

Natriumsalz von XII.: 8.230 mg Subst. verloren beim Trocknen bei 110° im Vakuum 1.165 mg H<sub>2</sub>O. — 7.295 mg Subst.: 2.219 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>AsNa<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O (436.1). Ber. H<sub>2</sub>O 12.39, Na 10.55. Gef. H<sub>2</sub>O 12.33, Na 9.85.

Natriumsalz von XIII.: 8.215 mg Subst. verloren beim Trocknen bei 110° im Vakuum 1.865 mg H<sub>2</sub>O. — 8.10 mg Subst.: 2.365 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>AsNa<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O (490.15). Ber. H<sub>2</sub>O 22.06, Na 9.39. Gef. H<sub>2</sub>O 22.07, Na 9.43.

### 175. W. Manchot und H. Gall: Über einwertiges Mangan (II. Mitteil.).

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 4. April 1928.)

Vor etwa einem Jahr haben wir gezeigt<sup>1)</sup>, daß das komplexe Cyanür des zweiwertigen Mangans, K<sub>4</sub>MnCy<sub>6</sub>, durch Reduktionsmittel wie Devardasche Legierung oder Aluminiumgries zur einwertigen Stufe reduziert wird. Wir haben die einwertige Manganstufe durch ihren Jodverbrauch, ihre Wasserstoff-Entwicklung und ihre starken Reduktionswirkungen, welche sie in weit höherem Grade als die zweiwertige Stufe besitzt, genau gekennzeichnet.

Wir haben uns natürlich auch mit der Isolierung fester Salze des einwertigen Mangans beschäftigt, nur hatten wir geglaubt, in Anbetracht der zweifellosen Priorität unserer Entdeckung des einwertigen Mangans die weitere Beschäftigung mit diesem Gegenstand, die auch nach verschiedenen anderen Richtungen geht, in einem etwas langsameren Tempo betreiben zu können, zumal wir gleichzeitig durch Arbeiten auf anderem und verwandtem Gebiet, die zum Teil inzwischen publiziert wurden, in Anspruch genommen waren.

Vor kurzem haben Grube und Brause<sup>2)</sup> unsere Beobachtungen bestätigt, indem sie das gleiche Kalium-mangan(II)-cyanid wie wir, K<sub>4</sub>MnCy<sub>6</sub>, der kathodischen Reduktion unterworfen haben. Sie haben sich auch mit der Isolierung eines festen Salzes beschäftigt. Unsere Beobachtungen weichen von denjenigen von Grube und Brause nach verschiedenen Richtungen wesentlich ab. Die Verhältnisse sind bezüglich der Zusammensetzung der isolierbaren Salze weit komplizierter, als man aus den Angaben der genannten Autoren schließen möchte. Eben das ist auch die Ursache, daß wir nicht so rasch mit den Ergebnissen unserer Versuche an die Öffentlichkeit treten konnten.

Darstellung des Natrium-mangan(I)-cyanides, Na<sub>5</sub>MnCy<sub>6</sub>.

Wenn man die Reduktion des Kalium-mangan(II)-cyanids in der von uns angegebenen Weise mit Natronlauge und Aluminiumgries durchführt, so beobachtet man feste, weiße Abscheidungen, die, abfiltriert, sich mit tief braungelber Farbe in Wasser lösen. Zweckmäßiger ist es natürlich, für die Gewinnung eines Natriumsalzes von vornherein gleich von der komplexen Natriumverbindung Na<sub>4</sub>MnCy<sub>6</sub> des zweiwertigen Mangans auszugehen. Dieses Natriumsalz, in analoger Weise wie das Kaliumsalz darstellbar, ist wie dieses sehr schön kristallisiert, unterscheidet sich jedoch durch seine braunrötliche Farbe von dem stahlblauen Kaliumsalz. Auch ist es

<sup>1)</sup> B. 60, 191 [1927].

<sup>2)</sup> B. 60, 2273 [1927].

viel leichter in Wasser löslich. Die Reduktion wird am zweckmäßigsten mit Aluminiumgries durchgeführt, weil man dann die Färbung der reduzierten Lösung besser verfolgen kann als mit Devardascher Legierung, welche, in der Flüssigkeit als schwarze Substanz fein verteilt, die Färbung der Lösung verdeckt.

Für den präparativen Zweck kann man die Versuchs-Anordnung einfacher gestalten als dies früher beschrieben wurde, wo es sich darum handelte, den Reduktions-Effekt zunächst quantitativ zu verfolgen. Man kann eine Lösung von Natrium-mangan(II)-cyanid in Natronlauge in einem offenen Erlenneyer- oder Rundkolben bereiten und, während gleichzeitig Wasserstoff durchgeleitet wird, den Aluminiumgries eintragen.

10 g des wasser-haltigen Salzes  $\text{Na}_4\text{MnCy}_6$  werden in 150 ccm 2-proz. Natronlauge gelöst und ca. 8 g Aluminiumgries in kleinen Portionen eingetragen. Dies soll ziemlich rasch im Lauf von ca. 2 Min. geschehen, weil sonst das schwer lösliche, der Reduktion nicht zugängliche Mangan(II)-salz  $\text{NaMnCy}_3$  sich abscheidet. Nimmt man eine stärkere Natronlauge, so kann man direkt die Abscheidung des Natriumsalzes erkennen. Doch vermeidet man dies besser, weil hierbei leicht zu starke Erwärmung eintritt, die sich durch Kühlen schwer regulieren läßt und einen großen Teil der Verbindung zerstört, indem letztere auf Kosten des Wassers unter Wasserstoff-Entwicklung wieder oxydiert wird. Nach ca. 5 Min., wenn die Flüssigkeit eine intensiv gelbbraune Färbung angenommen hat, filtriert man auf einem Jenaer Filter (Porengröße 5—7) ab und läßt das Filtrat in eine Lösung von 30 g Ätznatron und 60 g Natriumcyanid, welche mit Natriumacetat gesättigt ist, einlaufen. Diese Lösung ist darauf abgestimmt, nur das durch die Reduktion entstandene Natriumsalz des einwertigen Mangans auszufällen, während das löslichere Natriumsalz des zweiwertigen Mangans sich nicht abscheidet, falls von ihm kleine Mengen der Reduktion entgangen oder zurückgebildet sind.

Beim Vermischen fällt sofort ein weißer, äußerst fein verteilter Niederschlag aus, welcher sehr schlecht zu filtrieren ist, wobei noch in Betracht kommt, daß wegen der Veränderlichkeit des Produkts schnelles Arbeiten nötig ist. Es erwies sich deshalb als zweckmäßiger, das ausgefallene Produkt, anstatt durch Filtrieren, durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit zu trennen. Die Suspension wurde in 6 Gläsern mit 2500 Touren pro Minute zentrifugiert, wobei nach etwa 5 Min. der Niederschlag sich vollkommen farblos absetzte. Die überstehende, noch schwach gelbgefärbte Flüssigkeit wird vorsichtig abgehoben und durch 50-proz. Natronlauge ersetzt, um die letzten Spuren von Aluminat zu entfernen, wobei man durch Aufrühren Verteilung des Niederschlags in der Flüssigkeit bewirkt. Man trennt aufs neue durch Zentrifugieren und versetzt 2-mal mit gesättigter Natriumacetat-Lösung, schließlich noch 1-mal mit Alkohol. Nach jeder Zugabe wird aufgerührt und zentrifugiert. Zur Analyse wurde das alkohol-feuchte Präparat benutzt. Hierzu wurde die Substanz mit verd. Schwefelsäure abgeraucht. In der Lösung des Rückstandes wurde Mangan mit frisch bereitetem Ammoniumsulfid gefällt und nach gründlichem Auswaschen und Auflösen in Salzsäure als Mangan-ammonium-phosphat gefällt. Das Filtrat wird mit verd. Schwefelsäure aufgeköcht, bis der abgeschiedene Schwefel filtrierbar ist. Im Filtrat werden durch Eindampfen und sehr vorsichtiges Glühen die Ammoniumsalze vertrieben und der Rückstand als Natriumsulfat gewogen.

Gef.: 0.1194 g  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , 0.2966 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.0992 g  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , 0.2488 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{Na}_2\text{MnCy}_6$ . Ber. Mn : Na = 1 : 5. Gef. Mn : Na = 1 : 4.97, 1 : 5.01.

Alkohol bewirkt Bläulichwerden der Substanz, was nicht etwa auf Oxydation, sondern auf Entwässerung des Salzes beruht. Der benutzte Alkohol war im Stickstoffstrom ausgeköcht, andererseits läßt sich die blaue Farbe zum sofortigen Verschwinden bringen, wenn man das bläuliche Produkt in eine von Wasserdampf erfüllte Atmosphäre bringt, z. B. es über lauwarmes

Wasser hält. Die gleiche Wirkung wie Alkohol hat Aceton. Die anhydrierende Wirkung des Acetons ist ja in neuerer Zeit auch von Willstätter und Kraut<sup>3)</sup> zur Entwässerung von Aluminiumhydroxyd benutzt worden.

Aus der Analyse ergibt sich die Zusammensetzung des Natrium-mangan(I)-cyanids zu  $\text{Na}_5\text{MnCy}_6$ . Dieses Salz ist eine mikrokrystallinische, farblose Substanz, welche, wenn etwas wasser-feucht, einen schwach gelblichen Schein hat, weil wegen ihrer großen Löslichkeit in Wasser eine geringe Menge sich verflüssigt. Es unterliegt aus dem gleichen Grunde viel leichter der Oxydation als das entsprechende Kaliumsalz. Von Alkohol oder Aceton wird es gebläut. Bei kurzem Liegen an der Luft oxydiert es sich unter Bildung des Natrium-mangan (II)-cyanides und gleichzeitiger Abscheidung von Brauneisen. Seine Reduktionswirkungen entsprechen genau den von uns früher angegebenen. Besonders charakteristisch ist seine Reduktionswirkung auf alkalische Lackmus-Lösung, Nylanders Reagens, Bleilösung, Cadmiumlösung und Anthrachinon (vergl. die früheren Angaben). Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung entwickelt sich Wasserstoff. Jodlösung oxydiert es quantitativ zu Mangan (II)-salz, womit zugleich die Wertigkeitsstufe festgelegt ist.

Für diese Bestimmung gab man das Natriumsalz in 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod, denen 10 ccm 8-proz. Natronlauge zugesetzt waren. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wurden 10 g KJ zugefügt, mit Salzsäure angesäuert und das unverbrauchte Jod zurückeritriert. Die Lösung wird darauf zur Trockenheit verdampft und mit Schwefelsäure wiederholt abgeraucht. Im Rückstand wird Mangan bestimmt.

Gef. 0.2802 g  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , 18.95 ccm 0.1-n. J; ber. 19.73 ccm 0.1-n. J.

Ein Natriumsalz des einwertigen Mangans fällt auch aus, wenn man die reduzierte Lösung in eine Mischung von Natronlauge und Natriumacetat wie oben eingießt, ohne Natriumcyanid hinzuzufügen. Derartige Produkte enthalten jedoch viel weniger Natrium als das eben beschriebene Salz  $\text{Na}_5\text{MnCy}_6$ . Das Verhältnis Mn:Na geht auf rund 1:2 herunter (gef. 1:1.88, 1.84). Es scheint also, daß noch ein anderes Natriumsalz mit sehr viel geringerer Natriumgehalt (2 Na) existiert. Doch ist es schwierig, hierüber völlig ins klare zu kommen, weil bei der Auswasch-Behandlung Willkür schwer auszuschließen ist. Man erhält nämlich auch Zwischenwerte, z. B. 1:4.29; 1:2.85; es konnte also nur die Pentanatriumverbindung von der Zusammensetzung  $\text{Na}_5\text{MnCy}_6$  direkt gefaßt werden.

#### Darstellung des Kaliumsalzes, $\text{K}_5\text{MnCy}_6$ .

Führt man die Reduktion des stahlblauen Kaliumsalzes  $\text{K}_4\text{MnCy}_6$ , in derselben Weise aus, wie es bei dem Natriumsalz beschrieben worden ist, nur mit dem Unterschied, daß man anstatt Natronlauge Kalilauge verwendet, so erhält man schon während der Reduktions-Operation beträchtliche Abscheidung von Kalium-mangan (I)-salz, welches an seinen charakteristischen Reduktionswirkungen, die nur wegen seiner Schwerlöslichkeit etwas langsamer auftreten, ohne weiteres als Derivat des einwertigen Mangans zu erkennen ist.

Zur präparativen Isolierung dieser Verbindung ist jedoch die direkte Ausscheidung des Salzes aus dem Reaktionsgemisch unbequem. Besser ist es auch hier, von dem Natriumsalz  $\text{Na}_4\text{MnCy}_6$  auszugehen und dieses wie oben in 2-proz. Natronlauge zu reduzieren. Das Filtrat läßt man in 150 ccm

<sup>3)</sup> B. 57, 1082 [1924].

einer Lösung einlaufen, welche 15 g KOH, 30 g KCN enthält und mit Chlorkalium gesättigt ist. Auch hier kommt es darauf an, die Lösung durch Regulieren ihres Gehaltes an Kalium-Ionen für die Ausfällung des Reduktionsproduktes abzustimmen. Verwendet man z. B. Kaliumacetat statt Kaliumchlorid, so fallen Anteile des nicht reduzierten blauen Kalium-mangan(II)-cyanids,  $K_4MnCy_6$ , mit aus. Das auf einem Jenaer Filter abfiltrierte Reaktionsprodukt wird mit 200 ccm 10-proz. Kalilauge, dann mit 100 ccm 20-proz. KCN-Lösung und schließlich mit 700 ccm ausgekochtem, eiskaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat vollkommen farblos abläuft. Falls die Filtration zu lange Zeit in Anspruch nimmt, bedeckt sich die Oberfläche des Produktes mit einer dünnen Schicht Braunstein, welche das unter ihr liegende Salz vor weiterer Veränderung schützt. Auf sorgfältiges Auswaschen ist hier besonderer Wert zu legen, um sicher zu gehen, daß alles anhängende Cyankalium entfernt ist. Das Auswaschen wurde noch weit über den Punkt hinaus fortgesetzt, wo im Filtrat Cyankalium durch Silbernitrat nicht mehr zu erkennen war.

Die noch feuchte Substanz wurde zur Analyse gebracht und das Atom-Verhältnis der Bestandteile wie beim Natriumsalz bestimmt. Aluminium und Natrium waren qualitativ nicht nachweisbar. Die Einwertigkeit des Mangans in diesem Produkt wurde wie beim Natriumsalz durch Oxydation mit Jod festgestellt.

Gef. 0.0442 g  $Mn_2P_2O_7$ , 0.1428 g  $K_2SO_4$ . — 0.1058 g  $Mn_2P_2O_7$ , 0.3262 g  $K_2SO_4$ .

$K_5MnCy_6$ . Ber. Mn : K = 1 : 5. Gef. Mn : K = 1 : 5.26, 1 : 5.02.

Gef. 0.1149 g  $Mn_2P_2O_7$ , 8.4 ccm 0.1-n. J; ber. 8.1 ccm 0.1-n. J.

Aus der Analyse ergibt sich die Zusammensetzung als die eines Pentakalium-mangan(I)-cyanids,  $K_5MnCy_6$ . Dieses Produkt ist ein weißes, kristallinisches Pulver, welches in Wasser sehr schwer löslich ist und aus diesem Grunde die Reduktionswirkungen, welche im übrigen denjenigen des Natriumsalzes gleichen, viel langsamer gibt. Man kann sie durch Lösen des Salzes in Natronlauge beschleunigen. Beim Kochen mit Wasser entwickelt sich Wasserstoff.

Die oftmalige Wiederholung dieses Versuches hat stets ein Produkt von der gleichen Zusammensetzung ergeben. Insbesondere wurde das Verhältnis Mn:K = 1:5 konstant und reproduzierbar gefunden. Dagegen haben wir auch Produkte mit geringerem Kaliumgehalt erhalten, wenn bei der Weiterverarbeitung der reduzierten Lösung anders verfahren wurde. Läßt man z. B. bei der oben beschriebenen Darstellung des Kaliumsalzes das Kaliumcyanid aus der Lösung, in welche das Reaktionsprodukt einfiltriert wird, fort, so erhält man zwar wieder einen farblosen, schwer löslichen Niederschlag, welcher die Reduktionswirkungen des einwertigen Mangans zeigt. Wird aber dieses Produkt wie oben mit Kalilauge und Wasser, aber unter Weglassen des Cyankaliums, ausgewaschen und zur Analyse gebracht, so erhält man ein Verhältnis Mn:K, mit weniger Kalium als 1:5. Die Menge des Kaliums hängt von der Behandlung des Niederschlags ab. Setzt man das Auswaschen sehr lange fort, so bekommt man Werte, welche dem Verhältnis Mn:K = 1:2 nahe kommen (gef. 1:2.06, 2.15). Die Existenz des Salzes  $K_2MnCy_3$  ist somit zum mindesten sehr wahrscheinlich. Wäscht man weniger intensiv aus, so wird der Kaliumgehalt leicht höher gefunden, z. B. Mn:K = 1:3.08, 3.06. Wendet man dagegen bei den Auswaschoperationen nach der Kalilauge Cyankalium-Lösung an, so bekommt man unter allen Umständen das Pentakaliumsalz  $K_5MnCy_6$ .

Wir ziehen hieraus den Schluß, daß das Pentakaliumsalz des einwertigen Mangans,  $K_5MnCy_6$ , stets reproduzierbar und die stabilste Verbindung der Kalium-Reihe ist. Dagegen ist die Erzielung von Produkten mit  $Mn:K = 1:3$  ein Zufall, und es beruht somit auf Willkür, wenn man die Existenz einer Verbindung mit diesem Kaliumgehalt behaupten wollte. Ein solches Kaliumsalz  $K_3MnCy_4$  wollen Grube und Brause erhalten haben, als sie eine Lösung des Kalium-mangan(II)-cyanids in 10-proz. Cyankalium elektrolysierten. Sie erhielten dabei Produkte mit dem Atomverhältnis  $Mn:K = 1:3.25$  bzw.  $3.22$  bzw.  $3.32$  — Verhältniszahlen, die sich bei der Nachrechnung ihrer Analysendaten ergeben. Bei Wiederholung der Versuche von Grube, genau nach dessen Angaben arbeitend, erhielt Hr. Dr. Lehmann ein Produkt mit  $Mn:K = 1:5.11$ , wobei das Reaktionsprodukt genau nach der Angabe von Grube behandelt und mit absol. Alkohol ausgewaschen wurde.

Gef. 0.0690 g  $Mn_2P_2O_7$ , 0.2166 g  $K_2SO_4$ . —  $K_5MnCy_6$ . Ber.  $Mn:K = 1:5$ . — Gef.  $Mn:K = 1:5.11$

Auch als das Produkt vor dem Auswaschen mit Alkohol zunächst mit Wasser, welches Grube nicht angewendet hat, ausgewaschen wurde, erhielt man gleichwohl noch einen hohen Kaliumwert ( $1:4.82$ ), wobei zu berücksichtigen ist, daß bei dem absichtlich lange fortgesetzten Auswaschen mit Wasser teilweise Oxydation unter Bildung von Braunstein eintrat, was natürlich zu einer kleinen Verminderung des gebundenen Kaliumcyanids führen mußte.

Gef. 0.1126 g  $Mn_2P_2O_7$ , 0.3334 g  $K_2SO_4$ .

$K_3MnCy_4$ . Ber.  $Mn:K = 1:5$ . Gef.  $Mn:K = 1:4.82$ .

Grube gibt an, daß sein Präparat an der Oberfläche durch Oxydation einen bläulichen Schimmel zeigte. Hiernach müßte man in seinem Sinne schließen, daß es teilweise zu dem stahlblauen Salz des zweiwertigen Mangans,  $K_4MnCy_6$ , oxydiert war. Diese Blaufärbung beruht aber (vergl. oben) auf der entwässernden Wirkung des Alkohols und des Trocknens. Aus einem Salz  $K_3MnCy_4$  könnte ein Salz  $K_4MnCy_6$  mit höherem Kaliumgehalt durch Oxydation gar nicht entstehen, außer etwa wenn gleichzeitig Braunstein aufträte. Übrigens ist nach unseren Beobachtungen die Luft-Oxydation von einwertigen Mangancyaniden stets von Braunstein-Bildung begleitet.

Es ergibt sich also, daß auch bei der Elektro-Reduktion nach Grube nicht glatt ein Salz  $K_3MnCy_4$  entsteht, wie dieser Autor annimmt, sondern ebenfalls die Pentakaliumverbindung  $K_5MnCy_6$ , es sei denn, daß durch äußerst lange fortgesetzte Elektrolyse etwa die Cyan-Konzentration des kathodischen Elektrolyten sehr weit herunterginge, wodurch der Abbau der Pentakaliumverbindung von selbst eintreten würde — immerhin ein Abbau, dessen Stehenbleiben bei dem Verhältnis  $Mn:K = 1:3$  zufällig ist, wie ja auch die von Grube selbst mitgeteilten Analysenwerte einen Kaliumgehalt ergeben, der merklich größer als  $1:3$  ist.

Die Möglichkeit, daß Varianten des Verhältnisses von  $Mn:K$  bei den komplexen Cyaniden des einwertigen Mangans auftreten, ist natürlich an sich nicht von der Hand zu weisen, ebenso wie ja auch beim zweiwertigen Mangan zwei Verhältnisse von  $Mn:K$  bekannt sind, nämlich  $1:1$  in  $KMnCy_3$  und  $1:4$  in  $K_4MnCy_6$ , d. h. es treten Dreierkomplex und Sechserkomplex bei den Cyaniden des zweiwertigen Mangans auf. Analog weisen unsere Versuche darauf hin, daß beim einwertigen Mangan ebenfalls der Dreier- und der Sechserkomplex bevorzugt auftreten, ersterer sehr wahrscheinlich, letzterer in  $K_3MnCy_4$  ganz sicher. Dagegen ist der Viererkomplex,  $K_3MnCy_4$  ent-

sprechend, nicht in einwandfreier Weise feststellbar gewesen, wenn er auch vielleicht als Übergangsstufe zwischen Sechser- und Dreierkomplex auftritt. Doch bleibt die Möglichkeit, daß die Produkte mit  $Mn : K = 1 : 3$  entspr.  $K_3MnCy_4$  Gemische von Penta- und Dikaliumsalz sind, zumal in der Natriumreihe bei unseren Versuchen das Verhältnis  $1 : 3$  überhaupt nicht beobachtet wurde. Jedenfalls sind hiernach Dreier- und Sechserkomplex entsprechend  $K_2MnCy_3$  und  $K_5MnCy_6$  als die stabilen Grenzwerte anzusehen, innerhalb das Verhältnis Mangan zu Alkali wechselt.

Unsere vorstehenden Versuche dürften schließlich zur Genüge zeigen, daß es der elektrolytischen Reduktionsmethode nicht bedarf, um ein Salz des einwertigen Mangans zu bekommen. Sie bietet weder bezüglich der Reinheit noch bezüglich der leichten Zugänglichkeit einheitlicher Produkte einen besonderen Vorteil; z. B. läßt sich das von uns entdeckte Kaliumsalz  $K_5MnCy_6$  im Laufe von etwa 15 Min. erhalten, während die elektrolytische Darstellung eines isolierbaren Produktes mehrere Stunden, jedenfalls geraume Zeit, in Anspruch nimmt.

Den HHrn. Davidson, Dr. Lehmann und Dr. Schmid, Assistenten unseres Instituts, welche eine große Anzahl von Analysen und Kontrollversuchen ausgeführt haben, danken wir bestens für die vorzügliche Hilfe.

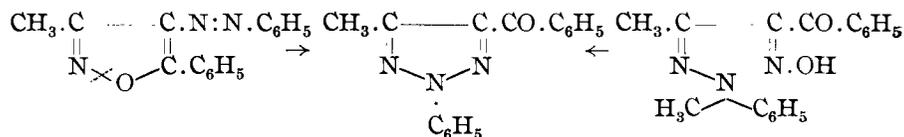
### 176. G. Wittig, F. Bangert und H. Kleiner: Über die Isomerisierung eines Isoxazols zu einem Triazol-Abkömmling.

(Eingegangen am 11. April 1928.)

Bei den Versuchen, das 3-Methyl-4,5-diphenyl-isoxazol zu gewinnen, stießen wir auf eine merkwürdige Umlagerungs-Erscheinung. Die gegebene Darstellungsweise, die Einwirkung von Hydroxylamin auf das Acetyl-desoxybenzoin, führt nicht zum gewünschten Isoxazol, da das Diketon von Hydroxylamin nicht angegriffen wird und bei energischen Bedingungen zerfällt. Man bereitete daher aus Benzolazo-benzoyl-aceton und Hydroxylamin das 3-Methyl-4-benzolazo-5-phenylisoxazol<sup>1)</sup> in der Hoffnung, die Azogruppe direkt oder auf Umwegen herausnehmen zu können.

Erhitzte man das Präparat über den Schmelzpunkt, so trat eine explosionsartige Reaktion ein, die man durch Zugabe von Kupfer-Pulver oder Sand mildern konnte. Das entstandene Reaktionsprodukt besaß aber noch die ursprüngliche Summenformel  $C_{16}H_{13}ON_3$ , wie die Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen ergaben. Das Ring-Sauerstoffatom hatte sich bei dieser Isomerisation in ein Keto-Sauerstoffatom verwandelt, da der neugebildete Körper ein Oxim und Nitrophenyl-hydrazon lieferte.

Durch Darstellung eines Vergleichspräparates konnte man eindeutig nachweisen, daß bei dieser Umlagerung das 2-Phenyl-4-methyl-5-benzoyl-triazol-(1.2.3) entstanden war:



<sup>1)</sup> vergl. Bülow, B. 44, 238 [1911].