

ammoniakhaltigem Wasser krystallisierte beim Eindampfen reines Phenyl-alanin. Aus der Mutterlauge fällt Alkohol den Rest farblos aus.

Oxydation der γ -Phenyl- α -ketobuttersäure,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$.

γ -Phenyl- α -ketobuttersäure wurde mit wenig mehr als der berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd in 50-proc. Essigsäure bei Zimmertemperatur einen Tag stehen gelassen. Dabei liess sich die Entwicklung von Kohlensäure beobachten. Die Flüssigkeit wurde ausgeäthert, der Aether wiederholt mit Wasser gewaschen und verdunstet. Es hinterblieb eine Säure, die, aus Wasser umkristallisiert, alle Eigenschaften der β -Phenyl-propionsäure aufwies. Schmp. 48.5°. Eine Mischung mit reiner Kahlbaum'scher Phenylpropionsäure änderte selbst bei wiederholtem Schmelzen den Schmelzpunkt nicht, während eine Mischung mit dem Ausgangsmaterial schon bei 30° schmolz und unter der Wasserleitung nicht wieder erstarre.

226. Heinrich Wieland und Hugo Bauer: Ueber Benz-nitrosolsäure.

[Mittheil. aus d. chem. Laboratorium d. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 26. März 1906.)

Die eigenthümliche Reaction des Dioxy-guanidins, mit Alkalien unter Wasserabspaltung in einen Azokörper überzugehen¹),



gab die Veranlassung, nach anderen Hydroxylaminverbindungen zu suchen, die der gleichen Umsetzung zugänglich sein könnten. Dazu geeignet schien das ähnlich constituirte, von Ley²) entdeckte Benzoxy-amidoxim, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} NH \cdot OH \\ N \cdot OH \end{array}$, das in der That die in der angeführten Arbeit beschriebene Reaction ebenfalls in glatter Weise ein geht. Auch hier wird beim Zusammentreffen mit Alkalien sofort unter Wasserabspaltung aus 2 Molekülen ein unbeständiger Azokörper, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} N \\ N \cdot OH \end{array} HO \cdot N \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot C_6H_5$, gebildet, der aber, im Gegensatz

¹) H. Wieland, diese Berichte 38, 1445 [1905].

²) Diese Berichte 31, 2126 [1898].

zum Azodicarbonamidoxim, das unter Stickstoffverlust zerfällt, mit äusserster Leichtigkeit Hydrolyse an der Stickstoffdoppelbindung erleidet und neben Benzamidoxim, $C_6H_5 \cdot C \cdot (NH_2) : N \cdot OH$, das Salz einer neuartigen Säure, der Benznitrosolsäure, $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} NO \\ \swarrow \\ N \cdot OH \end{smallmatrix}$ entstehen lässt.

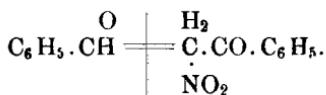
Den ersten Vertreter dieser neuen Körperklasse, deren Name den entsprechenden Nitrosäuren, $C \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \swarrow \\ N \cdot OH \end{smallmatrix}$, nachgebildet wurde, die Amino-methylnitrosolsäure, $H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} NO \\ \swarrow \\ N \cdot OH \end{smallmatrix}$, hat der Eine von uns in der citirten Arbeit aus dem entsprechenden Azokörper, dem Azodicarbonamidoxim, in der gleichen Reaction erhalten und genauer beschrieben. Zu ihrer Darstellung bedurfte es subtiler Bedingungen, während die Benznitrosolsäure sich aus dem Oxyamidoxim stets als Endproduct der Umsetzung mit Alkalien bildet.

Ley gibt bei der Beschreibung des Oxyamidoxims schon an, dass es mit Alkalien und Ammoniak Blaufärbung erzeuge, eine Beobachtung, die der Berichtigung bedarf. Trägt man nämlich die Substanz in concentrirte Natronlauge (20 pCt.) ein, so erhält man eine intensiv rothe Lösung, die diese Farbe beim Stehen einige Zeit beibehält. Beim Erwärmen zersetzt sich der so gebildete Azokörper, theilweise unter Verlust des Azostickstoffs, zum Theil erleidet er die skizzirte Spaltung unter Farbwechsel nach Grün. Diese Spaltung tritt rasch und glatt ein, wenn man die alkalische Lösung verdünnt; nach kurzer Zeit, oder beim schwachen Erwärmen sofort, schlägt der Ton in Blau über, in die Farbe des gelösten Nitrosolsäure Salzes. Die durch starkes Alkali eingedämmte hydrolytische Dissociation des Azosalzes bildet also die Ursache für die Beständigkeit der Azoverbindung. Bei einem nur geringen Ueberschuss von Alkali wird das Azosalz zwar auch sofort gebildet, aber im selben Augenblick wieder zerlegt, sodass die Lösung scheinbar momentan die blaue Farbe des benznitrosolsäuren Salzes annimmt.

Am unbeständigsten erwies sich die primär gebildete Azoverbindung gegen Ammoniak, das eine glatte Ueberführung des Oxyamidoxims in Benznitrosolsäure und Benzamidoxim ermöglichte. Bei dieser einfachen Reaction werden also 2 Hydroxylaminreste, mit dem Effect einer intermolekularen Oxydation, in eine Nitroso- und in eine Amido-Gruppe verwandelt, $2 \cdot N < \begin{smallmatrix} H \\ OH \end{smallmatrix} = .NO + .NH_2 + H_2O$. Der Vorgang gleicht in der Kohlenstoffreihe der Ueberführung aromatischer Aldehyde in Säure und Alkohol.

Die rapide Zerlegung der Azogruppe durch Ammoniak findet für die Koblenstoffdoppelbindung eine Analogie in dem Verhalten des Benzalnitroacetophenons gegen spaltende Reagentien ¹⁾.

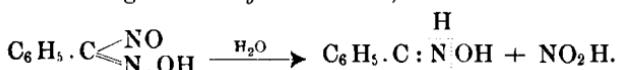
Während fixes Alkali die Verbindung in der Kälte kaum angreift, wird sie durch Ammoniak sofort zerlegt in Benzaldehyd und α -Nitroacetophenon,



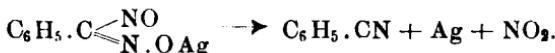
Reactionen der Benznitrosolsäure.

Die freie Benznitrosolsäure ist ungemein unbeständig; in freiem Zustand ist sie nicht isolirbar, und auch ihre (emaragdgrüne) Aetherlösung zersetzt sich nach wenigen Stunden. Dagegen konnten wir das schön krystallisierte, rosenrothe, relativ beständige Silbersalz, das ein Molekül Krystallammoniak enthält, aus der Ammoniumsalzlösung isoliren und an ihm das Verhalten der interessanten Säure studiren. Die Reduction mit Schwefelwasserstoff führt quantitativ zum Benzamidoxim, während die Oxydation eine blutrothe Lösung, vielleicht von benznitrolsaurem Salz lieferte.

Merkwürdige Resultate gab die Zerlegung der Salze durch Säuren: Beim Ueberschichten mit Aether lässt sich nach vorsichtigem Ansäubern eine kleine Menge der freien Säure retten: die grüne Aetherlösung giebt mit Alkalien wieder die tiefblauen Salzlösungen. Der grösste Theil zerfällt aber in Benzonitril und salpetrige Säure, jenes wohl über das Zwischenglied des *syn.*-Aldoxims,



Eine ähnliche Spaltung erleidet das Silbersalz beim Erhitzen für sich oder mit Wasser; es zerfällt glatt in metallisches Silber, Benzonitril und Stickstoffdioxyd,

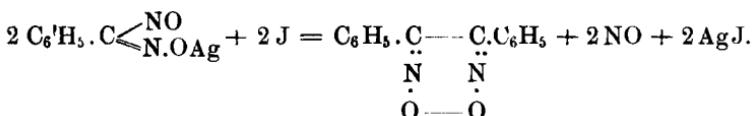


Eine anders geartete Zersetzung der Nitrosolsäure findet statt, wenn man ihre Salzlösung mit Mineralsäuren partiell abstumpft, ohne alles Salz zu zerlegen. Man erhält dann, wohl als Effect einer umgekehrten Hydrolyse, für die aber das anorganische Spaltstück, unter salpetrige Säure bezw. Stickoxydul, noch nicht scharf nachgewiesen werden konnte, zu etwa 60 pCt. der Theorie ein dimolekulares Anhydrid der Benzhydroxamsäure, das sich mit Leichtigkeit zu dem

¹⁾ H. Wieland, Ann. d. Chem. 328, 187.

schon bekannten Dibenzylazoxim von Tiemann und Krüger¹⁾, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown N \end{array} C \cdot C_6H_5$, reduciren liess, und dem daher mit Bestimmtheit die Constitution eines cyclischen Salpetrigsäurederivats, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown N \\ \diagdown O \end{array} C \cdot C_6H_5$, eines **Oxo-azoxims**, zukommt²⁾.

Die starke Reactionsfähigkeit der Nitroso-Gruppe äussert sich fernerhin in eigenartiger Weise bei der Einwirkung von Jod auf das Silbersalz. In theoretischer Menge wird dabei das Diphenyl-glyoximperoxyd erhalten, während die Nitroso-Gruppe als Stickoxyd das Molekül verlässt,



Offenbar wird zuerst aus 2 Molekülen das Silber weggenommen und ein offenes Peroxyd, $C_6H_5 \cdot C \cdot NO \quad ON \cdot C \cdot C_6H_5$, gebildet, bei dem $N - O - O - N$

die Neigung zur Bildung des beständigen Peroxyd-Sechsringes im Bunde mit der Labilität der Nitroso-Gruppen die angeführte Umsetzung herbeiführt.

Experimenteller Theil.

Silbersalz der Benznitrosolsäure, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NO \\ \diagdown N \cdot O \cdot Ag \end{array} + NH_3$.

5 g Benzoxyamidoxim³⁾ werden, in Aether gelöst, mit 20 ccm einer 8-prozentigen chlorfreien Ammoniaklösung etwa 1/2 Stunde geschüttelt. Beim Eingießen des Ammoniaks in den Aether nimmt

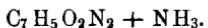
¹⁾ Diese Berichte 17, 1695 [1884].

²⁾ Die zunächstliegende Structur eines symmetrischen Sechsringes, eines Dioxiazins, erscheint bei der leichten Reducirbarkeit weniger plausibel. Vielleicht aber ist bei der hier vorhandenen Combination heterogener Elemente das System des Oxdiazols (Azoxims) so begünstigt, dass der Sechsring $.C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown N \\ \diagdown O \end{array} C$. gegen Reduction unbeständig wird.

³⁾ Bei der Darstellung des Oxyamidoxims kamen wir auf über 50 pCt. reiner Substanz, auf das angewandte Benzaldoxim berechnet. Wir dampften die Lösung des Chlorids $C_6H_5 \cdot C(Cl) : N \cdot OH$ (diese Berichte 27, 2197 [1894]) mit Capillare im Vacuum ein, trennten die bald erstarrenden Krystalle durch Absaugen von dem anhaftenden Oel und setzten nach der Vorschrift von Ley mit Hydroxylamin um. Der eingedampfte Rückstand gab, mit wenig Wasser zerrieben, sofort reines Oxyamidoxim.

man für einen Moment eine rothe Bahn wahr, die von dem zuerst entstehenden Azokörper herrührt. Die tief dunkelblaue Lösung wird vom Aether getrennt, zwei Mal mit frischem Aether gewaschen, der gelöste Aether und ein Theil des Ammoniaks im Vacuum mit Capillare entfernt (ca. $\frac{1}{4}$ Stunde lang), die Lösung auf das 5-fache Volumen verdünnt und auf 0° abgekühlt. Auf Zusatz von Silbernitratlösung scheiden sich, nachdem sich das zuerst ausgefallene Silberoxyd wieder gelöst hat, allmählich metallglänzende, rosarote Nadeln des Silbersalzes aus, die sich beim Stehen vermehren. Nach Zugabe von 4 g Silbernitrat ist die Lösung nur noch schwach blau. Den Rest kann man durch vorsichtiges Neutralisiren mit Essigsäure ausfällen, das Product ist aber unrein. Das abfiltrirte Silbersalz wird mit ganz schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen und stellt nach dem Trocknen im Vacuum verfilzte, hellrosarote Nadeln dar. Grössere, durch langsames Krystallisiren aus verdünnten Lösungen erhaltene Krystalle erscheinen im auffallenden Licht prachtvoll dunkelrot, in der Durchsicht amethystfarben, eine Farbe, die auch die feinen Nadeln unter dem Mikroskop zeigen. Ausbeute 2—2.5 g an reinem Salz, über 50 pCt. der Theorie. Für die Analysensubstanz machten wir anfangs eine Vorfällung, von der abfiltrirt wurde.

0.2145 g Sbst.: 0.2458 g CO_2 , 0.0556 g H_2O . — 0.2022 g Sbst.: 0.2289 g CO_2 , 0.0542 g H_2O . — 0.1784 g Sbst.: 24.4 ccm N (11° , 715.5 mm). — 0.548 g Sbst.: 0.2814 g AgCl . — 0.4793 g Sbst.: 0.2480 g AgCl . — 0.2998 g Sbst.: 0.1562 g AgCl . — 0.4401 g Sbst.: 0.2256 g AgCl . — 0.2157 g Sbst.: 0.1116 g AgCl .



Ber. C 30.66, H 2.92, N 15.33, Ag 39.42.

Gef. » 31.25, 30.87, » 2.90, 3.00, » 15.34, » 38.65, 38.95, 39.22, 38.59, 38.95.

Eigenschaften: Im Schmelzröhren zersetzt sich das Salz bei 94° unter Abscheidung von Silber, auf dem Platinblech unter Verpuffung. Im geschlossenen Glas zersetzt es sich nach wenigen Tagen, während man es im Exsiccator 2—3 Wochen unverändert aufbewahren kann.

Beim trockenen Erhitzen bilden sich neben Ammoniak Silber, Benzonitril, Stickstoffdioxyd (durch Jodabscheidung nachgewiesen) und Wasser, dieses wohl durch eine theilweise Reaction zwischen Stickstoffdioxyd und Ammoniak. Beim Kochen mit Wasser scheidet sich das Silber als schöner Spiegel aus, daneben entstehen die gleichen Zersetzungspoducte. Das Salz giebt die Liebermann'sche Reaction. Seine wässrige Suspension macht aus angesäuerten Jodkaliumlösung massenhaft Jod frei und diazotirt salzaure Anilinlösung (durch Kuppeln mit β -Naphthol nachgewiesen). In sehr verdünntem Ammoniak ist das Silbersalz

kaum löslich, in mässig concentrirtem löst es sich zum blauen Ammoniumsalz, kann aber aus dieser Lösung nur mehr in unreinem Zustand gefällt werden. Die enorme Zersetzung der Benznitrosolsäure äussert sich darin, dass sie sogar in einer stark alkalischen Lösung auf Zusatz weniger Tropfen Säure schon durch die locale Einwirkung partiell zerstört wird. Gegen Alkalien ist sie beständig; die Ammoniumsalzlösung hält sich 1—2 Tage unverändert.

In festem Zustand ist das Ammoniumsalz, wie auch das Kaliumsalz, nicht haltbar. Die ebenfalls tiefblaue Lösung des Kaliumsalzes wird erhalten, wenn man das Silbersalz in wässriger Suspension mit der berechneten Menge Jodkalium schüttelt.

Alkylierungsversuche gaben kein positives Ergebniss. Beim Schütteln des Silbersalzes mit Jodäthyl in absolutem Aether wurde eine grüne Lösung erhalten, deren Farbe aber nach kurzer Zeit wieder verschwand. Die Alkylderivate der Nitrosolsäure scheinen die Unbeständigkeit der Säure selbst zu theilen.

Mit Kupferacetat giebt die blaue Ammoniumsalzlösung ein dunkelbraunes Kupfersalz, das sich unter Auftreten von Benzonitrilgeruch bald zersetzt.

Die freie Säure.

Die blaue ammoniakalische Lösung giebt, mit Aether überschichtet und bis zum Verschwinden der Blaufärbung mit Essigsäure versetzt, an den Aether die mit grüner Farbe gelöste Säure ab. Beim Eindampfen im Vacuum hinterblieb eine blassgrüne Haut, die sich sofort unter Entwicklung von Stickoxyden zersetzte. Die Aetherlösung macht aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei und giebt mit Ammoniak wieder das dunkelblaue Ammoniumsalz.

Reduction der Benznitrosolsäure.

Die blaue Ammoniumsalzlösung wurde in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigt; es trat sehr bald Entfärbung ein, und aus der gelben Lösung wurde durch Ausäthern ein Oel gewonnen, das rasch fest wurde. Nach 3-maligem Umkristallisiren aus wenig Benzol + $\frac{1}{3}$ Gasolin wurde es in grossen, farblosen Tafeln vom Schmp. 77—79° erhalten, gab schwache Eisenchloridreaction und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Es erwies sich als Benzamidoxim (Schmp. 79—80°¹).

0.1104 g Sbst.: 21.0 cem N (17.9°, 719 mm).

$C_7H_8ON_2$. Ber. N 20.59. Gef. N 20.77.

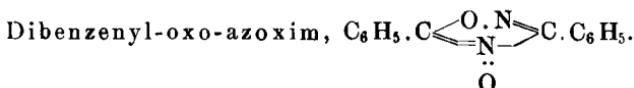
¹) Tiemann und Krüger, diese Berichte 17, 1685 [1884].

Zur Bestätigung dieses Resultats wurden 0.2 g reines Silbersalz in Ammoniak gelöst und in der gleichen Weise reducirt. Es wurde ein bald krystallisirendes Product erhalten von den gleichen Eigenschaften, das roh bei 74—76° schmolz.

Benzamidoxim von der primären Reaction.

Der Aether, in welchem gelöst das Oxyamidoxim mit Ammoniak behandelt wurde, enthält das andere Spaltstück des Azokörpers, das Benzamidoxim, das in gleicher Weise, wie eben beschrieben, in ein reines Product (Schmp. 77—79°) übergeführt wurde. Die Substanz gab die verlangten Reactionen und änderte den Schmelzpunkt beim Mischen mit dem analysirten Reductionsproduct nicht.

Daneben befindet sich, im Aether suspendirt, in geringer Menge das Ammoniumsalz einer höchst unbeständigen Säure, der nach den Analysen des Salzes die Zusammensetzung $C_7H_7O_3N_3$ zukommt. Wir hoffen, nach Sammlung von weiterem Material noch über sie berichten zu können.



Die Ammoniumsalzlösung der Benznitrosolsäure wird unter Eiskühlung allmählich mit verdünnter Salpetersäure (oder Salzsäure) versetzt, bis nur noch schwache Blaufärbung besteht; dann macht man sofort mit einigen Tropfen Ammoniak alkalisch. Dabei wird eine zersetzliche Säure, die als Nebenproduct entsteht und die Isolirung unserer Verbindung sonst unmöglich macht, in Lösung genommen, während sie selbst in reinem Zustand ungelöst zurückbleibt. Der Niederschlag¹⁾ wird mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Gasolin umkrystallisiert. Aus 7 g Oxyamidoxium erhält man 1.7 g (ca. 60 pCt. der Theorie, Schmp. 120—125°). Aus Gasolin erscheint der Körper in grossen federförmigen Tafeln, manchmal auch Blättchen, die stets noch schwach bräunlich gefärbt sind. Schmp. 130—131° unter Zersetzung. In ganz reinem Zustand scheint die Verbindung hellgelb gefärbt zu sein.

0.1549 g Sbst.: 0.3959 g CO_2 , 0.0593 g H_2O . — 0.1590 g Sbst.: 0.4113 g CO_2 , 0.0611 g H_2O . — 0.0779 g Sbst.: 8.3 ccm N (9.4°, 711 mm).

¹⁾ Die abfiltrirte ammoniakalische Lösung lässt mit Kohlensäure und weiterhin mit Schwefelsäure zwei Säuren fallen, die noch nicht untersucht sind, und von deren Studium wir Aufklärung über die Bildung des Oxo-azoxims erwarten.

$C_{14}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 70.59, H 4.20, N 11.76.
Gef. » 69.71, 70.55, » 4.28, 4.30, » 11.96.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.1787 g Sbst. in 22.85 g Benzol: Depression 0.1730.

Mol.-Gew. Ber. 238. Gef. 226.

Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, weniger leicht in Gasolin und Aether. Aus wenig Alkohol lässt es sich ebenfalls in stattlichen Krystallen erhalten, die aber von dem braunen Farbstoff auch nicht frei sind.

Der Körper giebt eine schwache Eisenchloridreaction, die sich beim Stehen zu dunkler Rothfärbung vertieft. Durch Alkalien und Säuren tritt beim Kochen Spaltung ein; es wurden Benzonitril und Benzoësäure, sowie (durch die Jodreaction nachgewiesen) salpetrige Säure erhalten.

Reduction. Der Körper wird in Alkohol gelöst, ein kleiner Ueberschuss von Zinkstaub und Eisessig zugefügt und einige Minuten gekocht. Nach dem Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Conglomerat glänzender, langer Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol scharf bei 109° schmelzen. Die Verbindung wurde als Dibenzenylazoxim¹⁾ (Schmp. 108°) erkannt. Sie ist, wie auch ihre Muttersubstanz, weder in Alkalien noch in Säuren löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig und sublimirt unzersetzt.

0.1984 g Sbst.: 0.5505 g CO_2 , 0.0836 g H_2O . — 0.1060 g Sbst.: 12.2 ccm N (12.3°, 722 mm).

$C_{14}H_{10}ON_2$. Ber. C 75.68, H 4.50, N 12.61.
Gef. » 75.68, » 4.71, » 12.95.

Benznitrosolsaures Silber und Jod.

1.38 g Silbersalz wurden, in Aether suspendirt, portionenweise mit einer Aetherlösung von 0.64 g Jod versetzt. Es bildete sich sofort Jodsilber, ohne dass der Aether sich färbte. Nach kurzem Schütteln war alles Jod bis auf eine schwache Gelbfärbung verbraucht, ebenso das ursprüngliche Silbersalz. Der Aether wurde nun in eine tarirte Schale filtrirt und hinterliess nach dem Verdampfen 0.57 g (ber. 0.6) Diphenyl-glyoxim peroxyd²⁾, das sofort zu reinen Krystallen erstarrte und nur von einer geringen Menge eines stechend riechenden flüchtigen Oeles begleitet war. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz das Peroxyd bei 114° und zeigte alle Eigenschaften dieser Verbindung.

0.1101 g Sbst.: 12.1 ccm N (17.5°, 712.5 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.91.

¹⁾ Diese Berichte 17, 1695 [1884]. ²⁾ Diese Berichte 19, 1146 [1886].

Das Stickoxyd wurde theils in der Atmosphäre über dem Aether als Stickstoffdioxyd durch intensive Blanfärbung von Jodkaliumpapier, theils in der Form von salpetriger Säure, an das Krystallammoniak des Silbersalzes gebunden, vorgefunden. Man extrahierte zu diesem Zweck das abfiltrirte Jodsilber mit Wasser und konnte darin eine erhebliche Menge von Ammoniumnitrit mit voller Sicherheit nachweisen. Andeutungen für die Entstehung von Nitrosyljodid NOJ fanden sich nicht.

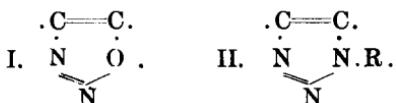
227. Heinrich Wieland und Siegfried Bloch: Zur Diazotirung des Dibenzoylmethans.

[Mittheil. aus dem chem. Labor. d. königl. Akademie d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 26. März 1906.)

Unter den Einwirkungsproducten von gasförmiger salpetriger Säure auf Dibenzoylmethan erhielten wir neben der Bisnitrosoverbindung und dem Diphenyltriketon¹⁾ eine Verbindung, in der die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch 2 Stickstoffatome ersetzt waren und die wir

als Dibenzoyl-diazomethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.C}(\text{N}=\text{N})\text{CO.C}_6\text{H}_5$, beschrieben²⁾.

Wir erwähnten in unserer vorläufigen Mittheilung die Passivität der Verbindung gegen Jod und ihre relativ geringe Empfindlichkeit gegen Säuren, hielten aber dieses abweichende Verhalten bei der geschützten Stellung der Diazogruppe mit der angenommenen Constitution für vereinbar, namentlich deshalb, weil der Körper mit Anilin in der für echte Diazokörper charakteristischen Weise reagierte; es entstand unter Verlust des Stickstoffs Anilinodibenzoylmethan. Diese Reaction stellte unsere Verbindung in einen scharfen Gegensatz zu den von L. Wolff³⁾ entdeckten Diazoanhydriden der Form (I), die allgemein mit Basen $\text{H}_2\text{N.R}$ unter Bildung von Triazolen (II) reagiren. Als wir nun aber



die Reactionen der Diazoanhydride der Reihe nach auf unsere Verbindung übertrugen, erhielten wir mit Schwefelwasserstoff ein Product, das nur aus einem Vertreter dieser Klasse entstehen kann, ein Thio-biazol von der Constitution (III). Damit war erwiesen, dass der als

¹⁾ Diese Berichte 37, 1524 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 37, 2524 [1904].

³⁾ Ann. d. Chem. 325, 129 [1902].