

dem labilen Hydrochlorid des Amidoazobenzols. Vorländer<sup>1)</sup> erhielt das Ammoniumjodid aus Alkohol in orangefarbenen Blättchen. Fällt man das ebenfalls orangefarbene, entsprechende Chlorid mit Jodkalium, so scheidet sich wieder rosenrothes Ammoniumjodid ab. Es muss zunächst dahingestellt bleiben, wovon die Unterschiede in der Färbung in diesem Fall herrühren.

672. O. Fischer und W. Hess: Ueber Benzimidazole.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 19. November 1903.)

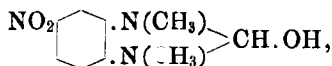
Gelegentlich der früheren Studien über die Benzimidazole<sup>2)</sup> wurde wiederholt auf die eigenthümlichen Spannungsverhältnisse, die im Fünfring dieser Körperklasse obwalten, aufmerksam gemacht. So wurde z. B. erwähnt, dass die Aufspaltung dieses Ringes bei den *N*-dialkylirten Benzimidazololen in Dialkyl-*o*-diamine und Säuren sehr beeinflusst wird durch Einführung von Alkylradicalen in den Benzolkern und auch in den Fünfring; *N*-Dimethyltolimidazolol war durch wässrige Alkalien leicht aufspaltbar, *N*-Dimethyl- $\mu$ -methylbenzimidazolol, sowie die entsprechenden Carbinole aus Xylyl-*N*-dimethylimidazol dagegen nicht.

Es schien nun von Interesse, zu untersuchen, ob nicht auch spaltungserleichternde Substituenten existiren.

In erster Linie war hierbei an die Einführung von Halogen in den Benzolkern, oder von acidificirenden Gruppen (NO<sub>2</sub> etc.) zu denken. Die angestellten Untersuchungen ergaben nun, dass die Monohalogensubstitutionsproducte der *N*-dialkylirten Benzimidazolole von Alkalien nicht wesentlich leichter gespalten werden als die nicht halogenirten, dass aber die Einführung von Nitrogruppen bedeutend reactionserleichternd wirkt.

Wir haben uns dabei bisher nur mit den Mononitrobenzimidazolen beschäftigt, welche leicht zugänglich sind.

Im Metanitro-*N*-dimethylbenzimidazolol,



ist der Imidazolring so unbeständig, dass er durch Alkalien bereits in der Kälte gespalten wird; während ferner bei den nicht nitrirten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 1487 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 4203 [1901]; 35, 1258 [1902].

*N*-Dimethylbenzimidazololen schon der Ersatz des Carbinwasserstoffs der Carbinolgruppe durch Alkyl genügt, um die Spaltung durch Alkalien zu verhindern, werden die Mononitroderivate des *N*-Dimethyl- $\mu$ -alkyl-Benzimidazolole und -Tolimidazolole noch leicht gespalten. Dagegen zeigten sich die entsprechenden Derivate des Xylimidazols (aus 1.3.4.5-Diaminoxylol), auch nach Einführung einer Nitrogruppe, gegen kochende Alkalien beständig. Ob diese Letzteren nach Einführung mehrerer Nitrogruppen aufgespalten werden, soll noch festgestellt werden. Im allgemeinen kann man schon jetzt über die von O. Fischer und Fussenegger aufgefundene Aufspaltung der Benzimidazole bemerken, dass eine solche am leichtesten dann statthat, wenn der Imidazolring stark sauren Charakter besitzt, wenn die Verbindungen sich also leicht in Ammoniak resp kohlensauen Alkalien lösen. Xylyl imidazole und Naphtimidazole lösen sich z. B. in kaltem Ammoniak oder Soda nur schwer, sie werden auch nach Ueberführung in die *N*-Dialkylcarbinole am schwierigsten gespalten.

*m*-Nitrobenzimidazol. Dasselbe wurde nach der Vorschrift von Bamberger und Berlé<sup>1)</sup> gewonnen. Wir fanden es aber besser, stärkere Salpetersäure anzuwenden. Je 5 g Benzimidazol werden in 20 g abgeblasener Salpetersäure (1.5 spec. Gewicht) gelöst und dann langsam in 20 ccm concentrirte Schwefelsäure eingetröpfelt. Wir erhielten so etwa 90 pCt. an reinem Nitrobenzimidazol.

Da die Stellung der Nitrogruppe dieser Substanz bisher unbekannt war, haben wir sie bestimmt (s. u.) und als Metastellung im Benzolkern erkannt. Die Substanz, welche den von Bamberger und Berlé gemachten Angaben vollkommen entsprach, wurde mit 2 Mol.-Gew. Jodmethyl unter Zusatz von 3 Th. Holzgeist etwa 4 Stunden unter Druck auf 130—140° erhitzt. Die Röhren öffneten sich unter starkem Druck und enthielten ein Gemenge von kleinen, gelben und grossen, dunkelbraunen, spiessigen Krystallen. Die Trennung beider geschah durch schwach erwärmten Holzgeist, wobei die gelben Krystalle leicht in Lösung gingen, während die braunen (Perjodid) zurückblieben. Aus der Holzgeistlösung schied Aether das Jodmethylat in cadmiumsulfidgelben Nadelchen ab, die, nochmals aus Holzgeist krystallisirt, in schönen, warzenförmig gruppirten Prismen vom Schmp. 259° gewonnen wurden. Bemerkenswerth ist, dass die intensiv gelbe Substanz sich in Wasser von geeigneter Concentration fast farblos löst.

0.2169 g Sbst.: 0.1605 g AgJ.

$C_9H_{10}N_3O_2J$ . Ber. J 33.7. Gef. J 39.9.

Die Substanz ist also *m*-Nitro-*N*-methylbenzimidazol-jodmethylat.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 273, 340.

Die oben erwähnten, braunen Krystalle wurden aus siedendem Holzgeist in feinen, braunen Prismen erhalten, welche sich schon durch die leichte Abspaltung von Jod als ein Perjodid erwiesen.

0.2664 g Sbst.: 0.3286 g AgJ.

$C_9H_{10}N_3O_2J_3$ . Ber. J 66.4. Gef. J 66.6.

Das Perjodid enthält also 2 Atome Jod mehr als das obige Jodmethylat. Letzteres wurde in warmem Wasser gelöst und schied auf Zusatz von Soda oder Ammoniak einen hellgelben Niederschlag ab, der sich meist in Aether löste und daher im Wesentlichen aus dem Nitro-*N*-dimethyl-benzimidazon (neben etwas Ammoniumbase) bestand, das aus verdünntem Alkohol in schönen, hellgelben Blättchen vom Schmp. 128° gewonnen wurde.

0.1280 g Sbst.: 0.2408 g CO<sub>2</sub>, 0.0620 g H<sub>2</sub>O.

$C_9H_{11}N_3O_3$ . Ber. C 51.6, H 5.3.

Gef. » 51.3, » 5.4.

*m*-Nitro-*N,N'*-dimethyl-*o*-phenylendiamin. Das Carbinol vom Schmp. 128° wird, wie schon in der Einleitung bemerkt, durch ätzende Alkalien sehr leicht in Ameisensäure und ein Nitrodiamin gespalten. Wenn man daher das obige Jodmethylat in wässriger Lösung mit Natronlauge versetzt, so wird es purpurroth und trübe; bereits gelindes Erwärmen bewirkt vollständige Hydrolyse unter Abscheidung feiner, rother Nadeln. Aus verdünntem Alkohol wurde die Substanz in prächtigen, rothen Prismen gewonnen, welche bei 172° schmelzen und leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser sind.

Mit Salzsäure bildet die Substanz ein gelbes, durch Wasser dissociirendes Salz, mit Platinchlorid gelbe Nadeln, welche sich leicht unter Abscheidung von Platin zersetzen. Eisenchlorid scheidet aus der Lösung des Nitrokörpers in wenig concentrirter Salzsäure nach kurzer Zeit einen gelben, krystallinischen Niederschlag ab.

0.1581 g Sbst.: 0.3072 g CO<sub>2</sub>, 0.0881 g H<sub>2</sub>O.

$C_8H_{11}N_3O_2$ . Ber. C 52.9, H 6.1.

Gef. » 52.9, » 6.2.

Das *m*-Nitro-*N,N'*-dimethyl-*o*-phenylendiamin lässt sich umgekehrt auch wieder in das Carbinol vom Schmp. 128° zurückverwandeln, wenn man es einige Zeit mit überschüssiger, krystallisirbarer Ameisensäure kocht, dann die Lösung in Wasser giesst und mit Ammoniak fällt. Kocht man das Nitrodiamin mit einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid einige Zeit, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser und Ammoniak ein gelbes Pulver ab, welches sich beim Umlösen aus verdünntem Alkohol in schöne, goldgelbe Blättchen vom Schmp. 175° verwandelte. Diese Substanz ist das *m*-Nitro-*N,N'*-dimethyl- $\mu$ -methylbenzimidazol.

0.1898 g Subst.: 0.3733 g CO<sub>2</sub>, 0.0998 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 53.7, H 5.8.

Gef. » 53.6, » 5.9.

Bei der Hydrolyse dieser Substanz mit Alkalien zeigte sich wie der der erschwerende Einfluss des  $\mu$ -Methyls: die Verbindung wird nämlich nur durch Kochen mit alkoholischem Kali oder Natron vollständig zerlegt. Dadurch fällt auch das rothe Nitrodiamin nicht so rein aus, wie das aus Nitro-*N,N'*-dimethylbenzimidazol gewonnene; es musste mehrere Male umkrystallisirt werden, z. B. aus Pyridin-Ligroïn, bis es den richtigen Schmp. 172° (s. o.) zeigte.

Um die Stellung der Nitrogruppe in den besprochenen Nitrobenzimidazolen zu bestimmen, wurde das aus *o*-Phenylendiamin und Eisessig gebildete  $\mu$ -Methylbenzimidazol nach Bamberger und Berlé (s. l. c.) nitriert. Das entstandene Nitroproduct schmolz bei 219° und wurde aus heissem Wasser nach Behandlung mit Thierkohle in weissen Nadeln gewonnen. Dasselbe gab beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Jodmethyl in concentrirter Holzgeistlösung bei 140° ein Jodmethylat (neben einem Perjodid), welches aus verdünntem Methylalkohol in gelben Nadelchen vom Schmp. 267° gewonnen wurde.

0.2019 g Subst.: 0.1413 g AgJ.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>J. Ber. J 38.0. Gef. J 37.8.

Das neben diesem Jodmethylat in nicht unbeträchtlichen Mengen gebildete Perjodid gewannen wir aus siedendem Holzgeist in dunkelbraunen Nadeln.

0.2716 g Subst.: 0.327 g AgJ.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>J<sub>3</sub>. Ber. J 64.8. Gef. J 65.05.

Bei der Spaltung des Jodmethylats mit alkoholischer Kalilauge wurde nun ein Nitrodiamin erhalten, welches nach der Reinigung aus Pyridin-Ligroïn bei 172° schmolz und sich als identisch erwies mit dem Spaltungsproduct des oben beschriebenen Nitro-*N,N'*-dimethylbenzimidazols. Damit ist bewiesen, dass beim Nitriren des Benzimidazols sowie des  $\mu$ -Methylbenzimidazols die Nitrogruppe in dieselbe Stellung im Benzolkern eintritt. Heim<sup>1)</sup> hat nun aus Metanitro-*o*-phenylendiamin und Eisessig ein Nitro-ätheryl-*o*-phenylendiamin gewonnen, welche er in derben, gelbbraunen Nadeln vom Schmp. 216° erhielt. Wir stellten dieses Product nochmals dar und fanden, dass es, nach Behandlung der heissen, wässrigen Lösung mit Thierkohle, ebenfalls rein weiss wird und nun bei 219° schmilzt, genau wie das oben beschriebene Nitriungsproduct des  $\mu$ -Methylbenzimidazols (Aethenylphenylendiamin). Damit ist festgestellt, dass die Nitrogruppe im

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2307 [1888].

nitrierten Benzimidazol und im nitrierten  $\mu$ -Methylbenzimidazol in der Metastellung steht. Das durch Spalten mit Alkalien gewonnene Product vom Schmp.  $172^{\circ}$  ist demnach Metanitro-*symm.*-dimethyl-*o*-phenylendiamin.

Nitro-tolimidazol. Das bekannte, aus 1.3.4-*o*-Toluylendiamin und Ameisensäure gewonnene Tolimidazol vom Schmp.  $114^{\circ}$  wurde in die 4-fache Menge rother, rauchender Salpetersäure unter Kühlung eingetragen und die Masse nach kurzem Stehen in Eiswasser gegossen. Das ausgeschiedene Nitrat des Nitrokörpers wurde in heissem Wasser gelöst und durch Neutralisiren mit Ammoniak das Nitroproduct abgetrennt. Dasselbe krystallisirt aus heissem Benzol, dem man zur leichteren Lösung der Substanz etwas Alkohol zusetzt, beim langsamen Erkalten in flachen Tafeln, während es sich beim raschen Abkühlen in spiessigen Aggregaten absetzt. Der Schmelzpunkt wurde bei  $241^{\circ}$  gefunden. Dieses Mononitrotolimidazol von unbekannter Stellung der Nitrogruppe löst sich schwer in Benzol und Aether, leicht in Alkohol, leicht auch in heisser Natronlauge, woraus sich beim Abkühlen schöne Nadeln des Natriumsalzes abscheiden.

0.1586 g Sbst.: 33.8 ccm N ( $23^{\circ}$ , 741 mm).

$C_8H_7N_3O_2$ . Ber. N 23.7. Gef. N 23.8.

Durch mehrstündiges Erhitzen dieses Nitrokörpers mit 2 Mol.-Gew. Jodmethyl und etwas Holzgeist auf  $140^{\circ}$  wurde ein roth gefärbter Röhreninhalt gewonnen, der langsam zu einem Gemenge von gelben Blättchen und rothbraunen Prismen erstarrte. Das gelbe, in Holzgeist leicht lösliche Jodmethylat wurde daraus durch Aether gefällt und aus wenig Wasser umkrystallisirt, woraus schöne, gelbe Blättchen vom Schmp.  $238^{\circ}$  erhalten wurden.

0.229 g Sbst.: 0.1612 g AgJ.

$C_{10}H_{12}N_3O_2J$ . Ber. J 38.0. Gef. J 38.04.

Das braune Perjodid gewannen wir aus heissem Methylalkohol rein.

0.185 g Sbst.: 0.2217 g AgJ.

$C_{10}H_{12}N_3O_2J_3$ . Ber. J 64.8. Gef. J 64.7.

Nitro-*N,N'*-dimethyl-tolimidazolol. Die wässrige Lösung des gelben, bei  $238^{\circ}$  schmelzenden Jodmethylats giebt mit kalter Natronlauge einen schwer löslichen, dunkelgelben Niederschlag, welcher, mit verdünntem Alkohol aufgenommen, daraus in gelben, krystallinischen Nadelchen krystallisirt, die gegen  $150^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen und in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind.

0.165 g Sbst.: 0.3258 g  $CO_2$ , 0.0874 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{13}N_3O_3$ . Ber. C 53.7, H 5.8.  
Gef. » 53.8, » 5.9.

Nitro-*N,N*-dimethyl-toluylendiamin. Die Hydrolyse des vorigen Körpers erfolgt sehr leicht durch heisse Natronlauge; hierbei trübt sich die roth gewordene Flüssigkeit und scheidet das in Wasser schwer lösliche Nitrodiamin aus. Letzteres bildet aus verdünntem Alkohol carminrothe Prismen vom Schmp. 194°. Die Verbindung giebt gelbe, unbeständige Salze und ein in schönen Prismen krystallisiren des, sich beim Erwärmen unter Abscheidung von Platin zersetzendes Doppelsalz mit Chlorplatinwasserstoff.

0.0953 g Sbst.: 0.1953 g CO<sub>2</sub>, 0.0595 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 55.3, H 6.7.  
Gef. » 55.6, » 6.9.

Nitro-*μ*-methyl-tolimidazol. Das von Hobrecker zuerst erhaltene *μ*-Methyltolimidazol vom Schmp. 197° stellten wir aus 1 3.4-Toluylendiamin und Eisessig dar. Dasselbe ist bereits von A. Ladenburg<sup>1)</sup>, sowie von St. Niementowski<sup>2)</sup> nitriert worden und zwar mit rother, rauchender Salpetersäure. Wir nitrierten mit abgeblasener Salpetersäure von 1.52 spec. Gewicht, wodurch die Ausbeute besser wurde. Der Nitrokörper wurde zunächst aus Wasser, dann nochmals aus Benzol und wenig Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt wurde in Uebereinstimmung mit Niementowski bei 210° gefunden. Dieser Nitrokörper wurde genau so wie die obigen Nitrobenzimidazole mit Jodmethyl behandelt. Es resultirte auch in diesem Falle ein von Perjodid durchsetztes Jodmethylat. Die Trennung geschah durch heisses Wasser, woraus das leicht lösliche Jodmethylat in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 297° anschoß.

0.2118 g Sbst.: 0.1426 g AgJ.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>J. Ber. J 36.5. Gef. J 36.3.

Das aus Methylalkohol in langen, braunrothen Prismen gewonnene Perjodid gab folgenden Jodgehalt:

0.2982 g Sbst.: 0.3523 g AgJ.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>J<sub>3</sub>. Ber. J 63.4. Gef. J 63.6.

Das aus dem Jodmethylat mit kalter Natronlauge gewonnene Carbinol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Tafeln vom Schmp. 195°. Die Verbindung ist in Wasser schwer, in Alkohol sowie in Aether ziemlich leicht löslich.

0.1612 g Sbst.: 0.3284 g CO<sub>2</sub>, 0.0934 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 55.6, H 6.3.  
Gef. » 55.5, » 6.48.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 677 [1875].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 724 [1886].

Durch Hydrolyse mittels alkoholischer Kalilauge gab das Carbinol neben Essigsäure das oben beschriebene Nitrotolnylendimethyldiamin vom Schmp. 194°.

Nitro-xyylimidazol. Das aus 4.5-Diaminoxylol-(1.3) mit Ameisensäure gewonnene Dimethyl-1.3-Benzimidazol (Xylimidazol) vom Schmp. 175°<sup>1)</sup> wurde mit 8 Theilen Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) unter Erwärmen gelöst und darauf die wieder abgekühlte Lösung in mit Eis kalt gehaltene concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Dann wurde auf Eis gegossen und das abgeschiedene gelbe Nitrat des Nitrokörpers abgesaugt. Aus Letzterem fällte Ammoniak, welches in vorsichtiger Weise zur heissen, wässrigen Lösung zugesetzt wurde, das Nitroxylimidazol in fast farblosen Flocken aus. Dasselbe wurde aus Alkohol in weissen Prismen vom Schmp. 268° abgeschieden; es ist in Wasser sehr schwer, in kaltem Alkohol und in Aether wenig löslich. In Ammoniak löst es sich nur beim Erhitzen, dagegen leicht in heisser Natronlauge mit gelber Farbe; aus dieser Lösung scheidet sich das Natriumsalz beim Erkalten in feinen, gelben Nadeln ab.

0.1657 g Sbst.: 33.0 ccm N (24°, 741 mm).

$C_9H_9N_3O_2$ . Ber. N 22.0. Gef. N 22.3.

Wenn dieser Nitrokörper mit 2 Mol.-Gew. Jodmethyl und Holzgeist einige Stunden unter Druck auf 140—150° erhitzt wird, so sind in den Röhren auch hier zwei Jodide abgeschieden, welche sich durch Methylalkohol trennen lassen. Das in Methylalkohol leicht lösliche Jodmethylat wurde mit Aether gefällt und, aus Alkohol umkrystallisirt, in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 214° erhalten.

0.2015 g Sbst.: 0.1353 g AgJ.

$C_{11}H_{14}N_3O_2J$ . Ber. J 36.5. Gef. J 36.28.

Auch hier wurden neben dem Jodmethylat nicht unbeträchtliche Mengen eines rothbraunen Perjodids,  $C_{11}H_{14}N_3O_2J_3$ , (gef. J 63.4, ber. J 63.3) nachgewiesen.

Das aus dem Jodmethylat mit Natronlauge abgeschiedene Carbinol krystallisirt aus Alkohol in prächtigen, glänzenden, orangerothern Prismen vom Schmp. 163°.

0.1609 g Sbst.: 0.3304 g  $CO_2$ , 0.0972 g  $H_2O$ . — 0.1724 g Sbst.: 27.5 ccm N (23°, 743 mm).

$C_{11}H_{15}N_3O_2$ . Ber. C 55.6, H 6.3, N 17.7.

Gef. » 56.0, » 6.7, » 17.9.

Wie bereits in der Einleitung bemerkt, lässt sich dieses Carbinol mit Alkalien nicht spalten. Kocht man es längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge, so wird es zwar angegriffen und zum Theil in Ni-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 4205 [1901].

tro-*N,N'*-dimethylxylylenharnstoff verwandelt, daneben bilden sich jedoch schmierige Substanzen. Den Harnstoff erhält man in guter Ausbeute durch Oxydation des in Wasser aufgeschlammten Carbinols mit Permanganat. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in citrongelben Nadelchen vom Schmp. 132°.

0.1181 g Subst.: 18.9 ccm N (21°, 738 mm).

$C_{11}H_{13}N_3O_3$ . Ber. N 17.9. Gef. N 18.04.

### 673. O. Anselmino: Abbau von Phenylhydrazonen.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. November 1903.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand sprach ich die Absicht aus, das Phenylhydrazon des *p*-Oxybenzaldehyds analog der *o*-Verbindung durch trockne Destillation in Anilin und *p*-Cyanphenol zu spalten. Aber auch hierbei macht sich die schon vorher festgestellte Unbeständigkeit geltend, wodurch sich die *p*- von *o*-Verbindungen unterscheiden: Erhitzt man das *p*-Oxybenzaldehydphenylhydrazon auf 184°, so schmilzt es unter langsamer Zersetzung zusammen, ohne das gewünschte Resultat zu geben. Auch führten weder eine rasche, trockne Destillation, noch eine solche unter vermindertem Druck zum Ziele, geringe Mengen Anilin waren das fassbare Destillationsproduct. Beständiger als das Phenylhydrazon ist das Acetylphenylhydrazon, es zersetzt sich erst oberhalb seines Schmelzpunktes, und während das dabei entstehende Acetanilid sich fast quantitativ erhalten lässt, war es nicht möglich, auch das zweite Spaltungsproduct zu isoliren. Dieses gelang erst bei der Diacetylverbindung, welche durch trockne Destillation zerfällt in Acetanilid und das bei 57° schmelzende acetylierte *p*-Cyanphenol, aber auch da ist die Ausbeute ungenügend.

Ich gebe diese ergänzende Notiz, weil ich in der nächsten Zeit keine Gelegenheit haben werde, mich weiter mit dem Studium dieser Spaltungsreactionen zu beschäftigen.

*p*-Oxybenzaldehydphenylhydrazon aus verdünntem Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 184° (auch bei langsamem Erhitzen)<sup>2)</sup>.

*p*-Oxybenzaldehydacetylphenylhydrazon, durch Verseifen der folgenden Diacetylverbindung. Aus Alkohol kurze Nadeln.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 582 [1903].

<sup>2)</sup> Rudolph, Ann. d. Chem. 248, 103 [1888], 177—1780.