

327. Carl Bülow: Über die Einwirkung von *N*-1-Amido-3,4-triazol auf Diketone.

(Unter experimenteller Mitarbeit von Dr. Fritz Weber,
Privatassistent.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 3. Juni 1909.)

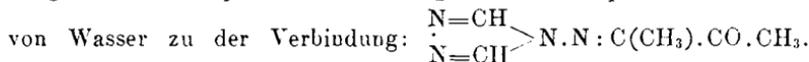
Während die alte Tetrazinformel $\text{HC} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{NH} \\ \text{NH} \text{---} \text{N} \end{array} \text{CH}$ besonders interessante Reaktionen und Umsetzungen nicht voraussehen ließ, ist die Sachlage eine völlig veränderte geworden bei der Betrachtung der

Verbindung $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ als $\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\ | \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \text{N.NH}_2^1)$, denn es war zu vermuten,

daß nicht nur die Amidogruppe, sondern vielleicht auch eines der benachbarten Wasserstoffatome des Heteroringes zu synthetischen Versuchen geeignet sein könnte.

Ich sehe heute ab von einer Reihe neuer Verbindungen, die durch Acylierung und Einwirkung von Aldehyden, Senfölen und Isocyanaten dargestellt wurden, und wende mich der Frage zu: Wie verhält sich *N*-1-Amido-3,4-triazol gegen 1,2- und 1,3-Diketone?

Was die Wechselwirkung zwischen dem erstgenannten und Diacetyl anbelangt, so ist bemerkenswert, daß nicht zwei Moleküle des Amids mit einem Molekül des *o*-Diketons in Reaktion treten. Es vereinigen sich nur äquimolekulare Mengen beider Körper unter Austritt von Wasser zu der Verbindung:



Das dadurch gekennzeichnete Verhalten stimmt überein mit dem des Benzoylhydrazids gegen Diacetyl²⁾. Energischer wirkt Phenylhydrazin, doch kann man auch hier noch mit Leichtigkeit ein Monohydrazon gewinnen³⁾, während freies Hydrazin unter allen Umständen sofort mit beiden Ketogruppen reagiert⁴⁾. Daraus ergibt sich, daß die Zusammensetzung des Kondensationsprodukts von der Basizität des Amins abhängt.

Bei weitem interessanter ist das Verhalten des *N*-1-Amido-3,4-triazols gegen 1,3-Diketone und seine methylen-substituierten Homo-

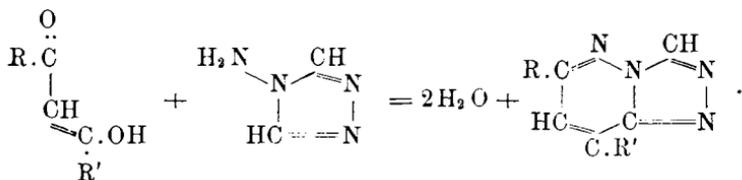
¹⁾ Bülow, diese Berichte **39**, 2618, 4106 [1906]; **42**, 1990 [1909].

²⁾ Bauer, Dissert., Tübingen 1901; v. Pechmann und Bauer, diese Berichte **42**, 663 [1909].

³⁾ v. Pechmann, diese Berichte **22**, 2115, 2127 [1889].

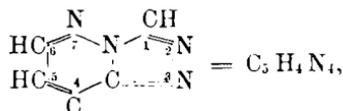
⁴⁾ Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] **39**, 131 [1889]; **44**, 175 [1891].

logen. Die Kombination verläuft unter Austritt von zwei Molekülen Wasser im Sinne der Gleichung:



Das Kupplungsprodukt ist der erste Repräsentant einer völlig neuen Körperklasse, die sich dadurch auszeichnet, daß zwei kondensierte Kerne, ein heterocyclischer Sechsering und ein heterocyclischer Fünfring so mit einander verschmolzen sind, daß beide gemeinsam haben zwei benachbarte, unter sich einfach gebundene Atome von Kohlenstoff und Stickstoff.

Die Muttersubstanz der neuen Verbindungen, das



soll als 2.3-Triazo-dihydro-7.0-pyridazin bezeichnet werden, da es sowohl den Triazol-, als auch den Dihydropyridazinring enthält. Seine nächsten, uns bekannten Verwandten sind Abkömmlinge von Hydrochinolinen, die sich von den hypothetischen Stammsubstanzen Lilol¹⁾ und Julol²⁾ ableiten. Ferner das Tetrahydrochinaldin- μ -methylimidazol von Bamberger und Wulz³⁾, während das Iminanhydrid der α, β -Dimethylpyrrol- α', β -dicarbonsäure⁴⁾, das Aldophenylendiamin Zellners⁵⁾, das Toluylphenylamid von Bistrzycki und Cybulski⁶⁾, das Kellersche Produkt aus Anidobenzimidazolen und Phenylcyanat⁷⁾, die Näfsche Verbindung $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{S}$ ⁸⁾ und das Thielesche freie Diazotetrazol⁹⁾, ihrer Konstitution nach nicht zu den diesbezüglich sicher erforschten Verbindungen gehören.

¹⁾ Bamberger und Sternitzky, diese Berichte **26**, 1297 [1893].

²⁾ Reißert, diese Berichte **24**, 881 [1891]; **25**, 121, 1120 [1892].

³⁾ Bamberger und Wulz, diese Berichte **24**, 2050 [1891].

⁴⁾ Knorr, Ann. d. Chem. **236**, 317 [1886].

⁵⁾ Zellner, Dissert., Erlangen 1896; Roscoe-Schorlemmer, Bd. VI, 339.

⁶⁾ Bistrzycki und Cybulski, diese Berichte **25**, 1985 [1892]; **24**, 629 [1891].

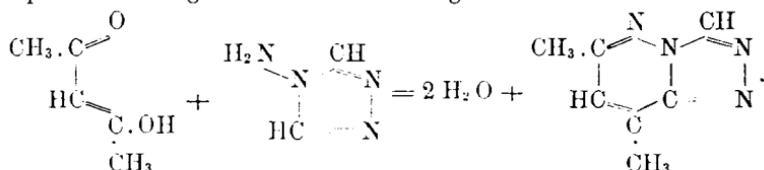
⁷⁾ Keller, ibid. **24**, 2498 [1891]. ⁸⁾ Näf, Ann. d. Chem. **265**, 108.

⁹⁾ Thiele und Marais, Ann. d. Chem. **278**, 144.

Die leichte Verkuppelungsmöglichkeit des *N*-1-Amidotriazols mit 1.3-Diketonen unter Austritt von zwei Molekülen Wasser ist jedenfalls insofern auffallend, als durch sie erwiesen wird, daß unter denselben experimentellen Bedingungen nicht nur die *N*-Amidogruppe, sondern auch eines der beiden benachbarten Heteroring-Wasserstoffatomen in Reaktion getreten ist. Die nicht gemeinsamen *N*- und *C*-Atome sollen in laufender Reihenfolge mit den Zahlen 1—7, der zu beiden Kernen gehörende Stickstoff mit 0 charakterisiert werden.

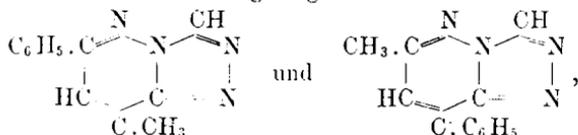
Die ganze Klasse der neuen Körper wäre zu benennen als die der heterokondensierten, heterocyclischen Doppelkernverbindungen.

Als einfachstes der symmetrischen 1.3-Diketone, bei denen Substitutionsisomerien nicht in Frage kommen, wurde das Acetylaceton angewandt. Aus einer ganzen Reihe von Fällen wissen wir, daß es stets in der Ketoenolform reagiert, wenn es zu Ringsynthesen benutzt wird¹⁾. Ebenso liegt der Fall hier, denn es kann sich mit *N*-1-Amidotriazol unter Austritt von zwei Molekülen Wasser überhaupt nur vereinigen nach der Gleichung:



Als Endprodukt entsteht das 4.6-Dimethyl-2.3-triazo-dihydro-7.0-pyridazin. In vollkommen analoger Weise baut sich das 4.5.6-Trimethyl-2.3-triazo-dihydro-7.0-pyridazin auf; also auch methylensubstituierte Homologe des Acetylacetons sind zur Synthese von heterokondensierten, heterocyclischen Doppelkernverbindungen zu gebrauchen.

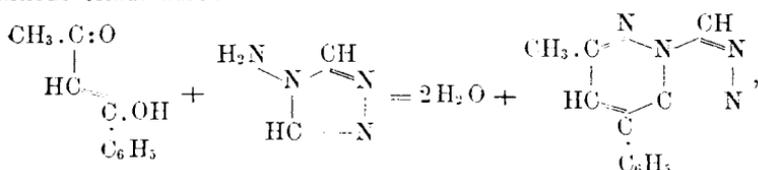
Etwas komplizierter liegt die Sache bei Anwendung der unsymmetrischen 1.3-Diketone, wie z. B. des Benzoylacetons, da von der Theorie die Bildungsmöglichkeit der beiden Isomeren:



¹⁾ Combes, Bull. soc. chim. [2] **49**, 90 [1888]; Ref. diese Berichte **21**, 138 [1888]; Bülow und Issler, diese Berichte **36**, 2447, 4013 [1903]; Knorr und Rosengarter, Ann. d. Chem. **279**, 237 [1894]; Knorr, diese Berichte **20**, 1103 [1887]; Bülow und Wagner, ibid. **34**, 1198 [1901]; Bülow, ibid. **36**, 190 [1903]; Bülow und Deiglmayr, ibid. **37**, 4528 [1904].

des 4-Methyl-6-phenyl- und des 4-Phenyl-6-methyl-2.3-triazo-7.0-dihydropyridazins gefordert wird, je nachdem es als $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ oder als $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ in Wirkung tritt.

Durch die Untersuchungen von Bülow und seinen Mitarbeitern über die Synthesen der Benzopyranole aus Polyphenolen und 1.3-Diketonen und das Studium ihrer Spaltungsprodukte wissen wir, daß Benzoylacetone so reagiert, als stände die Carbonylgruppe dem Methyl, die $\text{C}(\text{OH})$ -Gruppe dem Phenyl benachbart¹⁾. Da wir diese Kenntnis auf die neue Synthese übertragen dürfen, so ist der Reaktionsverlauf durch



zu formulieren und das Kondensationsprodukt dementsprechend zu bezeichnen.

Die neuen 4.6-disubstituierten, heterocyclischen Doppelkerne wirken physiologisch als starke Gifte. Versetzt man die wäßrige Lösung des 4-Phenyl-6-methyl-2.3-triazo-7.0-dihydropyridazins mit Metallsalzen, so entstehen anorganisch-organische Doppelverbindungen, die — zahlreich dargestellt — in einer besonderen Arbeit behandelt werden sollen. Sie krystallisieren zum Teil, wie die Quecksilberkombination, in schön ausgebildeten, langen, glashellen Nadeln. Ebenso charakteristisch ist die derbkrySTALLINISCHE, grüne Kupfernitratkupplung.

Die Salzadditionsfähigkeit der neuen, heterokondensierten Doppelkerne steht indessen bekanntlich nicht vereinzelt dar.

Auffallender ist schon die Tatsache, daß sich starke Säuren, wie die Salpetersäure, mit 4.6-Dimethyl-2.3-triazo-7.0-dihydropyridazin und seinen Homologen in äquimolekularen Mengen zu salzartigen Körpern zu kuppeln vermögen. Man erhält solche Präparate, indem man das Triazol in möglichst wenig warmer, konzentrierter Salpetersäure löst und dann soviel trocknen

¹⁾ Emil Fischer und C. Bülow, diese Berichte **18**, 2135 [1885]; L. Knorr, *ibid.* **20**, 1097 [1887]; Bülow, *ibid.* **32**, 2645 [1899]; Bülow und Wagner, *ibid.* **34**, 1783 [1901]; Bülow und Riess, *ibid.* **36**, 2293, 3607 [1903]; Bülow und Issler, *ibid.* **36**, 2451 [1903]; Bülow und Nottbohm, *ibid.* **36**, 2696 [1903]; Bülow und Sautermeister, *ibid.* **37**, 355, 4716 [1904]; Bülow, *ibid.* **37**, 1966, 2199 [1904]; **38**, 476, 1908 [1905]; Bülow und Schmidt, *ibid.* **39**, 215, 852, 2028 [1906].

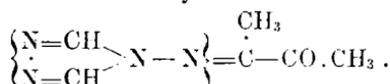
Äther hinzufügt, bis sich das Gemisch zu trüben anfängt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Additionsprodukts in feinen, gut ausgebildeten Nadeln. Die Kombination verliert beim Liegenlassen an der Luft langsam Salpetersäure.

Die vorstehend beschriebenen Reaktionen des *N*-1-Amidotriazols habe ich mit bestem Erfolge auf *C*-Amidotriazol, *C*-Amidomethyltriazol, Amidotetrazotsäure und andere ähnlich zusammengesetzte Basen übertragen. Die Untersuchungen sind abgeschlossen und werden in Bälde veröffentlicht werden.

Experimenteller Teil.

Einwirkung des *N*-1-Amido-triazols auf Diketone.

A. Auf 1.2-Diketone: Diacetyl und *N*-1-Amido-3.4-triazol,



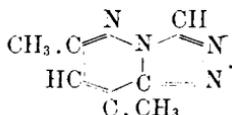
1.6 g Amidotriazol und 1.6 g Diacetyl wurden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Da sich aus der bräunlich gewordenen Lösung weder durch starkes Abkühlen, noch durch Zusatz von Wasser ein fester Körper abscheiden ließ, so wurde die Solution in flacher Schale der Verdunstung bei Zimmerwärme überlassen. Dabei fiel dann eine weiße, flockig-krystallinische Substanz aus, die abgenutscht und auf Tonteller gestrichen wurde. Das getrocknete Präparat wog 1.5 g und schmolz unscharf zwischen 170° und 180°. Es ist in siedendem Alkohol und in Wasser leicht, in Äther und Benzol schwer, in Ligroin nicht löslich. Wird diese Verbindung zweimal aus wenig Alkohol umkrystallisiert, so ist sie analysenrein. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 197—199°. Aus den Mutterlaugen kann man den gelöst gebliebenen Anteil durch Zusatz von Äther ausfällen.

0.1398 g Sbst.: 0.2416 g CO₂, 0.0678 g H₂O. — 0.1291 g Sbst.: 42.8 ccm N (20°, 731 mm).

C₆H₈ON₄. Ber. C 47.37, H 5.26, N 36.84.

Gef. » 47.13, » 5.38, » 37.15.

B. Auf 1.3-Diketone: Acetylaceton und *N*-1-Amido-3.4-triazol. 4.6-Dimethyl-2.3-triazo-7.0-pyridazin,



Man erhält eine Lösung von 3 g Acetylaceton und 2.4 g Amidotriazol in 20 ccm Alkohol unter Zusatz von drei Tropfen Piperidin

sechs Stunden auf dem Wasserbade im Sieden. Alsdann gießt man die gelbgefärbte Flüssigkeit in eine flache Schale und läßt den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Die hinterbleibenden weißen Krystallnadeln streicht man auf Tonscherben und trocknet sie im Exsiccator. Sie schmelzen alsdann zwischen 95° und 100°. Ausbeute an Rohprodukt 4 g. Zur Reinigung wird es mehrere Male in Benzol gelöst und jeweils durch Zusatz geeigneter Mengen Ligroin krystallinisch ausgefällt.

4.6-Dimethyl-2.3-triazo-7.0-pyridazin wird leicht aufgenommen von Alkohol, Chloroform und siedendem Wasser, schwerer von Benzol und Toluol, kaum von Äther und Ligroin. Sein Schmelzpunkt liegt bei 122—123°.

Die Verbindung ist recht beständig gegen Hitze. Erwärmt man sie im Reagenrohr langsam mit kleiner Flamme auf höhere Temperatur, so verflüchtigt sie sich unzersetzt und erstarrt an den oberen, kälteren Teilen des Glases wieder krystallinisch. Schmp. 122—123°.

Auch von kochender, »reiner« Salpetersäure wird sie nicht leicht angegriffen. Sie löst sich in ihr sehr schnell auf. Verflüchtigt man dann die Säure bis auf einen ganz geringen Rest, oder besser noch: versetzt man eine erwärmte, konzentriert-salpetersaure Lösung des Triazo-pyridazins mit viel absolutem Äther, so scheiden sich schnee-weiße Nadelchen aus, die bei 180—181° unter lebhafter Zersetzung zu einer orangefarbenen Flüssigkeit schmelzen. Ihre wäßrige Lösung reagiert auf Kongopapier stark sauer. Überschichtet man die konzentriert-schwefelsaure Solution des Präparats mit wäßrigem Ferrosulfat, so bildet sich an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine rotviolett gefärbte Mittelschicht: Salpetersäure-Reaktion.

Löst man etwas Oxalsäurediphenylhydrazid in ganz reiner, konzentrierter Schwefelsäure und fügt zur farblosen Flüssigkeit eine kleine Menge des bei 180—181° schmelzenden Körpers, so färbt sie sich intensiv violettrot: Umgekehrte Bülow'sche Reaktion, ein Beweis, daß in ihm ein oxydierend wirkender Körper vorhanden ist. Das kann in diesem Falle nur Salpetersäure sein, die sich in salzartiger Bindung an das Molekül des 4.6-Dimethyl-2.3-triazo-7.0-pyridazins angelagert hat.

Diese durch die Reaktionen begründete Annahme wird durch die Analyse sicher gestellt.

0.1282 g Sbst.: 0.1952 g CO₂, 0.0450 g H₂O. — 0.0870 g Sbst.: 26.7 ccm N (21°, 727 mm).

C₇H₈N₄.HNO₃. Ber. C 39.77, H 4.29, N 33.24.

Gef. » 41.53, » 3.92, » 34.07.

Daß die gefundenen Zahlen mit den von der Theorie verlangten nicht besser übereinstimmen, darf, mit Rücksicht auf die leichte Abspaltbarkeit der Salzsäure, nicht auffallen.

Verbrennung des 4.6-Dimethyl-2.3-triazo-7.0-pyridazins:

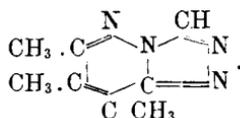
0.1299 g Sbst.: 0.2696 g CO₂, 0.0639 g H₂O. — 0.1412 g Sbst.: 48.8 ccm N (26°, 737 mm).

C₇H₈O₄. Ber. C 56.76, H 5.41, N 37.84.

Gef. » 56.60, » 5.50, » 37.97.

Methyl-acetylaceton und *N*-1-Amido-3.4-triazol.

4.5.6-Trimethyl-2.3-triazo-7.0-pyridazin,



Zu einer Lösung von 1.2 g Methylacetylaceton und 0.8 g Amido-triazol in 10 ccm absolutem Alkohol werden zwei Tropfen Piperidiu hinzugegeben und das Reaktionsgemisch vier Stunden am Rückflußkühler über freier Flamme erhitzt. Dann läßt man in offener Schale den größten Teil des Alkohols verdunsten. Das dabei auskristallisierende Rohprodukt streicht man auf Tonteller und trocknet den Rückstand im Exsiccator. Sein Schmelzpunkt liegt unscharf bei 120°. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz mehrere Male in Chloroform gelöst, jeweils durch Ligroinzusatz wieder ausgefällt und zum Schluß nochmals aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch umkristallisiert.

Das analysenreine Präparat schmilzt bei 129°.

4.5.6-Trimethyl-2.3-triazo-7.0-pyridazin löst sich sehr leicht in siedendem Wasser. Konzentriert man diese Lösungen stark, so scheidet es sich bei längerem Stehenlassen zum Teil wieder in langen, glashellen Nadeln aus. Gibt man Eisenchlorid hinzu, so verändert sich die Farbe der Flüssigkeit in der Kälte nicht wesentlich; erhitzt man zum Kochen, so wird sie dauernd gelbbraun.

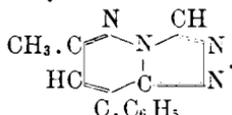
Neutrale, wäßrige Lösungen des Triazo-pyridazins verändern sich nur sehr langsam durch Zusatz von Kaliumpermanganat, schneller in Gegenwart geringer Mengen von Säuren oder Ätzalkali, wobei dann Mangandioxyd ausgeschieden wird.

Ganz besonders leicht wird die Substanz aufgenommen von Aceton und Benzol, aus solchen Lösungen jedoch krystallinisch niedergeschlagen durch Zusatz von Äther und Ligroin oder Schwefelkohlenstoff. Ein geeignetes Mittel zum Umkristallisieren der neuen Verbindung ist Essigester. Sie löst sich leicht in ihm beim Kochen, fällt aber zum größeren Teil beim Abkühlen in oben gekennzeichnete Form aus.

0.1333 g Sbst.: 0.2878 g CO₂, 0.0753 g H₂O. — 0.0975 g Sbst.: 29.7 ccm N (17°, 738 mm).

$C_8H_{10}N_4$. Ber. C 59.26, H 6.17, N 34.57.
Gef. » 58.88, » 6.32, » 34.86.

Benzoyl-aceton und *N*-1-Amido-3.4-triazol.
6-Methyl-4-phenyl-2.3-triazo-7.0-pyridazin,



Kocht man 1.6 g Benzoylacetone und 0.84 g *N*-1-Amidotriazol mit 10 ccm absolutem Alkohol acht Stunden am Rückflußkühler, so nimmt die zuerst wasserhelle Lösung ziemlich bald eine gelbe Farbe an. Man fällt das Triazopyridazin, indem man sie mit 40 ccm verdünnter Natronlauge mischt. Das im Exsiccator getrocknete Rohprodukt schmilzt zwischen 140–150°. Ausbeute: 2 g.

Zur völligen Säuberung wurde die Substanz in siedendem Benzol gelöst und der noch warmen Solution die gleiche Menge hochsiedenden Ligroins zugesetzt. Nach kurzer Zeit beginnt sich das 6-Methyl-4-phenyl-2.3-triazo-7.0-pyridazin in weißen, büschelförmig gruppierten, silberglänzenden Spießchen abzuschneiden. Erst wenn man das Präparat noch mehrere Male in gleicher Weise behandelt hat, ist der Benzoylacetone-Geruch verschwunden.

Es schmilzt nunmehr scharf bei 152–153°, löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol und Eisessig, schwierig in siedendem Wasser und, seiner Konstitution entsprechend, nicht in kalten, verdünnten Ätzen. Wäßrige Solutionen der Substanz zeigen auf Zusatz von Eisenchlorid keine Farbenreaktion; erhitzt man sie zum Kochen, so werden sie braun; nach längerem Stehen scheiden sich lange, eisenhaltige Nadeln aus.

Kupfernitrat bewirkt scheinbar keine Änderung. Läßt man aber das Gemisch 24 Stunden stehen, so scheidet sich ein schweres, bläulich-weißes Pulver ab, das aus moosartig gruppierten, schön ausgebildeten Krystallen besteht. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen wird es langsam mißfarbig, dann dunkler und dunkler und bläht sich endlich bei 244–246° auf, ohne zu schmelzen. Verbrennt man die Kombination im Porzellantiegel, so hinterbleibt Kupferoxyd, während zuerst organische Substanz mit charakteristischem Geruch abraucht. Fügt man die geringsten Spuren der Kupferverbindung zu einer konzentriert-schwefelsauren Lösung von kleinen Mengen Oxalsäurediphenyldihydrazid, so bilden sich sofort blaurot gefärbte Ionen: Umgekehrte Bülow'sche Reaktion. Folglich muß oxydierend wirkende Substanz in ihr enthaltend sein: Salpetersäure, aus dem Kupfernitrat stammend, woraus man dann wohl weiter den Schluß ziehen darf: In dem blauen, bei 246° sich lang

sam zersetzenden Produkt liegt eine Kupplung aus 6-Methyl-4-phenyl-2.3-triazio-7.0-pyridazin mit Cuprinitrat vor.

Versetzt man die kalte, wäßrige Lösung der konjugierten Verbindung mit Quecksilberchlorid, so erhält man sofort einen starken, mikroskrystallinischen Niederschlag, der beim Erhitzen mit viel Wasser in Lösung geht. Filtriert man sie, so scheiden sich beim Erkalten zentimeterlange, feine, glashelle Nadeln ab. Dasselbe Präparat erhält man in schönster Form, wenn man die siedend heißen, wäßrigen Lösungen der Komponenten zusammengießt. Das reine, Quecksilber haltende Kondensationsprodukt schmilzt bei 181°.

6-Methyl-4-phenyltriazopyridazin läßt sich unzersetzt destillieren.

0.1701 g Sbst.: 0.4258 g CO₂, 0.0721 g H₂O. — 0.1553 g Sbst.: 0.3911 g CO₂, 0.0664 g H₂O. — 0.1097 g Sbst.: 27 ccm N (26°, 732 mm). — 0.1426 g Sbst.: 34 ccm N (17°, 733 mm).

C₁₂H₁₀N₄. Ber. C 68.57, H 4.76, N 26.66.
Gef. » 68.19, 68.68, » 4.79, 4.78, » 26.72, 27.07.

328. Francis Francis: Notiz über die Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd und die Darstellung von »Benzaldehyd-Ammoniak«.

(Eingegangen am 9. Juni 1909.)

Die Entstehung von Hydrobenzamid, C₆H₅.CH:N.CH(C₆H₅).N:CH.C₆H₅, bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd unter verschiedenen Bedingungen ist seit langem bekannt; wie wir festgestellt haben, erzielt man eine ausgezeichnete Ausbeute an dieser Verbindung besonders dann, wenn man eine konzentrierte, wäßrige Ammoniaklösung mit einer Emulsion des Aldehyds schüttelt, die unter Zusatz einer kleinen Menge Seifenlösung hergestellt wurde.

Bisher galt dieses Hydrobenzamid immer als das erste Produkt der Reaktion zwischen Benzaldehyd und Ammoniak; auch wurde als feststehend betrachtet, daß die Bildung von Derivaten der allgemeinen Formel (Ar.CH:)₃N₂ die aromatischen Aldehyde systematisch von den Aldehyden der Fettreihe unterscheidet, die bei ähnlicher Behandlung mit Ammoniak α-Oxy-amine, Alk.CH(OH).NH₂ (bezw. Umwandlungsprodukte derselben), liefern. Wir haben jedoch nunmehr ermittelt, daß diese beiden Voraussetzungen nicht zutreffen: Läßt man das Ammoniak bei tiefer Temperatur auf eine konzentrierte Lösung von Benzaldehyd in einem Gemisch von Alkohol und Wasser einwirken, so scheidet sich ein krystallinisches Additionsprodukt ab, welches die Zusammensetzung (C₆H₅.CHO)₂, NH₃ hat. Diese Brutto-