

Form des Zinksalzes; mittels kochender Sodalösung konnten daraus 0.3 g Oxyindazol regenerirt werden.

Durch Schwefelammonium wird Oxyindazol selbst auf kochendem Wasserbade nicht reducirt.

*Harzsäure (Polymeres N-Oxyindazol).*

Diese bereits unter der Ueberschrift »N-Oxyindazol« beiläufig erwähnte Substanz — ein gelbbraunes, allen Krystallisationsversuchen trotzendes Pulver von ganz unscharfem Schmelzpunkt — zeigt dieselbe procentuale Zusammensetzung wie das Oxyindazol.

0.1361 g Sbst.: 0.3129 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O. — 0.0941 g Sbst.: 17.9 cem N (17.5°, 709 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 62.68, H 4.48, N 20.90.

Gef. » 62.70, » 4.52, » 20.48.

Vermuthlich entsteht dieser Körper durch Polymerisation aus Oxyindazol; kocht man die wässrige Lösung des Letzteren längere Zeit, so scheiden sich braune, alkalilösliche Harzflocken ab von ähnlichen Eigenschaften, wie die in der Ueberschrift bezeichnete Säure. Zusatz genügender Mengen Aetzlauge schützt das Oxyindazol vor dieser Veränderung, das Anion desselben ist demnach beständiger als die Neutralmolekel.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

**308. Eug. Bamberger: Ueber Phenylazoacetaldoxim und Hrn. Voswinckel's Triazanderivate.**

(Eingegangen am 7. Mai 1902.)

Meine jüngst erschienenen Darlegungen<sup>1)</sup> haben Hrn. Voswinckel von der Unhaltbarkeit seiner Formel des »Phenyläthylidenoxycyclo-

triazans«, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N< $\begin{matrix} \text{NO} \\ \text{N} \end{matrix}$ >CH.CH<sub>3</sub>, überzeugt und ihn<sup>2)</sup> veranlasst,

für diese von ihm entdeckte und später von Grob und mir auf anderem Weg erhaltene Verbindung (sowie für eine Reihe von Abkömmlingen derselben) »den Bamberger'schen Formeln den Vorzug zu geben«. Aber auch jetzt kann er sich noch nicht zur uneingeschränkten Annahme meines Phenylazoacetaldoxim-Symbols,

CH<sub>3</sub>-C< $\begin{matrix} \text{NOH} \\ \text{N:N} \end{matrix}$ >C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, entschlossen; wie er »schon früher bemerkt habe, liege voraussichtlich eine Pseudosäure vor . . . . und der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 756 [1902]. <sup>2)</sup> ibid. S. 1010.

reellen Substanz müsse dann die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (statt der meinigen  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ) zugewiesen werden«.

Ich bedaure, Hrn. Voswinckel auch in dieser Beziehung widersprechen zu müssen. Die für die Pseudoacidität des Phenylazoacetaldoxims von ihm beigebrachten Gründe<sup>1)</sup>:

Löslichkeit in wässrigem Ammoniak — Unfähigkeit, in Benzol- oder Aether-Lösung mit trockenem Ammoniak ein Additionsproduct zu geben<sup>2)</sup> — Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser — Neutralität gegen Indicatoren sind nicht stichhaltig, wie er aus einer Abhandlung von Hantzsch und Dollfuss<sup>3)</sup> über Pseudosäuren und vor allem aus einem Vergleich des »echtsauren« Benzaldoxims mit dem Phenylazoacetaldoxim ersehen kann. Beide Körper verhalten sich in Bezug auf die von Hrn. Voswinckel herangezogenen Eigenschaften vollkommen gleichartig; Benzaldoxim ist eine notorische Säure, folglich kann auch Phenylazoacetaldoxim eine solche sein. Dass es thatsächlich eine solche ist, geht aus seiner Fähigkeit hervor, den Theilungscoefficienten von Ammoniak zwischen Toluol und Luft zu Gunsten des Ersteren in erheblichem Grade zu verschieben. Zum Beweis, dass es sich um eine wahre Säure handelt, habe ich durch meinen Assistenten Dr. Rüst den folgenden (der Hantzsch-Dollfuss'schen Vorschrift<sup>4)</sup>) zum Nachweis von Säuren entsprechenden Versuch ausführen lassen:

Gesamtes Ammoniak in 50 ccm Toluol . . . . .	0.0117 g
--	----------

I. Vertheilung des Ammoniak zwischen Toluol und Luft.

Nach Schütteln von 50 ccm Ammoniak-	
Toluol mit 1160 ccm Luft . . . . .	enthalten in der Luft 0.0080 g
	enthalten im Toluol 0.0033 g

II. Vertheilung des Ammoniak zwischen Toluol und Luft bei Gegenwart von 0.0980 g Phenylazoacetaldoxim.

Nach dem Schütteln unter denselben Ver-	
hältnissen . . . . .	enthalten in der Luft 0.0064 g
	enthalten im Toluol 0.0048 g

Demnach in der Toluolschicht von 0.098 g	
Phenylazoacetaldoxim zurückgehalten . . . . .	0.0015 g

Daraus berechnet sich der Betrag der Salzbildung zu 14.7 pCt.

Phenylazoacetaldoxim ist demnach wie Benzaldoxim eine schwache, aber echte Säure und besitzt die in seinem Namen ausgedrückte Constitution  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Hr. Voswinckel wird also nicht umbin können, seinen Ausspruch<sup>5)</sup>:

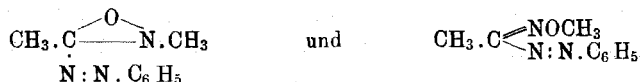
<sup>1)</sup> *ibid.* 33, 2794 [1900].

<sup>2)</sup> Wie ich gleich zeigen werde, ist diese Angabe unrichtig; Hr. Voswinckel hat offenbar sagen wollen: Unfähigkeit, durch trocknes Ammoniak gefällt zu werden. Benzaldoxim wird ebenso wenig gefällt wie Phenylazoacetaldoxim, obwohl es sich in Ammoniak erheblich reichlicher löst als in Wasser, mit Ersterem also ein Salz zu bilden vermag.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 226 [1902]. . . <sup>4)</sup> *ibid.* S. 239.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 35, 1011 [1902].

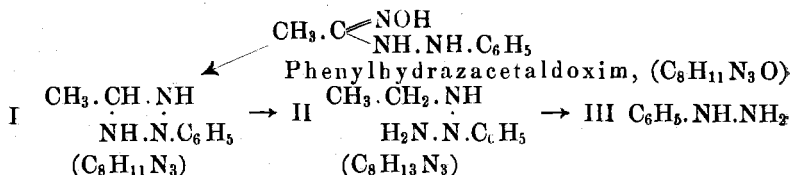
Mit Sicherheit nach der Bamberger'schen Auffassung zu formuliren sind einsteilen nur die beiden isomeren Aether,



auf die Arylazoalldoxime. Arylhydrazoalldoxime — überhaupt auf sämtliche, von mir in Gemeinschaft mit Grob<sup>1)</sup> und Frei<sup>2)</sup> dargestellte Substanzen auszudehnen. In der That ist die Structur des Phenylazoacetalldoxims ebenso sicher festgestellt wie diejenige seines Stammkörpers, des Acetalldoxims.

Dass das Phenylazoacetalldoxim nicht die Voswinckel'sche Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  haben kann, stand für mich übrigens von vornherein fest, da Nitroverbindungen mit der Atomcombination  $[\text{C}(\text{NO}) \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]$  im Gegensatz zu dem beständigen Phenylazoacetalldoxim von auffallender Zersetzlichkeit sind<sup>3)</sup>.

Während Hr. Voswinckel in Bezug auf die Arylazo- und Arylhydrazo-Aldoxime, sowie die beiden Alkyläther der Ersteren das Irrthümliche seiner bisherigen Auffassungsweise erkannt hat, glaubt er noch immer, dass gewisse, von ihm (nicht auch von mir) dargestellte Reductionsproducte der Arylazoalldoxime cyclische Triazan-derivate sind; oder vielmehr er glaubt es nicht nur, sondern er behauptet<sup>4)</sup>, die Base  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3$  »sei zweifellos ein cyclisches Derivat des Triazans, welches den bisher nicht bekannten Cyclomethylen-triazanring enthalte«. Unter Zugrundelegung meiner Phenylazoacetalldoxim- bzw. Phenylhydrazoacetalldoxim-Formel symbolisirt er die von ihm beobachteten Reductionsvorgänge in folgender Weise:



und fügt hinzu, dass das »Auftreten von Phenylhydrazin als Endproduct der Reduction mit Bestimmtheit auf die intermediäre Bildung eines derartigen (Cyclotriazan-) Ringes hindeute . . . Phenylhydrazoacetalldoxim würde ohne vorherigen Ringschluss zweifellos durch Reductionsmittel zwischen den beiden Stickstoffatomen der Hydrazogruppe gespalten werden und ergäbe somit kein Phenylhydrazin«.

Wenn Hr. Voswinckel die Cyclotriazanformeln seiner Reductionsbasen nicht besser begründen kann, dann sind jene Formeln

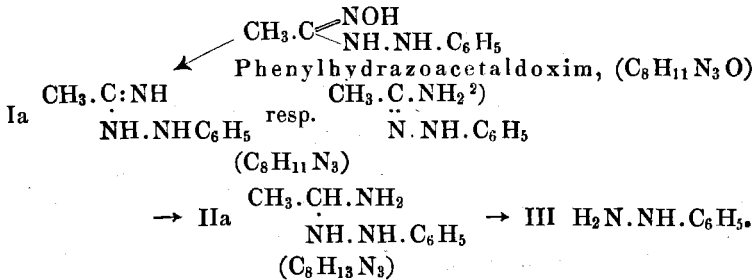
<sup>1)</sup> *ibid.* S. 67.

<sup>2)</sup> *ibid.* 82, 746, 1084.

<sup>3)</sup> Nach unveröffentlichten Versuchen von Pemsel und mir.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 1011 [1902]

nicht »zweifellos«, sondern im Gegentheil recht anfechtbar. Hr. Voswinckel hat die von ihm aufgefundenen Substanzen  $C_8H_{11}N_3$  und  $C_8H_{13}N_3$  (I und II) so gut wie garnicht untersucht und ist daher kaum in der Lage, ein so bestimmtes Urtheil über sie abgeben zu können. Die procentuale Zusammensetzung und die genetischen Beziehungen dieser Basen zum Phenylhydrazoacetaldoxim und zum Phenylhydrazin — das ist so ziemlich alles, was Hr. Voswinckel über sie ermittelt hat — lassen vielmehr auch die folgenden (nächstliegenden und schon früher<sup>1)</sup> von mir angedeuteten) Symbole zu:



Zu der Annahme oder gar zu der Behauptung, dass die Reduc-tion des Phenylhydrazoacetaldoxims zur Base  $C_8H_{11}N_3$  (I) mit einer Ringbildung verknüpft sei, liegen meines Erachtens zur Zeit weder experimentelle noch theoretische Anhaltspunkte vor; so lange Hr. Voswinckel solche nicht beibringt, wird man daher berechtigt sein, jene Ringbildung und damit die Cyclotriazanformeln stark anzu-zweifeln.

Ich komme zu dem Resultat, dass in sämmtlichen vier<sup>3)</sup> Abhand-lungen, welche Hr. Voswinckel unter dem Titel »Ueber Derivate des Triazans« veröffentlicht hat, keine einzige Verbindung beschrieben ist, welche auch nur mit einiger Bestimmtheit als Triazanabkömmling angesprochen werden muss. Viele der darin figurirenden Cyclotriaza-ne sind sicherlich weder cyclisch noch Triazane; ihre Natur ist von mir in Gemeinschaft mit J. Grob und Johannes Frei aufgeklärt. Die Structur der übrigen, nur von Hrn. Voswinckel — nicht von uns — dargestellten Substanzen festzustellen, ist Sache des Letzteren.

Zwischen obigen Formeln der noch unaufgeklärten Reduc-tions-producte des Phenylazoacetaldoxims (I und II, resp. Ia und IIa) zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 757 [1902].

<sup>2)</sup> Eine analoge Formulirung ist selbstverständlich für den von Herrn Voswinckel (diese Berichte 32, 2490 [1899]) dargestellten Methyläther zu-lässig.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 2481 [1899], 33, 2793 [1900], 34, 2349 [1901], 35, 1009 [1902].

entscheiden, wird voraussichtlich keine Schwierigkeiten darbieten. Die Base  $C_5H_{11}N_3$  sollte z. B., wenn sie die von mir vermuthete Constitution besitzt, also zur Klasse der Amidrazone (Hydrazidine) gehört, mit Leichtigkeit in ein Triazolderivat überführbar sein<sup>1)</sup>.

Zürich. Analyt. chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

### 309. A. Wohl und Hans Schiff: Ueber Derivate des Phenyltriazans.

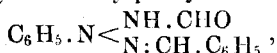
[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Mai 1902.)

Aus Nitrosoderivaten der Hydrazine wird, wie der Entdecker dieser Körperklasse, E. Fischer, gezeigt hat, auch bei gelindeste Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure die Nitrosogruppe abgespalten und ein Hydrazinderivat zurückgebildet<sup>2)</sup>.

Zu dem gleichen Ergebniss ist auch kürzlich wieder Voswinckel<sup>3)</sup>, der die Reductionsmethoden vielfach variirte, bei Untersuchung des Benzoylphenylhydrazins und phenylhydrazinsulfosauren Kaliums gelangt.

Vor etwa zwei Jahren hat der Eine von uns<sup>4)</sup> mitgetheilt, dass das Nitrosoformylphenylhydrazin bei der Reduction mit Natriumamalgam in absoluter alkoholischer Lösung ein bemerkenswerth anderes Verhalten zeigt. Aus der reducirten Lösung liess sich durch Benzaldehyd eine sehr beständige Verbindung abscheiden, für die die Analyse drei Stickstoffatome im Molekül nachwies, und die dementsprechend als Benzylidenformylphenyltriazan,



angesprochen wurde. Das war die erste eigentliche Triazanverbindung mit drei, in offener Kette einfach aneinander geknüpften Stickstoffatomen, die sonst nur an Wasserstoff- oder Kohlenstoff-Radicale gebunden sind.

Durch die weitere Untersuchung, über die wir hier berichten, wird die oben angenommene Structur der Verbindung einwandfrei bewiesen und zugleich gezeigt, dass die Reducirbarkeit zu Triazanderivaten auf das Formylderivat des Nitrosophenylhydrazins nicht beschränkt ist.

Durch energische Acetylrung lässt sich nämlich im Benzylidenformylphenylhydrazin ein Wasserstoffatom durch die Acetylgruppe er-

<sup>1)</sup> vergl. die Triazolsynthesen von Pinner, Bamberger, Engelhard etc., zusammengestellt in Brühl's Lehrbuch der Chemie Bd. VI.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 190, 113, 114, 116. <sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 2352, 2354 [1901].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 33, 2759 [1900].