

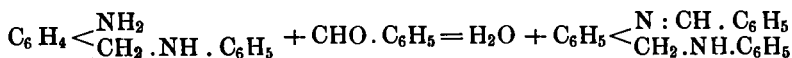
590. Max Busch und Hugo Roegglen: Ueber Benzyl-*o*-amidobenzylanilin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

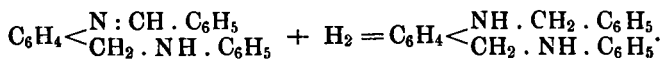
(Eingegangen am 19. November.)

Bisher kennt man nur solche *o*-Amidobenzylamine, in welchen einfache Substitution in der aliphatischen Amidogruppe erfolgt ist, also Verbindungen der Form $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH_2 \\ CH_2 \end{array} \right. \cdot NH \cdot R$, welche durch Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Amine und Reduction der entstandenen Nitroverbindungen ohne Schwierigkeit zu erhalten sind. — Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, symmetrisch disubstituirte *o*-Amidobenzylamine, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NHR_1 \\ CH_2 \end{array} \right. \cdot NHR$, kennen zu lernen und deren Verhalten — speciell im Vergleich zu den entsprechenden disubstituirten *o*-Diaminen — zu prüfen.

Der nächstliegende Weg, durch Einwirkung von Halogenalkyl auf die genannten Monosubstitutionsproducte eine Alkylierung der aromatischen Amidogruppe zu bewerkstelligen, führte nicht zu dem gewünschten Ziel. Wir wählten als Ausgangsmaterial das verhältnissmässig leicht zugängliche *o*-Amidobenzylanilin. Da diese Base jedoch beim Erhitzen ihrer methylalkoholischen Lösung mit Jodmethyl unverändert blieb, so standen wir von weiteren Versuchen in dieser Richtung ab, um so mehr, als es mittlerweile gelungen war, auf folgendem Wege einen Substituenten in die aromatische Amidogruppe einzuführen. *o*-Amidobenzylanilin vereinigt sich mit 1 Mol. Benzaldehyd unter Austritt von Wasser zu Benzyliden-*o*-amidobenzylanilin:



Bei der Reduction mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung nimmt das entstandene Condensationsproduct 2 Atome Wasserstoff auf und geht in Benzyl-*o*-amidobenzylanilin über:



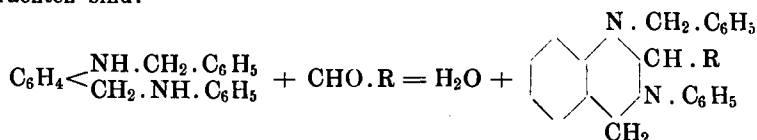
Da dieser Process ziemlich glatt verläuft — man erhält circa 75 pCt. der theoretischen Ausbeute —, so war uns in dem vorliegenden disubstituirten Benzylendiamin ein geeignetes Material für die oben angedeutete Untersuchung an die Hand gegeben.

Das Benzyl-*o*-amidobenzylanilin ist eine schwache, zweisäurige Base, deren Salze in wässriger Lösung dissociiren. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid werden beide Imidwasserstoffe durch die Acetylgruppe ersetzt, es bildet sich das Diacetylbenzyl-*o*-amidobenzylanilin,

während nach Untersuchungen von O. Fischer¹⁾ bei dem symmetrischen disubstituirten *o*-Diamin nur ein Säurerest und zwar unter Ringschliessung eintritt.

Durch salpetrige Säure wird ein Dinitrosamin gebildet, welches bei der Reduction in ein secundäres Hydrazinderivat übergeht, indem eine Nitrosogruppe als Ammoniak abgespalten wird. Auch bei vorsichtig geleiteter Reduction war es nicht möglich, die Ammoniakabspaltung zu verhindern, d. h. zu einer Dihydrazinverbindung zu gelangen.

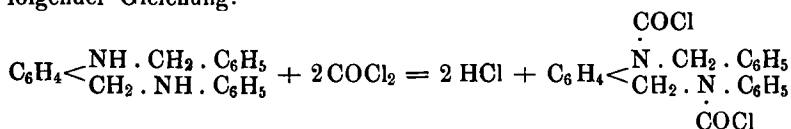
In ähnlicher Weise, wie sich symmetrisch disubstituirte *o*-Diamine mit Aldehyden zu ringförmigen Anhydroverbindungen, disubstituirten Dihydroimidazolen²⁾, vereinigen, condensirt sich das Benzyl-*o*-amidobenzylanilin mit aromatischen Aldehyden zu sechsgliedrigen Ringcomplexen, welche als Derivate des Tetrahydrochinazolins zu betrachten sind:



Ebenso wie bei den Dihydroimidazolen zeigt sich bei diesen Chinazolinderivaten sehr geringe Beständigkeit des Ringes; das Molekül wird durch verdünnte Mineralsäuren — meist bereits bei gewöhnlicher Temperatur — in seine Componenten gespalten. Formaldehyd scheint auf die Diaminbase nicht einzuwirken.

Einen merkwürdigen Unterschied sowohl gegenüber den disubstituirten *o*-Diaminen³⁾ wie den eingangs erwähnten, monosubstituirten *o*-Benzylendiaminen beobachteten wir in dem Verhalten des Benzyl-*o*-amidobenzylanilins gegen Phosgen und Schwefelkohlenstoff.

Bei der Einwirkung von Phosgen resultirte ein zähflüssiges Oel, aus welchem sich geringe Mengen eines krystallisirten Körpers isoliren liessen. Die sehr mangelhafte Ausbeute liess leider eine genauere Untersuchung der neuen Verbindung nicht zu. Dem Ergebniss der Analyse gemäss ist ein Dichlorharnstoffderivat entstanden entsprechend folgender Gleichung:

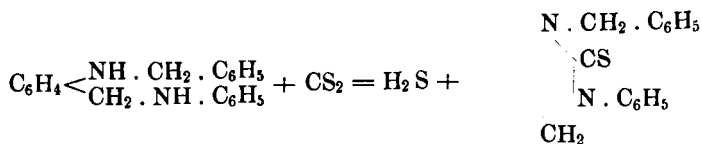


Mit Schwefelkohlenstoff reagirt die fragliche Base nicht, wenigstens gelang es nicht, ein am Stickstoff benzylirtes Phenylthiotetrahydrochinazolin im Sinne folgender Gleichung zu gewinnen:

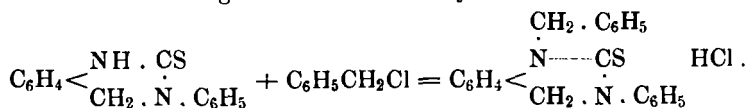
1) Diese Berichte 26, 188.

2) Diese Berichte 26, 191; 27, 2773.

3) Diese Berichte 27, 2773.



Die Reaction trat auch bei Zuhülfenahme von alkoholischem Kali nicht ein; beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr auf 180° resultirte unter Abspaltung der Benzylgruppe das bekannte Phenylthiotetrahydrochinazolin. Dass das benzylierte Chinazolin existenzfähig, konnte leicht festgestellt werden, indem bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf das Phenylthiotetrahydrochinazolin der Imidwasserstoff glatt durch den Benzylrest ersetzt wird:



Wie das Benzyl-*o*-amidobenzylanilin verhält sich auch das Acetyl-*o*-amidobenzylanilin, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$; Schwefelkohlenstoff reagirt weder beim blossen Kochen mit diesem Säurederivat noch bei höherer Temperatur unter Druck. — Der Versuch, eine Condensation der Acetylverbindung mit Aldehyden zu bewirken, blieb ebenfalls ohne Erfolg; in diesem Punkte zeigt sich also ein Unterschied gegenüber dem Verhalten des Benzyl-*o*-amidobenzylanilins.

Experimentelles.

Benzyliden-*o*-amidobenzylanilin, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$

o-Amidobenzylanilin wird mit etwas mehr als der äquimolecularen Menge Benzaldehyd eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und das resultirende dickflüssige gelbe Oel in wenig Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Condensationsproduct in derben, spiessigen Krystallen von schwach gelber Farbe aus, die sich mit Ausnahme von Ligroin in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösen. Das mehrmals umkrystallisirte Product schmilzt bei 107—108°. Die Verbindung wird durch verdünnte Schwefelsäure bereits in der Kälte wieder in ihre Componenten gespalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2$.

Procente: C 83.91, H 6.30.

Gef. » » 83.57, » 6.54.

Benzyl-*o*-amidobenzylanilin, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right. \begin{array}{l} 1 \\ 2 \end{array}$

Man nimmt die Benzylidenverbindung mit wenig absolutem Alkohol auf und trägt in die Lösung allmählich die doppelte Gewichtsmenge metallisches Natrium in kleinen Stücken ein. Nachdem das ausge-

schiedene Natriumalkoholat durch Zusatz von Wasser zersetzt, bleibt ein gelbes Oel zurück, das in der Kälte bald erstarrt. Das Product erwies sich leicht löslich in Benzol und Aether, etwas weniger in Alkohol und Ligroin. Aus Alkohol gewinnt man den neuen Körper in glänzenden, weissen Blättchen, die zu kugligen Aggregaten vereinigt sind. Schmelzpunkt 88° . — Der Analyse zufolge sind bei der Reduction 2 Atome Wasserstoff in die Benzylidenverbindung eingetreten, das Reductionsproduct ist Benzyl-*o*-amidobenzylanilin.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}N_2$.

Procente: C 83.33, H 6.94.

Gef. » » 83.19, » 6.96.

Benzyl-*o*-amidobenzylanilindichlorhydrat, $C_{20}H_{20}N_2(HCl)_2$.

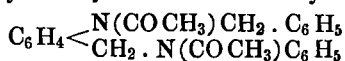
Aus der mit Salzsäure angesäuerten alkoholischen Lösung der Base scheidet sich das Chlorhydrat auf vorsichtigen Zusatz von Aether in weissen Nadeln aus; dieselben sind sehr leicht löslich in Alkohol. In neutraler wässriger Lösung dissociirt das Salz; beim Erhitzen färbt es sich gegen 135° röthlich, wird gegen 160° wieder farblos und schmilzt unscharf bei ca. 170° unter Aufschäumen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}N_2(HCl)_2$.

Procente: Cl 19.66.

Gef. » » 19.60.

Diacetylbenzyl-*o*-amidobenzylanilin,



Uebergiesst man die Benzylverbindung mit Essigsäureanhydrid, so findet sofort Lösung statt, während sich zugleich eine Einwirkung durch starkes Erwärmen zu erkennen giebt; zur Vollendung der Reaction erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und lässt alsdann die Reactionsflüssigkeit behufs Zerstörung des Säureanhydrids mit einer grösseren Menge Wasser aufkochen. Die nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirte Acetylverbindung wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Feine, weisse Nadeln. Schmp. 173° .

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{24}N_2O_2$.

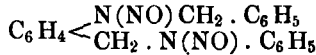
Procente: N 7.53.

Gef. » » 7.64.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzyl-*o*-amidobenzylanilin.

Trägt man in die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung der Base unter Kühlung die äquimoleculare Menge Natriumnitrit in wässriger Lösung ein, so fällt das Einwirkungsproduct gleich in gelblich weissen, zu Büscheln vereinigten Blättchen aus. Dieselben sind nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein und

schmelzen dann bei 124°. Der Körper wird von Benzol und Toluol leicht aufgenommen, weniger von Alkohol und Eisessig, er ist schwer löslich in Aether und Ligroïn. Aus der Analyse geht hervor, dass beide Imidwasserstoffatome des Benzyl-*o*-amidobenzylanilins durch die Nitrosogruppe ersetzt sind, mithin das Dinitrosamin



entstanden ist.

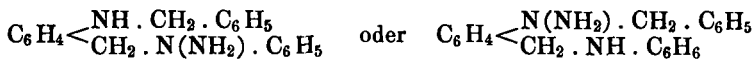
Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$.

Procente: C 69.37, H 5.20 N 16.18.

Gef. » » 69.66, » 5.58, » 16.17.

Reduction des Nitrosamins.

Die Reduction wurde nach dem von E. Fischer¹⁾ bei der Darstellung des Methylphenylhydrazins angewandten Verfahren vorgenommen. 3 Gewichtstheile Nitrosamin wurden in wenig Alkohol gelöst, 15 Th. Eisessig zugefügt und nun diese Lösung in kleinen Portionen zu etwa dem gleichen Volumen Alkohol gegeben, in welchem 24 Th. Zinkstaub suspendirt. Die Temperatur wurde dabei zwischen 8—12° gehalten. Nach Beendigung dieser Operation blieb die Flüssigkeit noch ca. 1/2 Stunde stehen, alsdann wurde der unveränderte Zinkstaub abfiltrirt und das Filtrat mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt; dabei schied sich ein braunes Oel aus, welches mit Aether aufgenommen wurde. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende, halb feste Masse wurde in 90 procentigem Alkohol gelöst und krystallisirte aus dieser Lösung in fast farblosen, strahlenförmig vereinigten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 110° gefunden wurde. Das neue Product erwies sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Wie die Analyse zeigte, war unsere Absicht, bei der Reduction ein Dihydrzinderivat zu gewinnen, nicht erreicht, es war vielmehr nur eine Nitrosogruppe zur Amidogruppe reducirt worden, während die andere sich als Ammoniak abgespalten hatte. Der erhaltenen Verbindung muss demnach eine der beiden folgenden Constitutionen zukommen:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3$.

Procente: C 79.21, H 6.93, N 13.86.

Gef. » » 79.04, » 7.18, » 14.15.

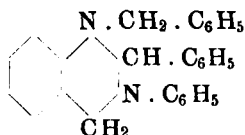
Das vorliegende Hydrzinderivat liefert mit Benzaldehyd ein Hydrazon, das aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt 140—142°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von niedrig siedendem Ligroïn.

¹⁾ Ann. d. Chem. 199, 152.

Analyse: Ber. für $(C_{20}H_{19}N) \cdot N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$.
 Procente: C 82.86, H 6.39.
 Gef. » » 82.85, » 6.54.

Durch salpetrige Säure wird das Hydrazin wieder in das oben genannte Nitrosamin übergeführt.

Benzyl-diphenyl-tetrahydrochinazolin,



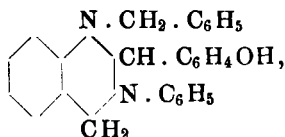
Diese Verbindung entsteht glatt aus Benzyl-*o*-amidobenzylanilin beim Erwärmen mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade. Das Condensationsproduct bildet ein dickflüssiges, gelbes Oel, welches sich leicht in warmem Alkohol löst, daraus beim Erkalten in schönen wasserhellen Nadeln abgeschieden wird, deren Schmelzpunkt bei 120° liegt. Das neue Chinazolinderivat löst sich leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Aether und Ligroin. Schon bei gelindem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird es wieder in Base und Aldehyd gespalten.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{24}N_2$.

Procente: C 86.17, H 6.38, N 7.45.
 Gef. » » 85.89, » 6.40, » 7.58.

Nachdem durch die Analyse festgestellt ist, dass die neue Verbindung durch Vereinigung von äquimolekularen Mengen Benzyl-*o*-amidobenzylanilin und Benzaldehyd unter Austritt von Wasser entstanden, ist es nicht wohl anders möglich, als dass die Condensation in der eingangs angedeuteten Weise stattgefunden hat, dass also tatsächlich ein Derivat des Tetrahydrochinazolins vorliegt.

α -Benzyl- β -oxyphenyl- γ -phenyl-tetrahydrochinazolin,

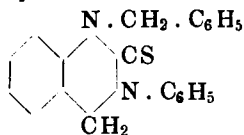


wird in ähnlicher Weise wie die vorige Verbindung durch Erhitzen des Diamins mit Salicylaldehyd gewonnen. Wasserhelle Prismen. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Aether, sehr wenig in Ligroin. Schmelzpunkt 172° . Das Product wird durch verdünnte Mineralsäuren gleich dem vorigen in seine Componenten zerlegt.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{24}N_2O$.

Procente: C 82.65, H 6.12.
 Gef. » » 82.61, » 6.52.

Benzylphenylthiotetrahydrochinazolin,



Wie bereits in der Einleitung angegeben wurde, führten die Versuche, die oben genannte Verbindung aus Benzyl-*o*-amidobenzylanilin und Schwefelkohlenstoff darzustellen, zu keinem positiven Resultat; trotzdem wir die beiden Verbindungen unter den verschiedensten Bedingungen auf einander einwirken liessen, war in keinem Falle eine Reaction in dem früher angedeuteten Sinne zu bemerken ¹⁾. Diese Thatsache war so auffallend, dass es uns wünschenswerth erschien, die Darstellung des in Frage stehenden Thiochinazolins direct durch Benzyliren des bekannten Phenylthiotetrahydrochinazolins zu versuchen und damit die Existenzfähigkeit der gesuchten Verbindung festzustellen.

In der That zeigte sich, dass das Phenylthiotetrahydrochinazolin durch etwa einstündiges Erhitzen mit Benzylchlorid in die entsprechende Benzylverbindung übergeführt wird. Aus der Reactionsflüssigkeit fiel eine weisse Krystallmasse aus, die sich als das Chlorhydrat der gesuchten Benzylverbindung erwies. Das Salz konnte aus absolutem Alkohol gut umkrystallisirt werden; es bildet so feine, weisse Nadelchen, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen. Die Substanz erweicht gegen 180°, bräunt sich und ist gegen 240° ganz geschmolzen. Das Salz dissociirt in wässriger Lösung.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$.

Procente: HCl 9.96.

Gef. » » 10.44.

Zur Gewinnung der Base wurde das Chlorhydrat mit Alkali übergossen und mit Aether extrahirt; beim Verdunsten des letzteren krystallisirte der neue Körper in farblosen Nadeln aus. Schmp. 93°. Das Product löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform schwer in Ligroin. Die Daten der Analyse stimmen mit den für das gesuchte Benzylphenylthiotetrahydrochinazolin berechneten überein.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$.

Procente: C 76.36, H 5.46.

Gef. » » 76.74, » 5.41.

Von den Salzen krystallisirt besonders schön das

Nitrat, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HNO}_3$,

prächtige, grosse, wasserhelle Nadeln, die bei 126° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

¹⁾ Bezügl. der experiment. Einzelheiten vergl. H. Rögglén, Inaug.-Dissert., Erlangen 1894.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{18}N_2S \cdot HNO_3$.

Procente: N 10.69.

Gef. » » 10.71.

Durch Eintritt der Benzylgruppe an Stelle des Imidwasserstoffs in das Phenylthiotetrahydrochinazolin hat sich der Charakter der Verbindung ganz geändert. Das vorher indifferente Molekül zeigt jetzt basische Eigenschaften, der Schmelzpunkt ist um ca. 150° herabgedrückt. Eine ähnliche Beobachtung wurde übrigens bereits früher von dem Einen von uns ¹⁾ bei der Methylierung des Phenylthiotetrahydrochinazolins gemacht.

Einwirkung von Phosgen auf Benzyl-*o*-amidobenzylanilin.

Die Base wurde in reichlichen Mengen Aether gelöst und Phosgen (in 20 procentiger Toluollösung) hinzugefügt, bis ein weiterer Zusatz keinen Niederschlag mehr hervorrief. Nach einiger Zeit wurde das ausgeschiedene salzsaure Benzylamidobenzylanilin abfiltrirt und der Aether abdestillirt. Als Rückstand blieb ein gelbes, zähflüssiges Oel, welches auch in der Kälte nicht fest wurde; aus der Lösung in mässig verdünntem Alkohol krystallisirte jedoch nach längerem Stehen in geringer Menge ein Product in derben, wasserhellen Prismen aus. Nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmolz der Körper bei 113° ; er ist leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroin. Die Verbindung ist chlorhaltig, sie erwies sich indifferent gegen Säure wie gegen Alkali.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_2(COCl)_2$.

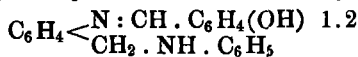
Procente: N 6.78.

Gef. » » 6.95.

Nachdem sich aus Vorstehendem also ergeben, dass bei der Einwirkung von Phosgen auf Benzyl-*o*-amidobenzylanilin nicht das erwartete ringförmige Harnstoffderivat, das Benzylphenylketotetrahydrochinazolin gebildet wird, versuchten wir in derselben Weise wie bei der Thioverbindung das letztgenannte Chinazolinderivat durch Erhitzen von Phenylketotetrahydrochinazolin mit Benzylchlorid darzustellen, jedoch mit negativem Erfolg. Eine Benzylirung des fraglichen Ketochinazolins war nicht möglich, dasselbe wurde stets unverändert zurückerhalten.

Im Laufe der Untersuchung wurden noch einige Derivate des Benzyliden-*o*-amidobenzylanilins und zwar aus Salicyl- und *o*-Nitrobenzaldehyd dargestellt, um dieselben durch Reduction in die entsprechenden disubstituirten *o*-Benzylendiamine überzuführen. Wir erhielten jedoch bei der Reduction wenig erquickliche, schmierige Producte, von deren weiterer Verarbeitung wir Abstand nahmen.

¹⁾ Busch, Habilit.-Schrift, Erlangen 1893, S. 88.

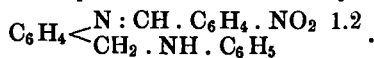
o-Oxybenzyliden-*o*-amidobenzylanilin,

Prächtige, gelbe Nadeln. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt 124°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: C 79.47, H 5.96.

Gef. » » 79.38, » 6.15.

o-Nitrobenzyliden-*o*-amidobenzylanilin,

Glänzende, gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 132—134°. Die Nitroverbindung zeigt dieselbe Löslichkeit wie das Oxyderivat, auch wird sie wie dieses durch verdünnte Mineralsäuren in Base und Aldehyd zerlegt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: N 12.67.

Gef. » » 12.99.

591. Eduard Buchner: Ueber am Kohlenstoff phenylirte Pyrazole.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. November.)

Gemeinschaftlich mit H. Dessauer¹⁾ und M. Fritsch²⁾ habe ich zwei am Kohlenstoff phenylirte Pyrazole, Schmp. 228° und 78° beschrieben. Die Synthese ihrer Dicarbonsäureester aus Diazoessigester und Zimmtester oder α -Bromzimmtester oder Phenylpropiolester giebt keinen Aufschluss über die Stellung der Substituenten, vielmehr konnte später mein Mitarbeiter, Hr. W. Behaghel in München, sogar beobachten, dass mittels Phenylpropiolester beide Isomeren nebeneinander in wechselnden Mengen entstehen³⁾, ohne dass es gelungen wäre,

¹⁾ Diese Berichte 26, 258.

²⁾ Diese Berichte 26, 256.

³⁾ Diese anfangs übersehene Thatsache hat eine unrichtige Schmelzpunktsangabe für die Dicarbonsäure veranlasst, welche Phenylpyrazol Schmp. 78° liefert. Sie schmilzt bei 235° unter Zersetzung, wie Knorr und Sjollema, Ann. d. Chem. 279, 253, angeben und wie auch wir anfänglich fanden, (s. M. Fritsch, Dissertation, München 1892, S. 36). Bei späteren Darstellungen stieg der Schmelzpunkt bei öfterem Umkrystallisiren auf 243°; wir hielten diesen für den richtigen, hatten aber offenbar die andere Säure, welche Phenylpyrazol, Schmp. 228°, liefert und die den Zersetzungspunkt 243° besitzt, isolirt.