

aus Sprit umkrystallisiert; sie bildet dann farblose Nadeln vom Schmp. 39—40° und ist in Benzol; Essigäther und Methylalkohol leicht löslich.

0.2555 g Sbst.: 0.4875 g CO₂, 0.1042 g H₂O.

C₁₁H₁₁O₆N. Ber. C 52.17, H 4.35.

Gef. » 52.04, » 4.56.

p-Aminobenzoyl-glykolsäureäthylester,

C₆H₄(NH₂)(COO.CH₂.COO C₂H₅).

Reduziert man den *p*-Nitrobenzoyl-glykolsäureäthylester mit Zinn und Salzsäure genau so wie das entsprechende Amid unter Beobachtung aller dort erwähnten Vorsichtsmaßregeln und verarbeitet auch die Reduktionsflüssigkeit in der dort angegebenen Weise, so erhält man den *p*-Aminobenzoyl-glykolsäureester. Er ist in Benzol, Chloroform, Äther, Essigäther und Sprit leicht löslich und krystallisiert aus heißem Wasser in nadelförmigen Prismen vom Schmp. 84°.

0.176 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 713 mm).

C₁₁H₁₃O₄N. Ber. N 6.30. Gef. N 6.15.

Phenylglycinamid-*p*-carbonsäure,

C₆H₄(COOH)(NH.CH₂.CO.NH₂).

Läßt man 8 g *p*-aminobenzoesaures Natrium, 5 g Chloracetamid und 8 g Jodnatrium in verdünnter, alkoholischer Lösung 5 Stunden sieden, so scheidet sich beim Erkalten die Phenylglycinamid-*p*-carbonsäure ab, die aus Alkohol umkrystallisiert wird; sie bildet prismatische Krystalle vom Schmp. 251° und ist leicht in verdünnter Soda löslich, schwer in Wasser und unlöslich in Äther und Benzol.

0.1847 g Sbst.: 0.378 g CO₂, 0.0885 g H₂O.

C₉H₁₀O₃N₂. Ber. C 55.67, H 5.16.

Gef. » 55.81, » 5.36.

473. M. Busch und Richard Ruppenthal: Die isomeren Hydrazidine von Pechmanns.

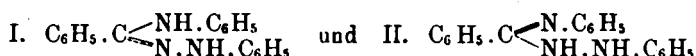
[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 2. November 1910.)

In seiner zweiten Abhandlung »Über gemischte Amidine und Tautomerie« teilt von Pechmann¹⁾ die für das Gebiet der Tautomerie-Erscheinung so bemerkenswerte Tatsache mit, daß das Diphenyl-benzeyl-hydrazidin bei seiner Darstellung aus Benz-

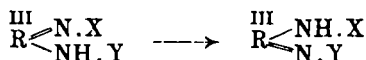
¹⁾ Diese Berichte 28, 2362 [1895].

anilidimidchlorid und Phenylhydrazin gleichzeitig in den beiden Formen:

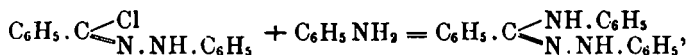


gewonnen werde. »Au die Stelle der funktionellen Tautomerie tritt hier Isomerie«, wie v. Pechmann sich ausdrückt.

Es lag hier der erste und einzige Fall vor, bei dem die in der Gruppe der Amidine, Diazoamino- und Formazyl-Verbindungen obwaltende Tautomerie:



als Desmotropie auftrat. Der Befund v. Pechmanns war aber um so auffallender, als die beiden Isomeren sich durch eine vollkommene Stabilität auszeichnen, insofern keine Form in die andere umgewandelt werden konnte. Dieses im Hinblick auf unsere heutige Kenntnis der Desmotropie ganz anormale Verhalten erheischte dringend ein erneutes Studium der Hydrazidine. Übrigens war v. Pechmann selbst schon bezüglich der oben gegebenen Formulierung schwankend geworden, nachdem er gefunden hatte, daß aus dem Imidchlorid des Benzoylhydrazids und Anilin nur ein einziges Hydrazidin entstand,



und zwar gegen alle Erwartung gerade jenes, dem man nach seinen Eigenschaften die zweite der eingangs verzeichneten Formeln zuerteilen mußte. v. Pechmann neigte jedoch der Ansicht zu, daß dieses Ergebnis nicht so sehr befremden könne, nachdem die letztgenannte Reaktion unter wesentlich anderen Bedingungen eingeleitet werden mußte, wie jene zwischen Benzanilidimidchlorid und Phenylhydrazin; jedenfalls glaubte er aus seinen Beobachtungen den Schluß ziehen zu müssen, daß hier und wahrscheinlich ebenso bei den analog gebauten Diphenylanil-guanidinen, $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{NH} \cdot \text{R} \\ \searrow \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{R} \end{array}$, Tautomerie ausgeschlossen sei.

Die beiden isomeren Hydrazidine unterscheiden sich nach v. Pechmanns Angaben in chemischer Beziehung durch verschiedene Basizität und durch ihr Verhalten gegen Quecksilberoxyd: Das erste vom Schmp. 119° ist das basischere und wird durch HgO nicht verändert, das zweite vom Schmp. 174—175° wird dagegen leicht oxydiert. Deshalb gibt v. Pechmann der ersten Verbindung die Hydrazonformel (I), der zweiten die Hydrazidformel (II).

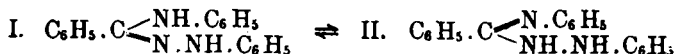
Bei der Wiederholung der Versuche konnten wir die experimentellen Daten v. Pechmanns zunächst vollauf bestätigen, wie das bei

diesem ausgezeichneten Forscher und Experimentator nicht anders zu erwarten war; nur fanden wir, daß bei der Darstellung der Basen das Mengenverhältnis sehr zugunsten der hochschmelzenden Verbindung verschoben war, während die Isomeren nach v. Pechmann zu etwa gleichen Teilen entstehen sollen. Auch mußte das Darstellungsverfahren im Laufe der Arbeit eine Modifikation erfahren.

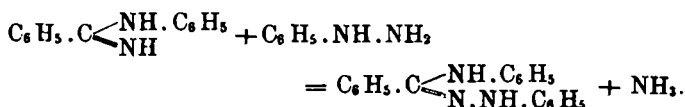
Das nähere Studium der fraglichen Hydrazidine hat nun ergeben, daß die v. Pechmannsche Auffassung eine irrtümliche war: Die beiden Verbindungen stehen zu einander nicht im Verhältnis der Desmotropie, sondern der Strukturisomerie. Wir konnten nämlich feststellen:

I. daß in dem niedrig schmelzenden Isomeren ein asymmetrisch disubstituiertes Hydrazin vorliegt und ihm die Formel $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \leftarrow N.C_6H_5 \\ \leftarrow N(C_6H_5).NH_2 \end{smallmatrix}$ zukommt. Der Beweis ließ sich einwandfrei dadurch erbringen, daß die Verbindung einerseits mit Aldehyden sehr leicht zu Hydrazonen, $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \leftarrow N.C_6H_5 \\ \leftarrow N(C_6H_5).N:CHR' \end{smallmatrix}$ sich vereinigt, andererseits unter dem Einfluß der salpetrigen Säure ein Stickstoffatom abgibt, wobei Diphenyl-benzenylamidin, $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \leftarrow N.C_6H_5 \\ \leftarrow NH.C_6H_5 \end{smallmatrix}$, resultiert;

II. dem hochschmelzenden Isomeren bleibt die ihm von seinem Entdecker zuge dachte Formel $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \leftarrow N.C_6H_5 \\ \leftarrow NH.NH.C_6H_5 \end{smallmatrix}$ erhalten, denn es läßt sich durch Oxydation ziemlich glatt in die Azoverbindung $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \leftarrow N.C_6H_5 \\ \leftarrow N:N.C_6H_5 \end{smallmatrix}$ überführen. Hier tritt dann die von v. Pechmann ursprünglich vermutete Tautomerie:



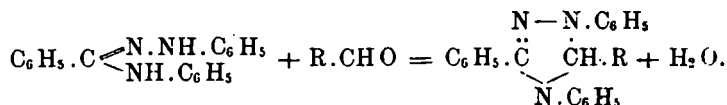
deutlich zutage, denn die gleiche Verbindung entsteht sowohl aus Anilin und dem Imidchlorid des Benzoylhydrazins, wie oben angeführt, als auch nach Lottermoser¹⁾ aus Benzenyl-phenylamidin und Phenylhydrazin,



Lottermoser hat den Widerspruch einer derartigen Formulierung mit den Eigenschaften des Körpers — besonders der leichten Oxydier-

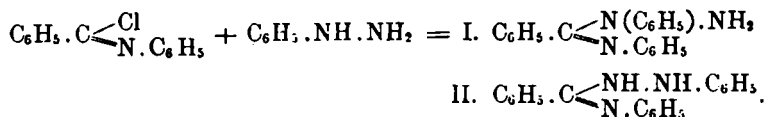
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 54, 122.

barkeit — wohl empfunden, glaubte aber trotzdem im Hinblick auf die Konstitution des Amidins an ihr festhalten zu sollen. In Wirklichkeit kann die Verbindung je nach den Bedingungen in der einen oder in der anderen Form reagieren; es liegt eben ein typischer Tautomeriefall vor. Während einerseits durch Oxydation eine Azoverbindung (siehe oben) resultiert gemäß Formel II, vermögen Aldehyde andererseits derartig in die Molekel einzugreifen, daß unter Austritt von Wasser beständige, d. h. durch Säure relativ schwer zersetzbare Kondensationsprodukte entstehen. Nachdem die Analyse zeigt, daß die Kondensation sich zwischen äquimolekularen Mengen Hydrazidin und Aldehyd vollzieht, nach neueren Erfahrungen¹⁾ aber der dreigliedrige Ring $R.N \begin{matrix} \swarrow N.R \\ \searrow CH.R \end{matrix}$ nur in bestimmten Fällen bei aliphatischen Aldehyden gebildet wird und diese Abkömmlinge des Hydrazimethylens durch eine große Unbeständigkeit, besonders Empfindlichkeit gegen Säure gekennzeichnet sind, muß der in Frage stehende Kondensationsprozeß von der tautomeren Form I ausgehen und folgendermaßen zu einem Triazolkomplex führen:



Mit dieser Auffassung stehen auch Molekulargröße und Eigenschaften der Reaktionsprodukte in Einklang.

Aus Vorstehendem geht also hervor, daß die Reaktion zwischen Benzanilidimidchlorid und Phenylhydrazin nach 2 Richtungen verläuft derart, daß das Chlorid entweder am α - oder am β -Stickstoff des Hydrazins eingreift:



Wir bezeichnen die erste Verbindung als α -, die zweite als β -Diphenyl-benzoylhydrazidin.

Ob bei diesem Prozeß ähnlich wie bei den Semicarbaziden die Bildung der β -Verbindung durch eine Umlagerung des Isomeren bedingt ist, läßt sich nicht entscheiden; gegen diese Annahme spricht einstweilen die Tatsache, daß es bisher nicht möglich war, die α -Verbindung in gedachtem Sinne umzulagern. Auch führten einige Versuche zu keinem positiven Resultat, die darauf abzielten, durch An-

¹⁾ Rasso, Journ. f. prakt. Chem. [2] 64, 129.

wendung von Salzen des Hydrazins den Angriff des Chlorids am α -Stickstoff, d. h. die Bildung des α -Hydrazidins zu begünstigen; eine Maßnahme, die bei der Anlagerung von Senfölen und Cyanaten an Phenylhydrazin von Erfolg begleitet war¹⁾.

Weitere Untersuchungen werden zu zeigen haben, ob die Tautomerie des β -Hydrazidins etwa auch bei der Alkylierung zum Ausdruck kommt, und fernerhin, ob bei der Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf aliphatische Hydrazine auch beide Hydrazidinformen auftreten. Nach den Erfahrungen des einen von uns (l. c.) dürfte das nicht der Fall sein; tatsächlich wurde auch bei einem vorläufigen Versuch mit Benzylhydrazin ein Produkt gewonnen, das die Eigenschaften eines α -Hydrazidins aufwies.

Experimentelles.

Darstellung der Diphenyl-benzenylhydrazidine.

v. Pechmann bringt behufs Gewinnung der beiden Hydrazidine zu einer Lösung von Benzanilidimidchlorid in Ligroin die für 2 Mol. berechnete Menge Phenylhydrazin, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade und laugt nun den entstandenen Niederschlag mit Wasser aus; dabei geht neben salzsaurem Phenylhydrazin das Chlorhydrat des basischeren α -Diphenyl-benzenylhydrazidins in Lösung, während dem aus β -Hydrazidin und Benzanilid bestehenden Rückstand die Base durch warme verdünnte Salzsäure entzogen wird. Aus den beiden wäßrigen Auszügen werden die Basen dann durch Ammoniak gefällt. Nach diesem Verfahren erhielten wir aus 10 g Benzanilidimidchlorid 2.7 g α - und 9.5 g β -Hydrazidin neben 1.7 g Benzanilid. Bei der häufig wiederholten Darstellung der beiden Basen erwies sich das Arbeiten mit Ligroin insofern unangenehm, als das zunächst ausfallende Reaktionsprodukt sich nicht leicht von dem anhaftenden Solvens befreien läßt, das sich dann bei dem wiederholten Ausziehen mit Wasser unliebsam bemerkbar macht. Wir haben deshalb Chlorid und Hydrazin in eiskaltem Alkohol auf einander einwirken lassen und zwar mit gleich gutem Erfolge bezüglich der Ausbeute an Hydrazidinbasen, die auch in annähernd gleichen Mengenverhältnissen wie oben anfielen. Zugleich machten wir uns die Beobachtung zunutze, daß das α -Diphenyl-benzenylhydrazidin im Gegensatz zur β -Verbindung ein beständiges essigsäures Salz bildet, d. h. sich auch in ganz verdünnter Essigsäure glatt löst. Die Darstellung der Hydrazidine gestaltet sich danach folgendermaßen:

¹⁾ Vergl. Busch, diese Berichte 42, 4596 [1909].

20 g fein pulverisiertes Benzanilid-imidchlorid in 100 com absolutem Alkohol von 0° werden mit 10 g Phenylhydrazin (1 Mol. ¹⁾), ebenfalls in etwas absolutem Alkohol gelöst, unter kräftigem Durchschütteln und Kühlen zusammengebracht. Die Reaktion tritt sofort ein und ist nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur beendet. Die schmutzig rot gefärbte Flüssigkeit wird nun nach Zugabe von Natriumacetat und Essigsäure mit reichlich Wasser versetzt, bis keine Trübung mehr erfolgt; bei längerem Stehen — am besten in Eiswasser — setzt sich alles β -Diphenylbenzenylhydrazidin als rötliche kristallinische Masse zu Boden. Ausbeute 19 g. Durch Umkrystallisieren aus schwefelwasserstoffhaltigem Alkohol gewinnt man das Produkt rein.

Aus dem essigsäuren Filtrat wird durch Ammoniak die α -Verbindung als weißer Niederschlag gefällt, der sich ebenfalls aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Ausbeute 5 g. Dieses Produkt erwies sich jedoch als nicht einheitlich; mit bloßem Auge konnten neben den gelblichen Prismen des Hydrazidins wasserhelle, glänzende Nadeln wahrgenommen werden. Beim nochmaligen Lösen der Base in 2–3-proz. Essigsäure blieben die Nadeln vollkommen zurück; ihre Menge ist gering, doch bekamen wir im Laufe der Untersuchung so viel, daß wir den bei 144° schmelzenden Körper als Diphenylbenzenylamidin erkennen [konnten; dasselbe dürfte einem partiellen Zerfall des Benzanilidimidchlorids in Salzsäure, Benzoesäure und Anilin entstammen, welches letzteres dann mit unverändertem Chlorid zum Amidin sich vereinigt.

Um die Reaktion zugunsten der Bildung des α -Benzenylhydrazidins zu beeinflussen, haben wir aus dem eingangs angedeuteten Grunde bei einigen Versuchen Phenylhydrazin nicht als solches, sondern in Form von Salzen angewandt, bezw. in saurer Lösung gearbeitet. Bei Gegenwart von Essigsäure trat die gewünschte Wirkung nicht ein; die Reaktion verlief nur träger, und die Ausbeute an beiden Hydrazidinen ging zurück, das Mengenverhältnis schien sogar zuungunsten der α -Verbindung verschoben. Salzsaures Phenylhydrazin, gelöst in Alkohol, wird von dem Chlorid des Benzanilids kaum angegriffen; in der Reaktionsflüssigkeit wurden nur minimale Mengen Hydrazidin aufgefunden.

α -Diphenylbenzenylhydrazidin.

Verhalten gegen salpetrige Säure.

Versetzt man die Lösung des α -Hydrazidins in verdünnter Essigsäure mit Nitritlösung im Überschuß, so beginnt die Flüssigkeit als-

¹⁾ Die Anwendung der doppelten Menge ist überflüssig, da die basischen Reaktionsprodukte selbst die Salzsäure binden.

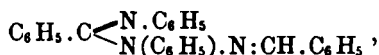
bald sich zu trüben; es scheidet sich ein öliges, langsam fest werdendes Produkt aus, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 144° kristallisiert. War die Flüssigkeit stark sauer, so fällt die Hauptmenge, da das Reaktionsprodukt basischer Natur ist, erst beim Neutralisieren aus. Die Eigenschaften des gewonnenen Körpers lassen keinen Zweifel, daß in ihm Diphenyl-benzylamidin vorliegt; auch gab eine zur Kontrolle ausgeführte Stickstoffbestimmung die entsprechenden Zahlen.

0.2144 g Sbst.: 19.7 ccm N (15°, 732 mm).

$C_{19}H_{18}N_2$. Ber. N 10.29. Gef. N 10.36.

Einwirkung von Benzaldehyd.

Zu einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung des α -Hydrazidins wurde Benzaldehyd in geringem Überschuß gegeben; die Reaktion geht bereits bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, und nach Verlauf einiger Stunden ist der größte Teil des Kondensationsproduktes auskristallisiert. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man weiße, zu Büscheln verwachsene Nadeln, die über 155° sich gelb färben und bei 159—160° schmelzen. Leicht löslich in Benzol und Äther, in Alkohol bei Siedetemperatur. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure macht sich sofort der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar, ein Zeichen, daß eine normale Benzylidenverbindung, hier Benzyliden- α -diphenyl-benzylhydrazidin,



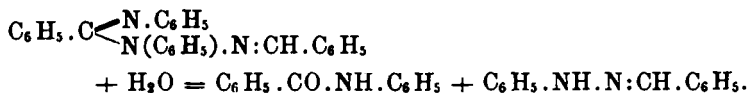
vorliegt, womit auch die Daten der Analyse in Einklang stehen.

0.170 g Sbst.: 0.5168 g CO_2 , 0.086 g H_2O . — 0.1508 g Sbst.: 14.9 ccm N (15°, 742 mm).

$C_{16}H_{21}N_2$. Ber. C 83.20, H 5.60, N 11.20.
Gef. » 82.91, » 5.66, » 11.24.

Eine merkwürdige Beobachtung machten wir, als gelegentlich die Hydrazidinbase in Benzol mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd zusammengebracht wurde; die Lösung erwärmte sich momentan, und dann erfolgte Trübung durch das bei der Reaktion austretende Wasser. Über Nacht fielen Blättchen aus, die sich als Benzanilid erwiesen, während beim Abdestillieren des Benzols ein rötlich gelbes Öl zurückblieb, aus dem durch Schwefelsäure Benzaldehyd abgespalten wurde. Allem Anschein nach hat also die wohl zunächst ent-

standene Benzylidenverbindung des Hydrazidins beim Verweilen in der feuchten Benzollösung eine Hydrolyse folgender Art erlitten:



Der Vorgang vollzieht sich sogar ziemlich quantitativ, wie die Menge des entstandenen Benzanilids anzeigt.

Kocht man die alkoholische Lösung des Hydrazidins mit *m*-Nitrobenzaldehyd einmal auf, so beginnt das schwer lösliche

m-Nitrobenzyliden-diphenyl-benzenylhydrazidin

alsbald auszukristallisieren; nochmals in siedendem Alkohol gelöst, fällt es in gelben Nadeln vom Schmp. 173° an. Schwer löslich in Äther und Alkohol, erheblich leichter in Benzol und leicht löslich in Chloroform.

0.1451 g Sbst.: 16.9 ccm N (14°, 744 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.41.

Einwirkung von Phosgen. Fügt man zur Lösung des α -Hydrazidins in trockenem Benzol überschüssiges Phosgen — wir nahmen dessen 10-proz. Benzollösung —, so bildet sich sofort unter lebhafter Erwärmung der Flüssigkeit ein weißer Niederschlag, der neben dem Chlorhydrat des Hydrazidins das Reaktionsprodukt enthält. Nachdem das Chlorhydrat durch Auslaugen mit Wasser entfernt ist, krystallisiert man den Rückstand, der sich chlorfrei erwies, aus siedendem Alkohol oder Eisessig um. Man erhält auf diese Weise ein weißes Krystallpulver, das aus mikroskopisch kleinen, wasserhellen Prismen besteht, deren Schmelzpunkt bei 301—302° gefunden wurde. Die Substanz ist fast unlöslich in Benzol und Äther, löslich in siedendem Alkohol und leicht löslich in heißem Eisessig; sie besitzt schwache Basizität und bildet in alkoholischer Salzsäure ein weißes krystallinisches Salz. Gegen Anilin wie gegen Phenylhydrazin verhält sich die Verbindung indifferent.

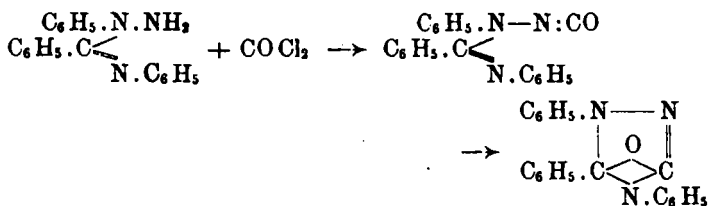
0.1452 g Sbst.: 0.4078 g CO_2 , 0.0625 g H_2O . — 0.1134 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 728 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ON}_3$. Ber. C 76.67, H 4.79, N 13.42.

Gef. » 76.60, » 4.82, » 13.45.

Der Analyse zufolge haben sich bei dem vorliegenden Prozeß unter Austritt von 2 Mol. Salzsäure äquimolekulare Mengen Hydrazidin und Phosgen vereinigt. Da nach dem ganzen Verhalten der neuen Verbindung eine den Isocyanaten analog gebaute Carbonylverbindung des Hydrazidins nicht vorliegen kann, so bleibt nur die Annahme übrig, daß diese — wahrscheinlich intermediär gebildete — Isocyanatgruppe ihre Reaktionsfähigkeit innerhalb der Molekel zum Austrag

gebracht hat, wodurch ein ringförmiges Gebilde, das Triphenylendoxy-dihydro-triazol, entstanden ist:



Die Beständigkeit der Verbindung, Löslichkeit und hohe Schmelztemperatur, die auch bei ihrem nächsten Verwandten, dem Diphenylendoxy-dihydrotriazol¹⁾, zu Tage treten, stehen mit der eben dargelegten Auffassung vollkommen im Einklang.

β-Diphenyl-benzoylhydrazidin:

Oxydation. Das β-Hydrazidin vom Schmp. 174—175° ist als Hydrazoverbindung ziemlich empfindlich gegen oxydierende Agenzien, wird auch schon beim Liegen an der Luft langsam verändert. Schüttelt man eine alkoholische Lösung der Base mit Quecksilberoxyd, so setzt die Oxydation bereits bei gewöhnlicher Temperatur ein; zur Darstellung des hier entstehenden

Benzolazo-phenylimino-phenyl-methans,



versetzt man die alkoholische Lösung des Hydrazidins in der Wärme so lange mit Quecksilberoxyd, als letzteres noch reduziert wird. Beim Erkalten schießt die Azoverbindung aus der roten Lösung in rotbraunen Nadeln an, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus dem gleichen Solvens bei 101—102° schmelzen. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Benzol selbst in der Kälte, sehr leicht ferner in siedendem Alkohol und wird auch von Petroläther in erheblichen Mengen aufgenommen.

0.1174 g Subst.: 0.3453 g CO₂, 0.0563 g H₂O.

C₁₉H₁₅N₃. Ber. C 80.00, H 5.26.

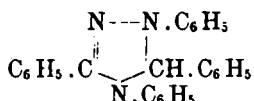
Gef. » 80.22, » 5.36.

Benzaldehyd wirkt auf β-Diphenylbenzoylhydrazidin in der Kälte nicht ein, kocht man dagegen die alkoholische Lösung

¹⁾ Busch und Schneider, Journ. f. prakt. Chem. [2] 67, 263 [1903].

der Komponenten unter Rückfluß $\frac{1}{2}$ Stunde, so vollzieht sich ganz glatt die Kondensation zum

Tetraphenyl-dihydro-triazol,



Das Triazol wird als gelbe Masse ausgeschieden, die aus Alkohol-Äther beim Verdunsten des letzteren in schwach grünlichgelben Nadeln ausfällt. Schmp. 119—120°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, auch leicht in siedendem Alkohol und in Eisessig.

Die Verbindung zeigt noch geringe Basizität: aus Äther-Alkohol fällt auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure ein öliges Chlorhydrat aus, das durch Wasser alsbald zerlegt wurde. In Alkohol findet bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure erst bei längerem Kochen eine Aufspaltung der Triazolmolekel statt, während beim Erwärmen mit 30—40-prozentiger Schwefelsäure sofort Benzaldehydgeruch auftritt.

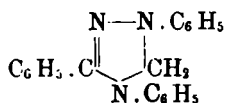
0.1882 g Sbst.: 18.8 ccm N (18°, 738 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.20.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode:

Mol.-Gew. Ber. 375. Gef. I. 330, II. 369.

Triphenyl--dihydro-triazol,



aus β -Diphenyl-benzylhydrazidin und Formaldehyd. Erwärmt man die alkoholische Lösung der Base mit überschüssigem Formaldehyd am Rückflußkühler, so erfüllt sich die Flüssigkeit bei hinlänglicher Konzentration nach einiger Zeit mit grünlichgelbem Krystallbrei; die Reaktion ist nach ca. $\frac{3}{4}$ Stunden beendet. Das Kondensationsprodukt krystallisiert aus Alkohol in derben, durchsichtigen, grünlichgelben Nadeln, deren Schmelzpunkt nicht ganz scharf ist; auch eine mehrmals umkrystallisierte Probe begann bereits gegen 120° zu erweichen, schmolz aber erst bei 124° zu klarem Öl. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol. Merkwürdigerweise zeigen die Lösungen dieses Triazols ziemlich lebhaftes Fluorescenz und zwar in Alkohol gelbgrün, in Äther und Benzol lichtblau, während beim Tetraphenyldihydrotriazol (siehe oben) nicht die Spur einer Fluorescenz zu beobachten ist. Dagegen zeigt sich die Erscheinung wie-

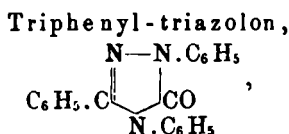
der bei dem Kondensationsprodukt aus β -Hydrazidin und Acetaldehyd, das im übrigen noch nicht weiter untersucht wurde.

Das Triphenyl-dihydro-triazol besitzt gleich der Tetraphenylverbindung schwach basische Natur. Gegen verdünnte Mineralsäure erwies es sich relativ beständig, insofern eine mit Schwefelsäure angesäuerte, alkoholische Lösung auch nach einstündigem Kochen auf Zusatz von Wasser noch einen erheblichen Teil des Triazols ausfallen ließ, während ein anderer Spaltung in Aldehyd und Hydrazidin erlitten hatte, welche letzteres aus der sauren Lösung beim Neutralisieren gefällt wurde. In 30–40-prozentiger Schwefelsäure vollzieht sich dagegen die Spaltung schon bei kurzem Aufkochen.

0.1842 g Sbst.: 23 ccm N (17°, 738 mm).

$C_{20}H_{17}N_3$. Ber. N 14.04. Gef. N 14.06.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode:
Mol.-Gew. Ber. 299. Gef. 303.



aus β -Diphenyl-benzenylhydrazidin und Phosgen. Die Base wurde mit Phosgen in Benzollösung $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler unter Quecksilberschluß erhitzt, dann das Benzol zur Entfernung überschüssigen Phosgens etwas abdestilliert und das als weiße, krystallinische Masse ausgefallene Reaktionsprodukt abgesaugt. Nachdem letzterem das salzsaure Hydrazidin durch verdünnte Salzsäure entzogen war, blieb ein chlorfreies Pulver zurück, das aus Alkohol in seideglänzenden, weißen Nadeln krystallisierte. Schmp. 223–224°. Löslich in Chloroform, siedendem Benzol und Eisessig, schwer in Äther und Alkohol. Der Körper zeigte weder basische noch saure Eigenschaften.

0.3774 g Sbst.: 46.1 ccm N (21°, 736 mm).

$C_{20}H_{15}ON_3$. Ber. N 13.42. Gef. N 13.46.