

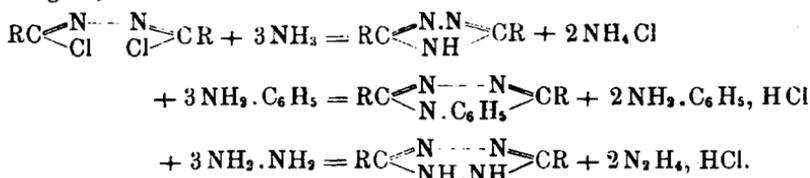
Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. Münzel, danke ich auch an dieser Stelle für seine eifrige und geschickte Hilfe bei dem nicht gerade angenehmen Arbeiten mit Oxalylchlorid.

Heidelberg, Chem. Institut der Universität, 26. März 1914.

169. R. Stollé und Fr. Helwerth: Über Umsetzungen des Benzal-benzhydrazidchlorids und des Dibenzhydrazidchlorids.

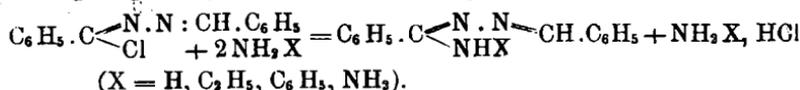
(Eingegangen am 27. März 1914.)

Dibenzhydrazidchlorid liefert bei der Umsetzung mit Basen, allerdings bei erhöhter Temperatur, ausschließlich ringförmige Verbindungen¹⁾:

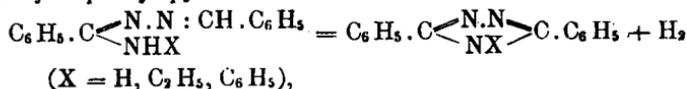


Pinner²⁾ hebt ausdrücklich hervor, daß alle Hydrazidine $\text{RC} \begin{array}{c} \text{N} \cdots \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array} \text{CR}$ sehr leicht beim Erhitzen für sich und durch Säuren unter Ammoniak-Abspaltung in die entsprechenden Triazole übergehen. Da Ammoniak in alkoholischer Lösung auf Dibenzhydrazidchlorid weder in der Kälte noch bei Siedehitze einwirkt, die Temperatur daher auf 180° (Bombenrohr) gesteigert wurde, war die Bildung von Dibenznylhydrazidin kaum zu erwarten.

Benzal-benzhydrazidchlorid³⁾ setzt sich schon bei niedriger Temperatur mit Basen um; allerdings tritt auch hier die Neigung zur Bildung ringförmiger Verbindungen zutage:



Neben Benzal-benzhydrazidin, Benzal-benznylhydrazon-äthylamid und Benzal-benznylhydrazonanilid wurden, besonders bei erhöhter Temperatur, Diphenyl-pyrrodiazol, *N*-Äthyl-diphenyl-pyrrodiazol und *N*-Phenyl-diphenyl-pyrrodiazol erhalten:

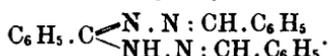


¹⁾ J. pr. [2] 73, 277, 288 [1906]; 74, 1, 13 [1906].

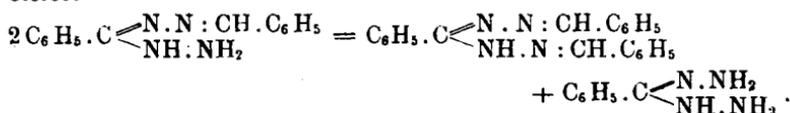
²⁾ A. 297, 255 [1897]. ³⁾ J. pr. [2] 85, 386 [1912].

auch wenn unter Ausschluß von Luft gearbeitet wurde. Wasserstoff-Entwicklung konnte nicht festgestellt werden. Es scheint also, daß Benzal-benzhydrazidchlorid reduziert wird, ohne daß es uns bisher gelang, ein Reduktionsprodukt zu fassen. Die diesbezüglichen Versuche werden fortgesetzt.

Benzal-benzenylhydrazidhydrazon liefert, in alkoholischer Aufschüttelung mit der berechneten Menge Benzaldehyd auf dem Wasserbad erwärmt, Dibenzal-benzenyl-hydrazon-hydrazid.

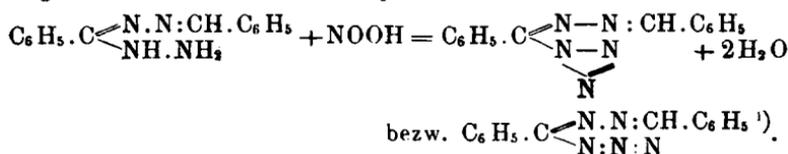


Dies entsteht andererseits als Chlorhydrat, wenn Benzal-benzenylhydrazon-hydrazid mit verdünnter Salzsäure längere Zeit in Berührung bleibt:

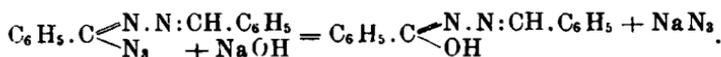


Das Filtrat liefert mit Benzaldehyd geschüttelt, wiederum salzsaures Dibenzal-benzenyl-hydrazon-hydrazid. Wir hoffen, das Hydrazon-hydrazid als solches oder als salzsaures Salz durch Einengen des Filtrats bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphorpentoxyd und Kali fassen zu können.

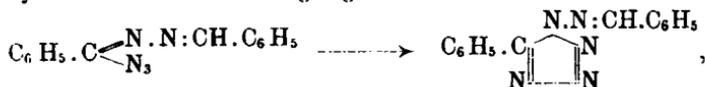
Benzal-benzenyl-hydrazon-hydrazid geht bei der Einwirkung salpetriger Säure in Benzal-benzhydrazid-azid über:



Die Azidogruppe wird durch alkoholische Natriumäthylat-Lösung in der Kälte abgespalten, wobei neben Natriumazid Benzal-benzhydrazid entsteht:



Durch Erhitzen in alkoholischer Lösung wird Benzal-benzhydrazid-azid schon innerhalb 10–20 Minuten in 1-[Benzyliden-amino]-5-phenyl-1.2.3.4-tetrazol umgelagert:



¹⁾ Vergl. B. 44, 3336 [1911].

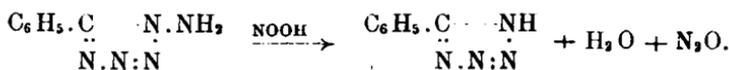
ebenso beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (was zur Abspaltung des Benzaldehyd-Restes vorgenommen worden war).

Daß bei der Einwirkung von Benzenyl-phenylimidchlorid auf Stickstoffnatrium¹⁾ unmittelbar Diphenyl-tetrazol erhalten wurde, ist wohl auf die freiwillige Erwärmung und das kurze Anwärmen zurückzuführen. Vielleicht läßt sich auch das von G. Schroeter als Zwischenprodukt angenommene Azid bei geeigneter Kühlung und Anwendung einer niedrig siedenden Krystallisationsflüssigkeit fassen.

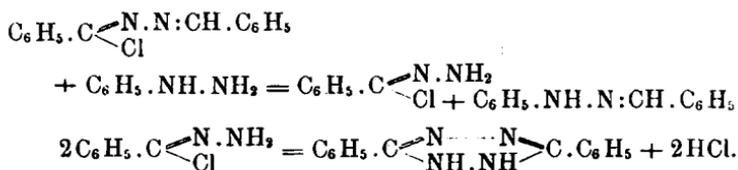
Benzal-benzhydrazidazid verpufft, wie auch [Benzyliden-amino]-phenyl-tetrazol, bei schnellem Erhitzen über den Schmelzpunkt nur schwach, was wohl gleicherweise auf die Umlagerung zurückzuführen ist.

A. Hantzsch und A. Vogt²⁾ haben gezeigt, daß eine wäßrige Lösung von Carbamid-imid-azid-Nitrat sich auch bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Amino-tetrazol umlagert, während bei 2-stündiger Destillation mit Wasser die Umlagerung eine vollständige ist.

1-[Benzyliden-amino]-5-phenyl-1.2.3.4-tetrazol spaltet Benzaldehyd nur langsam beim Kochen mit Salzsäure ab unter Bildung von 1-Amino-5-phenyl-1.2.3.4-tetrazol. Seine Konstitution konnte leicht durch Überführung in das bekannte 5-Phenyl-tetrazol festgelegt werden:



Die Umsetzung von Phenylhydrazin mit Benzal-benzhydrazidchlorid zu Benzal-benzenylhydrazon-phenylhydrazid ist uns bislang nicht gelungen. Auch beim Zusammenbringen bei gewöhnlicher Temperatur in Äther- oder Pyridinlösung konnten nur Benzyliden-phenylhydrazon und Diphenyl-tetrazin gefaßt werden. Phenylhydrazin entzieht anscheinend Benzaldehyd unter Zwischenbildung von Benzhydrazidchlorid, welches Kondensation unter HCl-Abspaltung zu Diphenyl-dihydotetrazin erleidet. Letzteres wird bekanntlich sehr leicht zum Tetrazin, hier vielleicht durch Phenylhydrazin, oxydiert:

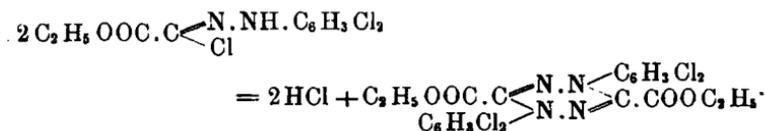


Auch bei der Einwirkung von Ammoniak und Äthylamin auf Benzal-benzhydrazidchlorid wurden mehr oder weniger große Mengen

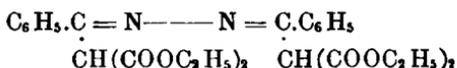
¹⁾ G. Schroeter, B. 42, 3360 [1909]. ²⁾ A. 314, 352 [1901].

von Diphenyl-tetrazin als Nebenprodukt gewonnen, wobei wohl ähnlich Abspaltung von Benzaldehyd anzunehmen ist.

Ein Isodihydotetrazin-Abkömmling, 1.4-Bis-dichlorphenyl-3.6-biscarbäthoxyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin, liegt wohl in dem von C. Bülow¹⁾ bei Einwirkung von Kaliumäthylat auf α -Chlorglyoxylsäureester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] erhaltenen Körper vom Schmp. 196° vor, dessen Molekularformel dann zu verdoppeln wäre:



Im Anschluß an die Versuche mit Benzal-benzhydrazidchlorid sei noch die Umsetzung von Dibenzhydrazidchlorid mit Natrium-malonsäureester erwähnt, wobei das Azin des Benzoyl-malonsäureesters,



erhalten wurde. Dies soll in Bezug auf die Ersetzbarkeit der reaktionsfähigen H-Atome durch Halogen und dessen Abspaltbarkeit untersucht werden. Weiter sind wir mit Versuchen zur Umsetzung von Benzal-benzhydrazidchlorid und Dibenzhydrazidchlorid mit Natriumazid beschäftigt.

Experimenteller Teil.

Benzal-benzhydrazidchlorid²⁾.

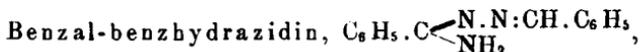
40 g Benzalazin in 500 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden in der Kälte in langsamem Strom im Verlauf eines Tages etwa mit der Chlormenge behandelt, die sich aus 11.5 g KMnO_4 bei langsamem Zutropfen von 70 ccm Salzsäure (D. 1.17) entwickelten. Nach und nach tritt Abscheidung von salzsaurem Benzalazin ein³⁾. Die abgeseugte Lösung wurde im Vakuum eingedunstet; das rückständige, rötlich gefärbte Öl erstarrte nach einiger Zeit zu einem Krystallkuchen von reinem Benzal-benzhydrazidchlorid (Schmp. 57°). Das Chlorid ist recht beständig und verwandelt sich erst bei monatelangem Stehen an

¹⁾ B. 45, 3738 [1912].

²⁾ J. pr. [2] 85, 386 [1912]. Th. Curtius und Quedenfeld (J. pr. [2] 58, 392 [1898]) haben bei Einwirkung von Chlor auf eine Chloroformlösung von Benzalazin ein rötlich gefärbtes, bald erstarrendes Öl erhalten, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 57° krystallisierte. Dieselben sind nicht analysiert und weiter untersucht worden, stellten aber wohl Benzal-benzhydrazidchlorid dar.

³⁾ J. pr. [2] 58, 391 [1898].

der Luft zum Teil in Benzal-benzhydrazid. Bei 5-stündigem Kochen von Benzal-benzhydrazidchlorid in Benzollösung trat keine Veränderung desselben, also nicht etwa Umlagerung in Dibenzhydrazidchlorid und Benzalazin, ein.



wurde beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine siedende, alkoholische Lösung von Benzal-benzhydrazidchlorid, wobei Rotfärbung und Abscheidung von Chlorammonium eintrat, erhalten. Der beim Eindunsten verbleibende Rückstand wurde mit Sodalösung und Äther behandelt. Die ätherische Schicht wurde getrocknet, nach und nach eingeeengt, von dem sich zuerst abscheidenden Diphenyl-tetrazin jeweils getrennt, dann vollständig zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird von kleinen Mengen noch vorhandenen Tetrazins durch Krystallisation aus Alkohol befreit. Kleine, gelbe Nadeln vom Schmp. 134°.

0.1982 g Subst.: 32.6 ccm N (17°, 762 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3$. Ber. N 18.83. Gef. N 19.04.

Leicht löslich in Äther und Alkohol; löst sich in Wasser erst auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren und wird durch Soda und Alkalien wieder ausgefällt.

Bei einem Versuch, bei dem der Äther-Rückstand längere Zeit aufbewahrt, dann mit Tierkohle in alkoholischer Lösung mehrere Stunden gekocht worden war, wurde fast ausschließlich Diphenylpyrroldiazol erhalten.

Chlorhydrat des Benzal-benzoyl-hydrazon-äthylamids
(α -Äthylamino- α -benzyliden hydrazou- α -phenylmethan).

18 g Benzal-benzhydrazidchlorid wurden in einem Bombenrohr mit Benzol überschichtet, unter guter Kühlung mit 10 g Äthylamin versetzt und eingeschmolzen. Das Gemisch wurde in einer Kältemischung, dann bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Das wieder gekühlte Rohr zeigte beim Öffnen keinerlei Druck. Der Inhalt wurde mit Äther und Wasser in den Scheidetrichter gespült, die ätherische Schicht mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Beim Einengen der filtrierten Lösung schied sich nach und nach lange, farblose Nadeln vom Schmp. 159° (insgesamt 4 g) aus. Bei vollständigem Eindunsten im Vakuum blieb ein Öl zurück, welches auch bei längerem Stehen in der Kältemischung nicht erstarrte. Es wurde in Äther gelöst und durch Einleiten trocknen Chlorwasserstoffes in das Chlorhydrat übergeführt, dieses durch Krystallisation aus heißer, etwa 2-n. Salzsäure in farblosen Nadeln vom Schmp. 106° erhalten.

0.1966 g Subst.: 24 ccm N (16°, 740 mm)

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3, \text{HCl}$. Ber. N 14.60. Gef. N 13.85.

Das Chlorhydrat ist ziemlich schwer mit saurer Reaktion in heißem Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Äther löslich. Die wäßrige Lösung gibt auf Zusatz von Sodalösung eine milchige Trübung und Abscheidung kleiner Tröpfchen, die auch nach mehrtägigem Stehen nicht erstarrten.

Die aus der ätherischen Lösung ausgeschieden Nadeln vom Schmp. 159° erwiesen sich als *N*-Äthyl-diphenyl-pyrroldiazol.

0.2065 g Sbst.: 30.8 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{16}H_{15}N_3$. Ber. N 16.88. Gef. N 16.95.

Leicht in Alkohol und verdünnten Mineralsäuren, kaum in Äther, nicht in Wasser löslich; wird aus salzsaurer Lösung durch Alkalien wieder ausgefällt. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung keinen Niederschlag.

N-Äthyl-diphenyl-pyrroldiazol wurde gleicherweise beim Erhitzen von Dibenzhydrazidchlorid mit Äthylamin in benzolischer Lösung auf 100° erhalten. Als Nebenprodukt bei Einwirkung von Äthylamin auf Benzal-benzhydrazidchlorid wurde wenig Diphenyl-tetrazin festgestellt.

Benzal-benzenyl-hydrazon-anilid (α -Anilido- α -benzyliden-hydrazon- α -phenyl-methan).

Benzal-benzhydrazidchlorid und überschüssiges Anilin wurden in ätherischer Lösung unter Kühlung längere Zeit stehen gelassen. Der gebildete Krystallbrei wurde in verdünnte Salzsäure gegossen, von Äther befreit, abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen, dann aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei kleine Mengen Triphenyl-triazol ungelöst blieben. Gelbes Krystallpulver vom Schmp. 126°.

0.2138 g Sbst.: 26.9 ccm (19°, 755 mm).

$C_{20}H_{17}N_3$. Ber. N 14.05. Gef. N 14.27.

Löst sich leicht in Äther und heißem, weniger in kaltem Alkohol, nicht in Wasser. Das aus alkoholischer Lösung durch Wasserzusatzen in fein verteilter Form ausgefällte Anilid löst sich auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren und wird mit Alkalien wieder ausgefällt. Beim Kochen von Benzal-benzhydrazidchlorid mit überschüssigem Anilin in benzolischer Lösung, auch im Kohlensäurestrom, konnte nur Triphenyl-triazol nachgewiesen werden, während bei niedriger Temperatur (etwa 50°) unter den gleichen Bedingungen auch Benzal-benzenyl-hydrazon-anilid festgestellt wurde.

Benzal-benzenyl-hydrazon-hydrazid (α -Hydrazido- α -benzyliden-hydrazon- α -phenyl-methan).

Benzal-benzhydrazidchlorid (1 Mol.) in ätherischer Lösung wurde mit überschüssigem Hydrazinhydrat (3 Mol.) versetzt und häufig umgeschüttelt.

Die bald eintretende Abscheidung eines graugelben Niederschlages war nach mehrtägigem Stehen beendet. Sie wurde abgesaugt, mit Wasser und Äther gewaschen und aus viel Alkohol oder Essigester umkrystallisiert. Silberglänzende Krystallblättchen, die beim Absaugen verfilzten. Sie schmelzen je nach der Schnelligkeit des Erhitzens unter Gasentwicklung zwischen 175° und 185° etwa zu einer sich nach und nach rot färbenden Flüssigkeit.

0.1966 g Sbst.: 40.7 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{14}H_{14}N_4$. Ber. N 23.53. Gef. N 23.75.

Schwer in Alkohol und Essigester, kaum in Äther löslich. Eine Probe, mit Wasser gekocht und filtriert, trübte sich beim Erkalten kaum, reduzierte aber ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Die alkoholische Lösung reduzierte alkoholische Silbernitrat-Lösung langsam in der Kälte, schnell beim Erhitzen oder auf Zusatz von etwas Ammoniak.

Dibenzal-benzenyl-hydrason-hydrasid (α -Benzal-hydrazino- α -benzalhydrason- α -phenyl-methan).

Benzal-benzenylhydrason-hydrasid (1 Mol.) wurde in alkoholischer Aufschlammung mit Benzaldehyd (1 Mol.) solange gekocht, bis Lösung eingetreten war. Der beim Eindunsten verbleibende ölige Rückstand erstarrte leicht beim Kratzen mit einem Glasstab und wurde aus Alkohol oder Petroläther umkrystallisiert. Schwach graugelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 113°.

0.2014 g Sbst.: 29.8 ccm N (15°, 762 mm).

$C_{21}H_{18}N_4$. Ber. N 17.17. Gef. N 17.29.

Leicht in Alkohol und Äther, schwerer in Petroläther, nicht in Wasser löslich. Die beim Versetzen einer alkoholischen Lösung mit Wasser entstehende Trübung verschwindet auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure. Die alkoholische Lösung zeigt, mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung versetzt, auch beim Erwärmen keine Veränderung, gibt aber auf Zusatz von etwas Ammoniak einen gelben Niederschlag, offenbar einer Silberverbindung, die in heißem Alkohol löslich ist.

Eine Probe des Dibenzal-benzenyl-hydrason-hydrasids zeigt auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure deutliche Rotfärbung. Das Chlorhydrat entstand, wenn die alkoholische Lösung der Dibenzylidenverbindung mit Salzsäure ausgefällt wurde, und stellte, aus Alkohol oder Essigester umkrystallisiert, kanariengelb gefärbte Krystalle dar; dieselben schmolzen unscharf bei etwa 145°.

0.2030 g Sbst.: 26.2 ccm N (18°, 765 mm). -

$C_{21}H_{18}N_4, HCl$. Ber. N 15.4. Gef. N 14.92.

Leicht in Alkohol, nicht in Äther und Wasser löslich.

Das Chlorhydrat des Dibenzal-benzenyl-hydrazon-hydrazids entstand andererseits bei der Einwirkung von Salzsäure auf Benzal-benzenyl-hydrazon-hydrazid in der Kälte; während dieses zunächst auf der Flüssigkeit schwamm, setzte sich im Laufe von 1—2 Tagen das Chlorhydrat auf dem Boden ab. Das Filtrat enthielt nun Benzenyl-hydrazon-hydrazid, das beim Schütteln mit Benzaldehyd ebenfalls salzsaures Dibenzal-benzenyl-hydrazon-hydrazid lieferte; es schmolz, aus Alkohol umkrystallisiert, bei etwa 143° (ebenda lag der Mischschmelzpunkt).

Benzal-benzhydrazid-azid.

10 g Benzal-benzenyl-hydrazon-hydrazid wurden mit Alkohol befeuchtet und nach Zusatz von Äther und einer wäßrigen Lösung von 4.5 g Natriumnitrit unter heftigem Rühren mit soviel verdünnter Salzsäure versetzt, bis alles Hydrazid in Lösung gegangen war. Die intensiv rot gefärbte, ätherische Schicht wurde getrocknet und eingedunstet. Die hinterbleibenden, schwach rot gefärbten Krystalle wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Äther oder schwach erwärmtem Alkohol gereinigt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 72°. Ausbeute 7 g.

0.2045 g Subst.: 51.8 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{14}H_{11}N_5$. Ber. N 28.11. Gef. N 28.56.

Löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Äther, nicht in Wasser; verpufft, rasch über den Schmelzpunkt erhitzt, schwach.

0.5 g des Azids wurden mit einer Natriumäthylat-Lösung (1 g Natrium in 30 ccm Alkohol) mehrere Tage stehen gelassen, wobei größtenteils Lösung eintrat und die gelbe Farbe verschwand. Nach Abdampfen des Alkohols wurde mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die Ausscheidung wurde abgesaugt, mit Wasser und Äther gewaschen und als fast reines Benzal-benzhydrazid (0.2 g vom Schmp. 202°) festgestellt. Das wäßrige Filtrat wurde gekocht; das Destillat zeigte mit Eisenchlorid die charakteristische Blutrotfärbung der Stickstoffwasserstoffsäure und gab andererseits, mit Silbernitrat versetzt, reichliche Mengen von Stickstoffsilber. Da auch schon beim Kochen mit verdünnten Säuren Umlagerung in das Tetrazolderivat eintrat, führten Versuche zur Darstellung des Benzhydrazidoazids nur zum 1-Amino-5-phenyl-tetrazol.

1-[Benzyliden-amino]-5-phenyl-1.2.3.4-tetrazol.

Benzal-benzhydrazid-azid wurde in alkoholischer Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Je nach der Konzentration schie-

den sich sofort beim Erkalten oder nach dem Einengen farblose Nadeln vom Schmp. 105° ab.

0.2002 g Sbst.: 50.1 ccm N (17° , 755 mm).

$C_{14}H_{11}N_5$. Ber. N 28.11. Gef. N 28.25.

Ziemlich leicht, auch in der Kälte, in Äther und Alkohol, kaum in heißem Wasser löslich. Aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, geht es auf Zusatz von Salzsäure in der Hitze in Lösung. Rasch über den Schmelzpunkt erhitzt, verpufft es schwach.

1-Amino-5-phenyl-1.2.3.4-tetrazol.

3 g der Benzylidenverbindung wurden mit Salzsäure im Wasserdampfstrom solange erhitzt, bis im Destillat kein Benzaldehyd mehr nachweisbar war; dieser wurde jeweils in Hydrazinsulfat-Lösung aufgefangen und als Benzalazin in annähernd der berechneten Menge gewonnen. Die salzsaure Lösung des Aminotetrazols wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mit heißem Wasser ausgezogen. Beim Erkalten krystallisierten 1.2 g reines Aminotetrazol vom Schmp. 155° aus (berechnet 1.9 g).

0.2018 g Sbst.: 77.9 ccm N (16° , 738 mm).

$C_7H_7N_5$. Ber. N 43.5. Gef. N 43.7.

Kaum in Äther, leicht in Alkohol, in Wasser leicht in der Hitze, kaum in der Kälte löslich. Zusatz von Säuren erhöht die Löslichkeit in kaltem Wasser nicht.

1-Amino-5-phenyl-tetrazol wurde durch Behandeln mit N_2O_5 (aus $NaNO_3$ und verdünnter Essigsäure) in heißer, wäßriger Lösung glatt in 5-Phenyl-tetrazol übergeführt, das sich beim Erkalten in langen Nadeln vom Schmp. 213° abschied. Sie gaben mit Silbernitrat-Lösung einen erst in heißer Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzal-benzhydrazidchlorid.

Ersatz des Chloratoms durch den Phenylhydrazin-Rest gelang auch beim Zusammenbringen des Hydrazidchlorids mit Phenylhydrazin in ätherischer Lösung selbst in der Kälte nicht. Es konnte nur Benzal-phenylhydrazon und Diphenyl-tetrazin herausgearbeitet werden. Die Bildung des letzteren rührt wohl von dem als Zwischenprodukt entstehenden Benzhydrazidchlorid her, das sich unter Salzsäure-Abspaltung zu dem leicht oxydierbaren Dihydro-tetrazin kondensiert. Ließen wir Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel auf Benzal-benzhydrazidchlorid einwirken, so trat unter starker Erwärmung lebhaft Stickstoff-Entwicklung ein, so daß auch hier Benzal-benzhydra-

zidchlorid, und in stärkerem Maße wie bei der Umsetzung mit Ammoniak, Äthylamin und Anilin, oxydierend zu wirken scheint. Auch in diesem Fall konnten zunächst nur Benzal-phenylhydrazon und Diphenyl-tetrazin herausgearbeitet werden.

Azin des Benzoyl-malonsäureesters.

10 g Dibenzhydrazidchlorid (1 Mol.) wurden in 500 ccm Äther mit der aus 3.2 g Natrium (4 Atome) und 35 g Malonester (6 Mol.) bereiteten Menge Natriummalonester am Rückflußkühler etwa 20 Stunden erwärmt. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt, die ätherische Schicht gewaschen und getrocknet, dann im Vakuum bei 100° eingedunstet. Das rückständige Öl erstarrte beim Erkalten und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe, prismatische Krystalle vom Schmp. 103°. Ausbeute 14 g.

0.2048 g Sbst.: 10.5 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{23}H_{23}O_8N_2$. Ber. N 5.34. Gef. N 5.78.

Ziemlich in Äther und kaltem, leichter in heißem Alkohol, nicht in Wasser löslich.

Heidelberg, Chem. Institut der Univers., 25. März 1914.

170. F. W. Semmler und W. Jakubowicz: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Trennung und Eigenschaften der im ostindischen Copaivabalsam-Öl vorkommenden Sesquiterpene (Gurjunene); Derivate dieser Sesquiterpene).

(Eingegangen am 28. März 1914.)

A. Bisherige Untersuchungen

Über den Gurjunbalsam und über das aus diesem Balsam gewonnene Öl liegen in der Literatur verschiedene Angaben vor. Unter den ausführlichsten Arbeiten sind besonders zu erwähnen: Deussen und Philipp¹⁾, Deussen²⁾, ferner Philipp³⁾, in letzterer Dissertation finden wir auch ausführliche Angaben über den Ursprung des Gurjunbalsams, der hauptsächlich in Ostindien von verschiedenen Dipterocarpus-Arten gewonnen wird, daher auch der Name »ostindisches Copaivabalsamöl«⁴⁾. Auch in den Berichten der Firma

¹⁾ A. 369, 56 [1909]. ²⁾ A. 374, 108 [1910].

³⁾ Inaug.-Diss., Leipzig 1910.

⁴⁾ Vergl. Ar. 241, 372 ff. [1903], ferner Tschirch: »Die Harze und die Harzbehälter, 2. Aufl., 489 ff. [1906].