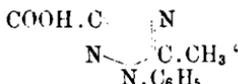


476. Eug. Bamberger: Berichtigung einer älteren Angabe über Phenyl-methyl-triazol.

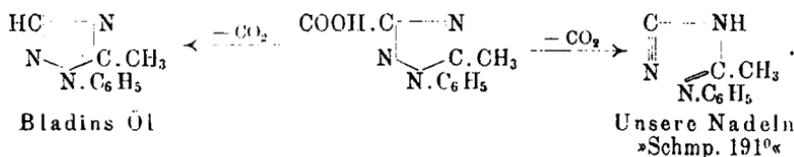
(Eingegangen am 18. November 1911.)

In einer vor 18 Jahren erschienenen Arbeit¹⁾ habe ich mit de Gruyter unter anderem mitgeteilt, daß 1-Phenyl-5-methyl-triazol-3-carbonsäure,



beim Erhitzen in Kohlendioxyd und das entsprechende Phenyl-methyl-triazol vom Schmp. 191° zerfällt, während Bladin²⁾ bei Decarboxylierung der gleichen, auf andere Weise von ihm dargestellten Säure das Phenyl-methyl-triazol als Öl erhalten hatte. *Wie ich schon früher ausdrücklich angab³⁾, wurde die Decarboxylierung der Phenyl-methyl-triazol-carbonsäure »von Hrn. de Gruyter in München ausgeführt, als ich bereits nach Zürich übersiedelt war«.*

Der Widerspruch ist soeben in einer vortrefflichen Arbeit von G. Pellizarri⁴⁾ in befriedigender Weise gelöst worden. Der Irrtum liegt nicht auf seiten Bladins, sondern auf der de Gruyters. Pellizarri stellte fest, daß beim Erhitzen jener Säure sowohl das Bladinsche Öl, als unsere Substanz vom Schmp. 191°⁵⁾ entsteht; Bladin hat diese, de Gruyter hat sein Öl übersehen. Das Öl ist das normale Decarboxylierungs-Produkt, das zu erwartende 1-Phenyl-5-methyl-triazol, der von uns erhaltene Körper aber ein Isomeres, das Pellizarri als Cyan-phenyl-acetamidin, $\text{CH}_3.\text{C} \begin{array}{l} \text{N.C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH.CN} \end{array}$ erkannt⁶⁾ hat,



Als mildernder Umstand darf vielleicht erwähnt werden, daß de Gruyter seinerzeit 2 g, Pellizarri aber bei seinem jetzigen Kontrollversuch 88 g Phenyl-triazolcarbonsäure verwendet hat; die Menge der damals rein isolierten Nadeln »Schmp. 191°« hatte nur 0.065 g betragen⁷⁾.

¹⁾ B. 26, 2385 [1893].

²⁾ B. 18, 1548 [1885].

³⁾ J. pr. [2] 64, 239, Note 1 [1901].

⁴⁾ G. 41 (parte II) [1911].

⁵⁾ Nach Pellizarri 193°. Unsere Schmelzangabe war vermutlich unkorrigiert.

⁶⁾ Diese Ringspaltung entspricht der Claisenschen Spaltung von α -Isoxazolen (B. 36, 3664 [1903]):



α -Phenyl-isoxazol

Cyan-acetophenon

⁷⁾ de Gruyters Dissertation München 1893, S. 70.

Nach Klarlegung dieser Verhältnisse hätten wir keine Veranlassung, darauf zurück zu kommen, wenn nicht ein Widerspruch geblieben wäre: nach Pellizzari ist Cyan-phenyl-acetamidin eine Säure, daher löslich in Laugen und durch Säuren wieder fällbar — nach uns ist derselbe Körper (Schmp. 191°) eine Base, die »in verdünnten Säuren leicht löslich ist und durch Alkalien (ölig) wieder abgeschieden wird.«

Glücklicherweise hatten wir von den im Jahre 1893 dargestellten 0.065 g, von denen die Hauptmenge zu einer Stickstoffbestimmung Verwendung gefunden hatte, noch soviel übrig, um gleich nach Erscheinen der Arbeit von Pellizzari feststellen zu können, daß auch unser Präparat — ganz wie das seinige — leicht von verdünnter Natronlauge gelöst und durch Salzsäure (nicht ölig, sondern in weißen Nadeln) wieder gefällt wird, also keine Base, sondern eine Säure ist.

Unsere frühere Bemerkung über die »Base vom Schmp. 191°« bezieht sich gar nicht auf das Decarboxylierungs-Produkt der Phenyl-methyl-triazol-carbonsäure, sondern auf irgendeine andere Substanz, die Hrn. de Gruyter versehentlich — offenbar infolge einer Verwechslung — in die Hände geraten war.

Unsere irrthümliche, kaum mehr als zwei Zeilen füllende Angabe ist für das eigentliche Thema jener Abhandlung von untergeordneter Bedeutung; ihr Inhalt bleibt im übrigen unberührt.