

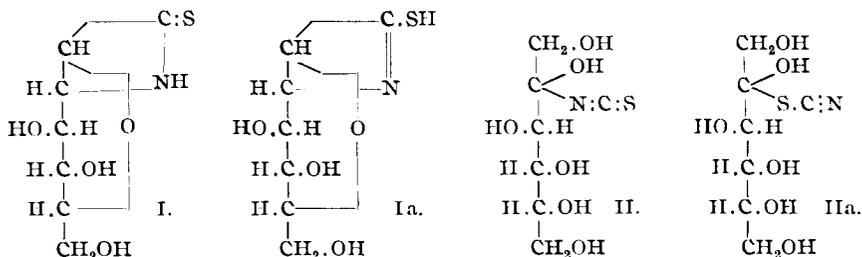
Während das schwere Wasser unter den angegebenen Bedingungen keine Unterkühlungserscheinungen zeigt, besteht die Möglichkeit, daß das gewöhnliche Wasser nicht bei 0° erstarrt. Der Grund hierfür liegt in der oben angegebenen Tatsache, daß das Schlauchstück nicht vollständig mit Wasser gefüllt ist. Sollte trotz allem kein Gefrieren eintreten, so tut man gut, das gewöhnliche Wasser durch Zugabe von fester Kohlensäure bis etwa —5° zu unterkühlen. Bei dieser Temperatur wird die Eisbildung ausgelöst, und man kann den Anstieg des Thermometers bis zum Nullpunkt beobachten. Bei zu starker Unterkühlung besteht die Gefahr, daß durch plötzliches Erstarrten der gesamten Wassermenge die Gefäßwände platzen.

94. Géza Zemplén, Árpád Gerecs und Elisabeth Illés: Verhalten der Fructose gegen Rhodanwasserstoffsäure.

[Aus d. Organ.-chem. Institut der Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 11. Februar 1938.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß bei der Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf Glucose μ -Thiol-glucoxazolin entsteht, dem wir die Formel I oder Ia zuschrieben.



Das Patent der Kali-Chemie A.-G., Berlin²⁾, das uns zu obigen Untersuchungen veranlaßte, beschreibt ebenfalls eine Verbindung aus Fructose und Rhodanwasserstoffsäure. Gegenstand folgender Untersuchungen war die Darstellung und nähere Charakterisierung dieses Fructose-Abkömmlings.

Die Darstellung der Fructose-Verbindung geschieht nach der Patentbeschreibung, indem man konzentrierte Lösungen von Fructose bzw. Rhodankalium mit der entsprechenden Menge konz. Salzsäure versetzt und von dem nach einigen Tagen sich ausscheidenden Chlorkalium und gelblichen Nebenprodukten filtriert; das gewünschte Produkt vom Schmp. 213° scheidet sich aus dem Filtrat nach längerem Stehenlassen ab. Die Ausbeute aus 64 g Fructose soll 21 g betragen.

Wir arbeiteten zunächst genau nach dieser Vorschrift, konnten aber aus 64 g Fructose nur 1 g Substanz vom Schmp. 216° isolieren, die einstweilen als Fructose-Rhodanverbindung I bezeichnet werden soll. Die Untersuchung zeigte, daß sie sich zum μ -Thiol-glucoxazolin vollkommen ver-

¹⁾ G. Zemplén, Á. Gerecs u. M. Rados, B. **69**, 748 [1936].

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 590580 (C. **1934** I, 2160).

schieden verhält. Sie reduziert Fehlingsche Lösung weder direkt noch nach der Hydrolyse mit Säuren. Sie ist gegen Säuren sehr empfindlich, ihre Lösung färbt sich schon nach kurzem Erwärmen mit 10-proz. Salzsäure stark dunkel.

Das Drehungsvermögen in $n/_{10}$ -Natronlauge ändert sich stöchiometrisch mit der Menge der Natronlauge. Beim Ansäuern mit Essigsäure tritt die ursprüngliche Drehung wieder auf, ein Zeichen, daß mit Natronlauge einfach Salzbildung ohne grundlegende Konstitutionsänderung eintritt.

Bei der Destillation mit Alkalilauge geht kein Ammoniak über, sondern erst nach vorangegangener Zerstörung nach Kjeldahl. Da μ -Thiol-glucozazolin bei der alkalischen Destillation seinen Stickstoff teilweise in Form von Ammoniak abgibt, Rhodankalium aber nicht, so spricht dieses Verhalten dafür, daß die Substanz eine unveränderte Rhodangruppe enthält.

Der Schwefel kann durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd nicht glatt entfernt werden, nur ungefähr die Hälfte erscheint als Schwefelsäure. Dagegen läßt sich der Schwefel in alkalischer Lösung mit Hypojodit quantitativ zu Schwefelsäure oxydieren. Durch diese Reaktion kann nachgewiesen werden, daß die Verbindung 6 Atome Jod oder 3 Atome Sauerstoff verbraucht. Unter denselben Bedingungen entspricht der Jodverbrauch des μ -Thiol-glucozazolins 8 Atomen Jod.

Auch der ebengenannte Jodverbrauch beweist, daß die Substanz eine unveränderte Rhodangruppe enthält, denn einfache Rhodansalze benötigen bei der jodometrischen Titration in Gegenwart von Natriumbicarbonat nach A. Thiel³⁾ ebenfalls 6 Atome Jod, was aus folgender Gleichung ersichtlich ist:



Führt man die Bestimmung der Rhodanide in Gegenwart von Alkalien aus, so tritt Reaktion nach folgender Gleichung ein⁴⁾:



In beiden Fällen verbraucht die Rhodangruppe 6 Atome Jod.

Als Mittelwert mehrerer Analysen enthält die Substanz 5.92% Stickstoff. Wenn die Fructose mit Rhodanwasserstoffsäure unter Wasseraustritt reagiert, wäre der theoretische Stickstoffgehalt der Substanz 6.33%, falls eine Addition ohne Wasseraustritt erfolgt: 5.86%. Der gefundene Schwefelgehalt ist 13.38%. Berechnet für die Additionsverbindung: 13.42%, für eine Verbindung entstanden unter Wasseraustritt: 14.50%.

Demnach sprechen sämtliche Eigenschaften der Substanz für eine Additionsverbindung der Fructose mit Rhodanwasserstoffsäure, die wir uns nach den Formeln II und IIa aufgebaut denken.

Die stöchiometrische Änderung des Drehungsvermögens mit der Natronlauge kann nach diesen Symbolen durch die Salzbildung des geminal sitzenden Hydroxyls erklärt werden.

Da die Nacharbeitung der Patentbeschreibung sehr schlechte Ausbeuten ergab, so bemühten wir uns, die Darstellung durch Änderung der Versuchsbedingungen zu verbessern. Durch Verringerung der Wassermenge des Reaktionsgemisches gelang es uns, aus 64 g Fructose 14 g Substanz zu gewinnen. Die nähere Untersuchung zeigte, daß es sich um ein von obiger

³⁾ B. 35, 2766 [1902].

⁴⁾ E. Rupp, Archiv Pharmaz. 243, 460 [1905].

Additionsverbindung durchaus verschiedenes Präparat handelt. Wir nennen es einstweilen Fructose-Rhodaanverbindung II. Sein Schmelzpunkt ist 189°.

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung weder direkt noch nach Säurehydrolyse. Ihr Drehungsvermögen in n_{10} -Natronlauge ändert sich stöchiometrisch mit der Alkalimenge. Der Stickstoffgehalt als Mittelwert mehrerer Bestimmungen ist 6.28%; für eine Verbindung, entstanden aus Fructose und Rhodanwasserstoffsäure unter Wasseraustritt, berechnet: 6.33%.

Der Schwefel kann in alkalischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd oder in saurer Lösung mit Brom quantitativ zu Schwefelsäure oxydiert werden, jedoch erhält man bei der Oxydation mit Hypojodit die beste Übereinstimmung der Analyseergebnisse. Schwefelgehalt der Substanz: 14.64%, berechnet für die Verbindung unter Wasseraustritt: 14.50%.

Der Jodverbrauch in alkalischer Lösung entspricht 8 Atomen Jod oder 4 Atomen Sauerstoff, ein Zeichen, daß die Verbindung ihr Schwefelatom gegen Sauerstoff austauscht. Die sauerstoffhaltige Verbindung konnte jedoch nicht krystallisiert gewonnen werden.

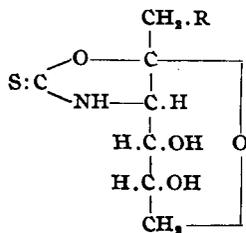
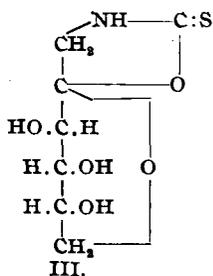
Bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat entsteht Phenylglucosazon. Eine krystallisierte Acetylverbindung ist nach den üblichen Methoden (Essigsäureanhydrid + Pyridin) nicht erhältlich.

Bei der Benzylierung der Substanz in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid entsteht eine krystallisierte Tribenzoylverbindung, eine große Menge des Präparates bleibt jedoch beim Umkrystallisieren als Öl in den Mutterlauge. Die reine Tribenzoylverbindung schmilzt bei 173°. Durch ihre Verseifung in Chloroformlösung mit Natriummethylat konnte die reine Fructose-Rhodaanverbindung II gewonnen werden.

Da bei der Benzylierung neben der krystallisierten Tribenzoylverbindung verhältnismäßig viel Öl entsteht (aus 11 g ursprünglicher Substanz 16.7 g Rohprodukt, daraus 6.6 g Krystalle), so lag die Vermutung nahe, daß die Substanz vom Schmp. 189° nicht einheitlich ist. Weder direkte Umkrystallisierungen aus Wasser noch kombinierte Krystallisationen aus Wasser + Alkohol führten zur Zerlegung. Die Umlösungen aus Wasser beweisen aber, daß die Primärschubstanz vom Schmp. 189° das Additionsprodukt vom Schmp. 215° ebenfalls enthält, also ein Gemisch ist.

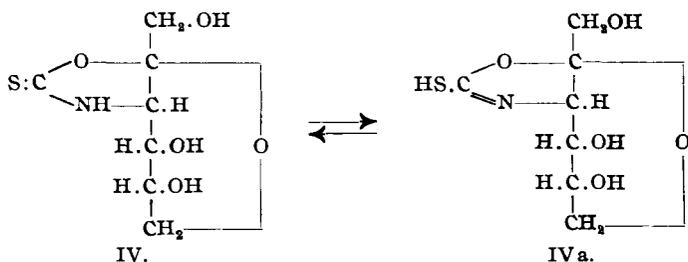
5 g der Substanz vom Schmp. 189° wurden viermal hintereinander aus Wasser von 80° umgelöst. Zuletzt verblieben 0.25 g vom Schmp. 215°, und diese Substanz erwies sich bei der näheren Untersuchung als identisch mit dem oben beschriebenen Additionsprodukt, Fructose-Rhodaanverbindung I.

Demnach ist die Fructose-Rhodaanverbindung II in der Hauptsache das Analogon des μ -Thiolglucosazolin, demnach soll sie μ -Thiolfructoxazolin genannt werden. Für die Konstitution der Substanz kommen Formeln III und IV in Betracht:



IV. R = OH. V. R = Tr.

Um zwischen den beiden Möglichkeiten zu entscheiden, wurde die Substanz trityliert. Fructose nimmt dabei nur einen Tritylrest auf⁵⁾. Da μ -Thiol-fructoxazolin eine Tritylgruppe unter Bildung der Verbindung V aufnehmen kann, so folgt daraus, daß der Substanz Formel IV zukommt, wobei selbstverständlich die tautomere Formel IVa nicht ausgeschlossen ist.



In der Tribenzoylverbindung sind die drei unbesetzten Hydroxylgruppen benzyliert.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Fructose-Rhodaanverbindung I. Additionsverbindung von Fructose mit Rhodanwasserstoffsäure (II, IIa).

64 g Fructose und 40 g Kaliumrhodanat werden in 40 ccm Wasser gelöst, dann in kleinen Portionen unter Eiskühlung 36 ccm Salzsäure (d 1.19) zugesetzt. Nach drei Tagen wird das Ausgeschiedene abgesaugt und die Mutterlauge bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach 8 Tagen wird der inzwischen erfolgte Niederschlag abgesaugt und aus 60 ccm warmem 80-proz. Alkohol umkrystallisiert: Farblose Nadelchen, die bei 218° schmelzen und in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol kaum löslich sind.

$$[\alpha]_D^{20} = -0.21^\circ \times 10/0.0472 = -44.49^\circ \text{ in Wasser.}$$

$$0.2039, 0.2000 \text{ g Sbst.: } 8.64, 8.43 \text{ ccm } n_{10}\text{-Salzsäure (Kjeldahl).}$$

$$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6\text{NS (239.19). Ber. N 5.86. Gef. N 5.94, 5.90.}$$

I) 0.0468 g, gelöst in 75 ccm n_{10} -NaOH + 50 ccm n_{10} -Jod. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen wird mit 10-proz. Schwefelsäure angesäuert und mit n_{10} -Thiosulfat titriert. Jodverbrauch 12.81 ccm n_{10} -Jod = 6.05 Atome Jod. II) 0.0506 g: 14.02 ccm n_{10} -Jod = 6.13 Atome Jod.

Drehungsvermögen in alkalischer Lösung: I) 0.1002 g gelöst in 10 ccm n_{10} -NaOH.

$$[\alpha]_D^{20} = -0.7^\circ \times 10/0.1002 = -76.85^\circ.$$

Wird die Lösung gegen Phenolphthalein mit Essigsäure neutralisiert, so ist

$$[\alpha]_D^{20} = -0.48^\circ \times 10/0.1002 = -47.90^\circ.$$

II) 0.0490 g gelöst in 1 ccm n_{10} -NaOH + 9 ccm Wasser:

$$[\alpha]_D^{20} = -0.29^\circ \times 10/0.0490 = -59.18^\circ.$$

III) 0.0982 g gelöst in 3 ccm n_{10} -NaOH + 7 ccm Wasser:

$$[\alpha]_D^{20} = -0.63^\circ \times 10/0.0982 = -64.15^\circ.$$

Bei der Neutralisation mit Essigsäure:

$$[\alpha]_D^{20} = -0.44^\circ \times 10/0.0982 = -44.81^\circ.$$

⁵⁾ Helferich und Bredereck, A. 465, 180 [1928].

Fructose-Rhodaanverbindung II.
 μ -Thiol-fructoxazolin (Symbol IV, IVa).

Nach vielen Vorversuchen, wobei das Verhältnis Fructose + Kaliumrhodanat, die Wassermenge, die Salzsäuremenge und die Temperatur variiert wurden, erfolgte die Darstellung wie folgt:

540 g Fructose und 300 g Kaliumrhodanat werden in 120 ccm Wasser auf dem Wasserbade gelöst, auf 20° abgekühlt und in kleinen Portionen mit 300 ccm Salzsäure (d 1.19) versetzt; Temperatur zwischen 30° und 40°. Nach 3 Tagen wird von den Ausscheidungen abgesaugt und die Mutterlauge bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach 2 Wochen werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und aus der gleichen Gewichtsmenge Wasser von 80° umgelöst. Erhalten 118 g vom Schmp. 188° unt. Zers. Leicht löslich in warmem Wasser, schwer in Alkohol.

$$[\alpha]_D^{20} = -1.0^\circ \times 10/0.1964 = -50.92^\circ \text{ in Wasser.}$$

0.1988, 0.2014 g Sbst.: 8.85, 9.09 ccm n_{10} -HCl (Kjeldahl).

$C_7H_{11}O_6NS$ (221.17). Ber. N 6.33. Gef. N 6.24, 6.22.

Alkalische Destillation: Die Substanz wurde mit 200 ccm Wasser und 20 ccm 33-proz. Natronlauge 1.5 Stdn. destilliert und das Destillat in n_{10} -HCl aufgefangen.

I) 0.2014 g: 5.84 ccm n_{10} -HCl = 4.07% N. II) 0.1995 g: 5.80 ccm n_{10} -HCl = 4.07% N.

Schwefelbestimmungen: I) 0.1016 g gelöst in 20 ccm n_{10} -NaOH. Nach Zusatz von 0.5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd wurde nach 1-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur mit n_{10} -H₂SO₄ gegen Methylorange zurücktitriert. Verbrauch an n_{10} -NaOH: 9.36 ccm.

$C_7H_{11}O_6NS$ (221.17). Ber. S 14.50. Gef. S 14.77.

II) 0.0976 g wurden in 75 ccm n_{10} -NaOH gelöst, 50 ccm n_{10} -Jod zugesetzt, nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur mit Salzsäure angesäuert und die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbarium gravimetrisch bestimmt. Erhalten 0.1038 g BaSO₄.

Ber. S 14.50. Gef. S 14.61.

Der Jodverbrauch entspricht nach dieser Bestimmung 7.87 Atomen Jod.

Optische Bestimmungen in Gegenwart von Natronlauge: 1) 0.1972 g gelöst in 10 ccm n_{10} -NaOH.

$$[\alpha]_D^{20} = -1.52^\circ \times 10/0.1972 = -77.08^\circ.$$

Nach der Neutralisierung mit Essigsäure gegen Phenolphthalein ist $[\alpha]_D^{20} = -50.20^\circ$.

2) 0.1962 g gelöst in 4.5 ccm n_{10} -NaOH + 5.5 ccm Wasser.

$$[\alpha]_D^{20} = -1.27^\circ \times 10/0.1962 = -64.7^\circ. \text{ Ber. } [\alpha]_D^{20} = -64.0^\circ.$$

3) 0.1966 g gelöst in 2.3 ccm n_{10} -Natronlauge + 7.7 ccm Wasser.

$$[\alpha]_D^{20} = -1.15^\circ \times 10/0.1966 = -58.49^\circ. \text{ Ber. } [\alpha]_D^{20} = -57.59^\circ.$$

Osazonprobe: 1.5 g Substanz, 2.25 g salzsaures Phenylhydrazin und 4.5 g kryst. Natriumacetat werden in 22.5 ccm Wasser $1\frac{1}{4}$ Stdn. im siedenden Wasserbade erwärmt. Neben Schwefelwasserstoffbildung beginnt schon nach 20 Min. die Abscheidung des Glucosephenylosazons. Es wird abgesaugt und aus 160 ccm 50-proz. heißem Alkohol umgelöst. Erhalten 0.75 g. Schmp. 207° unt. Zers.

Stickstoffbestimmung: 0.1240 g Sbst.: 17.40 ccm N (22°, 750.5 mm). 0.1202 g Sbst.: 17.0 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{16}H_{22}O_4N_4$ (358.31). Ber. N 15.64. Gef. N 15.66, 15.71.

μ -Thiol-fructoxazolin-tribenzoyl-Verbindung.

11 g Fructose-Rhodaanverbindung II werden in 300 ccm 2-n. NaOH unter Eiskühlung gelöst und in kleinen Portionen 46 ccm Benzoylchlorid unter

Schütteln und Kühlen zugesetzt. Dauer $\frac{3}{4}$ Stdn. Das krystallinische Rohprodukt wird abgesaugt, mit 50 ccm *n*-Natronlauge unter Eiskühlung durchgearbeitet, wieder abgesaugt und bei Zimmertemperatur getrocknet. Erhalten 16.7 g. Die Substanz wird in 33 ccm Aceton gelöst, mit 100 ccm warmem Methylalkohol versetzt, woraus 6.6 g lange, farblose Nadeln auskrystallisieren. Sie werden nochmals aus 20 ccm Aceton + 60 ccm Methylalkohol umgelöst. Ausb. 5.8 g Reinprodukt vom Schmp. 173°, schwer löslich in kaltem Chloroform, ziemlich leicht in warmem; ziemlich löslich in warmem Alkohol und in Benzol.

$$[\alpha]_D^{20} = -0.91^\circ \times 10/0.1958 = -46.48^\circ \text{ in Chloroform.}$$

0.3804, 0.3866 g Sbst.: 7.45, 7.55 ccm n_{10} -HCl (Kjeldahl).

$C_{28}H_{28}O_8NS$ (533.39). Ber. N 2.63. Gef. N 2.74, 2.73.

Benzoylbestimmungen: Die Substanz wird mit 5 ccm Alkohol und 5 ccm n_{10} -NaOH $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht, dann unter vermindertem Druck stark eingeeengt, mit Phosphorsäure gegen Kongo angesäuert, die Benzoesäure 6-mal mit je 5 ccm Chloroform ausgeschüttelt, der Rückstand der Chloroformlösungen in Alkohol (der gegen Phenolphthalein neutralisiert war) gelöst und mit n_{10} -NaOH titriert.

1) 0.3522, 0.3468 g Sbst.: 10.23, 9.38 ccm n_{10} -NaOH.

Ber. Benzoyl 59.10. Gef. Benzoyl 61.02, 59.54.

Verseifung der Tribenzoylverbindung. Reines μ -Thiolfructoxazolin.

4 g Tribenzoylverbindung werden in 35 ccm Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0.25 g Natrium in 8 ccm Methanol unter Kühlung und Schütteln versetzt, nach $\frac{1}{4}$ Stde. 15 ccm Wasser, dann Essigsäure bis zur sauren Reaktion zugefügt, die Chloroformschicht abgetrennt, nochmals mit 15 ccm Wasser ausgeschüttelt, die wäßrigen Lösungen filtriert, mit Chloroform ausgeschüttelt und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand liefert aus 4 ccm heißem Wasser 0.1 g Krystalle vom Schmp. 183.5° (unt. Zers.).

0.0536 g Sbst. verbr. 18.87 ccm n_{10} -Jod, entspr. 7.78 Atomen Jod.

Schwefelbestimmung mit alkalischer Wasserstoffperoxydlösung: 0.0975 g Sbst.: 0.1016 g $BaSO_4$ = 14.31% S.

Die bei den Ausschüttelungen gewonnene und abgesaugte Substanz wurde aus 5 ccm heißem Wasser umkrystallisiert. Erhalten 0.5 g.

0.0584 g Sbst. verbr. 20.48 ccm n_{10} -Jod, entspr. 7.75 Atomen Jod.

Monotrityl-Verbindung des μ -Thiolfructoxazolins (V).

14 g Tritylchlorid werden in 45 ccm absol. Pyridin gelöst und 5.5 g Fructose-Rhodanverbindung II zugesetzt, wobei rasch völlige Lösung erfolgt. Nach 48 Stdn. wird in 100 ccm Eiswasser gerührt. Die pastöse Masse erstarrt nicht beim Stehenlassen über Nacht. Nach Abgießen der Mutterlauge wird sie in 80 ccm Chloroform gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet, das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und in Benzin gegossen, wobei nach mehrmaligem Wechseln der Mutterlauge ein pulverisierbarer farbloser Stoff erhalten wird. Ausb. 9.8 g. Leicht löslich in kaltem

Methanol, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, weniger in Äther und warmem Benzin. Schmp. 77° unter Gasentwicklung; schon bei 55° erfolgt Sinterung.

Tritylbestimmung: Die Substanz wird mit 2 ccm konz. Schwefelsäure geschüttelt, wobei völlige Lösung erfolgt, dann mit 20 ccm Wasser verdünnt. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Triphenylcarbinol im Gooch-Tiegel gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen.

1) 0.1994, 0.1994 g Sbst.: 0.1058, 0.1072 g Triphenylcarbinol.

$C_{26}H_{26}O_5NS$ (350.40). Ber. Trityl 52.49. Gef. Trityl 49.6, 50.2.

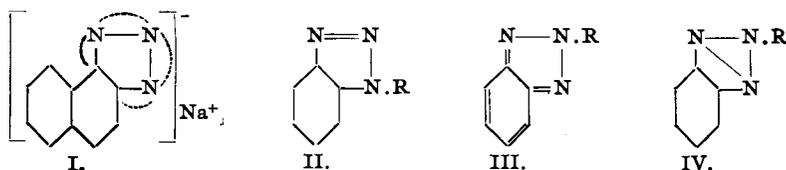
95. Friedrich Krollpfeiffer, Hans Pötz und Albrecht Rosenberg: Über *N*-Alkyl-benzotriazole und die Konstitution des Benzotriazols.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Gießen.]

(Eingegangen am 15. Februar 1938.)

Nach Auffindung von α, β -Naphtho-2.3-diaryl-1.2.3-triazoliumsalzen als Ausbleichprodukte belichteter Aryl- β -naphthylamin-Azofarbstoffe¹⁾ sind durch eingehende Untersuchungen von Benzotriazolen und der aus ihnen erhältlichen Benzotriazoliumsalze die rein strukturchemischen Verhältnisse dieser Verbindungsgruppe geklärt worden²⁾. Die noch offene Frage nach dem Bindungszustand der N-Atome in diesen Substanzen hofften wir durch Anwendung physikalischer Methoden beantworten zu können.

Wie unsere Untersuchungen über die Methylierung der natronalkalischen Lösung des α, β -Naphtho-1.2.3-triazols gezeigt haben, steht in Lösung das Kation zu allen drei Stickstoffatomen, wenn auch graduell verschieden, in Beziehung. Um diese Verhältnisse nach Möglichkeit in nur einem Formelbild zum Ausdruck zu bringen, wurde damals die Anwendung von Symbol I



empfohlen, das die Zusammenfassung aller möglichen mesomeren Zustände des Anions andeuten soll. Der Eintritt eines Substituenten in 1-Stellung des Benzotriazols legt den Bindungszustand eindeutig im Sinne des Symbols II fest. Von den für die Formulierung 2-substituierter Benzotriazole bestehenden Möglichkeiten III und IV wird die erstere vielfach wegen der Farblosigkeit dieser Substanzen als unwahrscheinlich nicht berücksichtigt³⁾. K. Fries⁴⁾ hält sogar für das 2-Phenyl-benzotriazol die Frage nach der Konstitution dieser Substanz eindeutig zugunsten der Formel IV ($R = C_6H_5$) entschieden

¹⁾ F. Krollpfeiffer, C. Mühlhausen u. G. Wolf, A. 508, 39 [1933].

²⁾ F. Krollpfeiffer, A. Rosenberg u. C. Mühlhausen, A. 515, 113 [1935].

³⁾ Meyer-Jacobson, II. 3, S. 580.

⁴⁾ A. 454, 137 [1927]; 511, 267 [1934].