phenylhydrazins mit Acetylurethan ein Phenylmethylacitriazol (»Phenylmethylpyrrodiazolon«) erhalten nach einer Reaction, die er in folgender Weise formulirt:

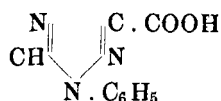


Von diesem Körper ausgehend, hat auch Andreocci eine Reihe Triazolderivate, ja sogar Triazol selbst, dargestellt, worunter einige mit den von Bladin beschriebenen Verbindungen identisch oder nahe correspondirend sind. Hierdurch sind die Untersuchungen dieser beiden Forscher in innigen Zusammenhang mit einander getreten. In theoretischer Hinsicht ist jedoch in den Punkten, wo die beiden Forscher einander begegnet sind, eine scharfe Dissonanz eingetroffen, was deutlich erwiesen hat, dass die Formeln des Einen der beiden längs der ganzen Reihe abgeändert werden müssen, als auf eine unrichtige Auffassung des Verlaufs der resp. Grundreactionen gegründet.

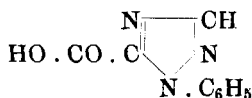
Durch die Reduction des erwähnten Phenylmethylacitriazols hat nämlich Andreocci ein Phenylmethyltriazol erhalten, dass bei der Oxydation in eine Phenyltriazolcarbonsäure überging. Diesen Verbindungen ertheilt der Entdecker folgende Formeln:

¹⁾ Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups., Ser. III, Upsala 1893.

²⁾ Regia Università degli Studi di Roma. Istituto chimico. Ricerche eseguite nell' Anno Scolastico 1890—1891, § 469.

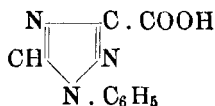
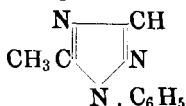


Bladin hat seinerseits aus dem oben erwähnten Phenylmethylcyantriazol durch Elimination der Nitrilgruppe ein Phenylmethyltriazol erhalten, das nach der von Bladin für das Phenylmethylcyantriazol angenommenen obigen Formel I dieselbe Zusammensetzung wie das Phenylmethyltriazol Andreocci's haben und somit mit diesem identisch sein muss. Weiter hat Bladin durch Kochen des Dicyanphenylhydrazins mit Ameisensäure und folgendes Erhitzen des Reactionsproducts mit Kalilauge eine Phenyltriazolcarbonsäure bekommen, welche nach seiner Auffassung der Constitution des Dicyanphenylhydrazins nach der Formel:



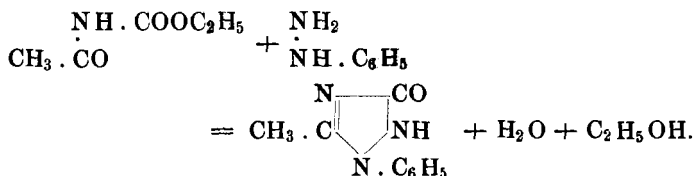
zusammengesetzt und chemisch mit der Carbonsäure Andreocci's isomer sein muss. Vergleicht man nun die Eigenschaften der Verbindungen, so findet man, dass die Phenylmethyltriazole in der That nicht identisch, sondern isomer sind, während die Phenyltriazolcarbonsäuren nicht isomer, sondern völlig identisch sind.

Andreocci ist deshalb nach einer ausführlichen Besprechung der Frage nach der Constitution aller fraglichen Triazolverbindungen zu dem Ergebniss gelangt, dass sowohl das Dicyanphenylhydrazin wie alle von Bladin untersuchten Triazol- und Tetrazolderivate nach den oben mit II bezeichneten Formeln zusammengesetzt sind und dass mithin die meisten von den Formeln Bladin's und zwar namentlich diejenigen seines Phenylmethyltriazols und seiner Phenyltriazolcarbonsäure in die folgenden:

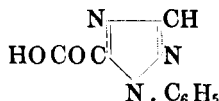


abgeändert werden müssen.

Bladin hat mit einer ebenso gründlichen theoretischen Untersuchung erwidert. Hieraus hat er seinerseits den Schluss gezogen, dass kein Grund vorhanden ist, eine neue Formel für Dicyanphenylhydrazin aufzustellen, dass aber statt dessen die Formeln der Andreocci'schen Verbindungen in Uebereinstimmung mit einer anderen Auffassungsweise des Verlaufs bei der Einwirkung des Acetylurethans auf Phenylhydrazin gegen andere ausgetauscht werden sollen — eine Auffassungsweise, welche seiner Ansicht nach nicht nur ebenso gut sondern sogar besser die bekannten Thatsachen erklärt. Bladin formulirt diesen Verlauf kurz auf folgende Weise:



Demnach würden die erwähnten beiden Verbindungen Andreocci's folgende Zusammensetzung besitzen:

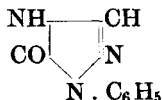


Die bisher bekannten Thatsachen reichen in der That nicht aus, zu entscheiden, wer von den beiden Recht hat. Ein bindender Beweis ist keinerseits beigebracht worden, was auch Bladin seinerseits anerkannt hat.

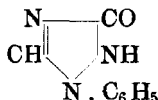
Der Streit mündet deutlich in die Frage nach der Constitution einerseits des Dicyanphenylhydrazins, andererseits des Phenylmethylacitriazols aus. Kann man nur die Zusammensetzung des einen sicher entscheiden, so folgt daraus diejenige des anderen, und damit werden auch die Formeln aller hierher gehörenden Triazol- und Tetrazolverbindungen festgestellt.

Trotz vielfachem Bemühen ist es noch nicht gelungen, die Constitution des Dicyanphenylhydrazins direct zu entscheiden. Dagegen ist die Frage nach der Constitution des Phenylmethylacitriazols durch meine in dem vorhergehenden Aufsätze mitgetheilte Untersuchung thatsächlich schon gelöst worden.

Andreocci hat die letztgenannte Verbindung durch Oxydation in eine Phenylacitriazolcarbonsäure übergeführt, welche beim Erhitzen ein Phenylacitriazol ergab. Diesem kommt nun je nach den verschiedenen Ansichten eine von den folgenden Formeln zu:



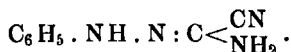
nach Andreocci



nach Bladin.

Das von mir durch Kochen des Phenylsemicarbazids mit Ameisensäure erhaltene Phenyloxy-(aci-)triazol ist aber zufolge der Darstellungsweise unzweifelhaft nach der zweiten von diesen Formeln zusammengesetzt. Da seine Eigenschaften von denen der Andreocci'schen Verbindung durchaus verschieden sind, muss die letztere eine Isomere sein, d. h. gerade die von Andreocci angenommene Constitution besitzen. Unter der Voraussetzung, dass die experimentellen Angaben dieses Forschers richtig sind, woran nicht zu zweifeln ist, muss

also auch die Deutung des Reactionsverlaufs bei der Einwirkung des Acetylurethans auf Phenylhydrazin, welche Andreocci gegeben hat, die richtige sein. Daraus folgt aber, dass die Bladin'schen Formeln für die von ihm untersuchten sowohl Triazol- als Tetrazolverbindungen in Uebereinstimmung mit den oben mit II bezeichneten abgeändert werden müssen und dass das Dicyanphenylhydrazin selbst folgende Zusammensetzung besitzt:



Wenn das Cyan auf Phenylhydrazin reagirt, wird es mithin nicht, wie Bladin angenommen hat, von der α -Gruppe des Phenylhydrazins, sondern von der β -Gruppe aufgenommen, was übrigens in vollem Einklang mit der von vielen Seiten gemachten Beobachtung steht, dass die β -Gruppe viel reactionsfähiger ist als die α -Gruppe.

500. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss des Salicylaldoxims.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. October.)

Als ich die mit Benzantialdoxim angestellten Umlagerungsversuche, welche zum Benzsynaldoxim geführt hatten, mit Salicylaldoxim wiederholte, zeigte sich, dass in diesem Falle eine Umlagerung nicht eintrat. Auch andere in der Orthostellung substituirte Benzaldoxime, z. B. *o*-Anisaldoxim¹⁾ werden unter Bedingungen nicht umlagert, welche bei den stellungsisomeren Verbindungen, z. B. *p*-Anisaldoxim²⁾ leicht zu Umlagerungen führen. Später ist allerdings von Behrend am *o*-Chlorbenzaldoxim und von H. Goldschmidt am *o*-Nitrobenzaldoxim gezeigt worden, dass auf anderen Wegen sehr wohl auch Isomere der orthosubstituirtten Aldoxime entstehen können.

Für mich hatte es seiner Zeit besonderes Interesse, das Verhalten des Salicylaldoxims näher zu studiren, um zu sehen, wie gross dessen Beständigkeit sei, zu welchem Typus der Aldoxime es gehöre und welche Eigenschaften diesem im Gegensatze zur isomeren Form zukommen. Die Labilität der Benzaldoxime liess vielfach im Unklaren, ob nicht vor Eintritt einer Reaction bereits Umlagerung stattgefunden habe.

¹⁾ H. Goldschmidt, diese Berichte 23, 2741.

²⁾ Beckmann, diese Berichte 23, 1688.