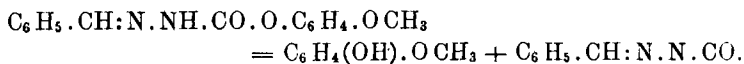


**98. Otto Diels und Heinrich Grube: Über Struktur und Eigenschaften der bei der thermischen Zersetzung des Benzalhydrazin-carbonsäure-guajacylesters entstehenden Verbindung.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

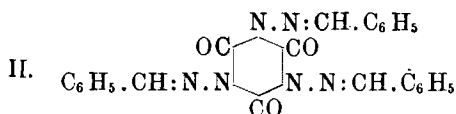
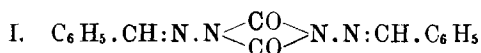
(Eingegangen am 1. April 1920.)

Vor mehreren Jahren wurde gezeigt<sup>1)</sup>, daß die Benzal-Verbindung des Hydrazin-carbonsäure-guajacylesters beim Erhitzen eine glatte Spaltung in folgendem Sinne erleidet:



Nebeneinander entstehen Guajacol und eine krystallisierte, hochschmelzende und sehr schwer lösliche Substanz, die nach der Art des Spaltungsverlaufs den Charakter eines Isocyanates besitzen sollte.

Allein es ist weder wahrscheinlich, daß ein derartiges Isocyanat in monomolekularem Zustande auftritt, noch entsprechen einem solchen die Eigenschaften der fraglichen Verbindung. Man muß vielmehr an ein Polymeres des einfachsten Ausdruckes denken und wird unter dieser Voraussetzung vor allem di- oder trimolekulare Formeln ins Auge fassen müssen, wie sie in folgenden Strukturbildern ihren wahrscheinlichsten Ausdruck finden dürften:

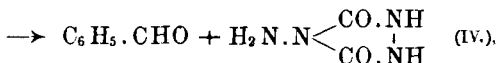
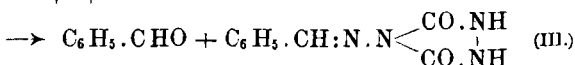
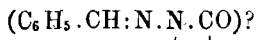


Die Frage nach der Molekulargröße der neuen Verbindung ließ sich durch eine direkte Bestimmung des Molekulargewichts nach physikalischen Methoden wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht lösen, wohl aber auf andere Weise einwandfrei entscheiden. Ebenso dürfte das experimentelle Material genügen, um ihre Struktur sicher zu stellen.

Beim Erhitzen mit Salzsäure wird die Verbindung unter Austritt von Benzaldehyd zunächst in das schon lange bekannte Benzal-urazin<sup>2)</sup> (III.), dann in Urazin<sup>3)</sup> (IV.) selbst übergeführt:

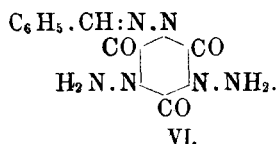
<sup>1)</sup> B. 47, 2185 [1914].    <sup>2)</sup> J. pr. [2] 52, 485 [1895].

<sup>3)</sup> B. 40, 2093 [1907].



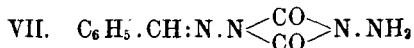
eine Metamorphose, die natürlich auf ihre Molekulargröße keinen Rückschluß gestattet, da beide Verbindungen (I. und II.) in dieser Weise zerfallen könnten.

Dagegen mußte sich die Frage dadurch entscheiden lassen, daß man die Entfernung des Benzalrestes aus dem Ausgangsmaterial mit milderen Mitteln versuchte. Hierfür bewährte sich das Phenylhydrazin vortrefflich. Es spaltet mit Leichtigkeit Benzaldehyd als Phenylhydrazon ab, und man erhält eine Verbindung, deren analytische Zusammensetzung nur dann verständlich ist, wenn man die Ausgangssubstanz als bimolekular auffaßt. Denn wäre sie trimolekular (Formel II), so könnten bei der Einwirkung von Phenylhydrazin, abgesehen von einem Produkte, das überhaupt keinen Benzalrest mehr enthält, nur 2 Substanzen gebildet werden, von denen die eine (V.) zwei, die andere (VI.) eine Benzalgruppe enthalten müßte:

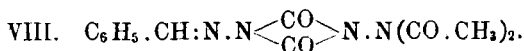


Allein die Zusammensetzung des tatsächlich entstehenden Produktes ist eine wesentlich andere, als sie diese Strukturformeln verlangen. Sie entspricht genau der des oben erwähnten Benzal-urazins.

Diesem Umstande und der Tatsache, daß die neue Verbindung mit Benzal-urazin nicht identisch, sondern isomer damit ist, wird ungezwungen die Strukturformel VII:



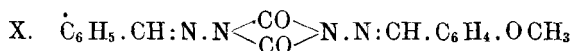
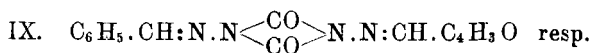
gerecht. Sie gestattet eine einfache und überzeugende Deutung aller Beobachtungen. So wird die Tatsache, daß die durch sie formulierte Verbindung sich formylieren und acetylieren läßt, und daß im letzteren Falle eine Diacetylverbindung VIII. entsteht, verständlich.



Die Rückverwandlung der Verbindung (VII.) mit Benzaldehyd in das Ausgangsmaterial der Formel I ist auch insofern von

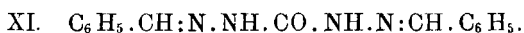
Bedeutung, als sie zeigt, daß mit dem Eingriff des Phenyl-hydrazins in das Molekül des Ausgangsmaterials irgend eine tiefgreifende Veränderung nicht verbunden ist.

Ebenso leicht wie mit Benzaldehyd reagiert die mit Benzal-urazin isomere Verbindung mit Furfurol oder Anisaldehyd und die analytische Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukte:

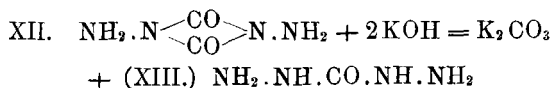


kann als weiterer Beweis dafür gelten, daß das Ausgangsmaterial oder die ihm entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindungen unmöglich trimolekular gebaut sein können. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß, wenn die bei der Spaltung mit Phenyl-hydrazin entstehende Substanz etwa der Formel V oder VI (vergl. oben) entspräche, ganz anders zusammengesetzte Verbindungen mit Furfurol und Anisaldehyd entstehen müßten.

Der weitere Abbau der Verbindung VII. mit Alkalien, der mit großer Leichtigkeit gelingt, führt zu einem bereits bekannten Stoffe, dem Dibenzal-carbohydrazid<sup>1)</sup>:



Diese Umwandlung wird vermutlich so zu deuten sein, daß zunächst Benzaldehyd austritt, im weiteren Verlauf der Reaktion dann das hypothetische Zwischenprodukt XII. unter Abspaltung von Kohlensäure in Carbohydrazid (XIII.) übergeht:



und dieses endlich von dem in Freiheit gesetzten Benzaldehyd in das oben erwähnte Dibenzal-carbohydrazid übergeführt wird. Auch diese Metamorphose steht also im Einklang mit den aufgestellten Strukturformeln, so daß ihnen ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit zukommen dürfte.

Eine eigentümliche Beobachtung wurde am Dibenzal-carbohydrazid (XI.) gemacht: Bei der erwähnten Spaltung wird es als schwefelgelbe, prachtvoll krystallisierende Substanz erhalten. Auf dem üblichen Wege — aus Benzaldehyd und Carbohydrazid — gewonnen, ist es vollkommen farblos. Wird aber das weiße Präparat mit Alkalien gelinde erwärmt, so nimmt es die gelbe Farbe an, die ihm nunmehr auch nach dem Umkrystallisieren ver-

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 52, 471 [1895].

bleibt. Die weiße, wie die gelbe Modifikation zeigen den gleichen Schmelzpunkt, was darauf beruht, daß beim Erhitzen das weiße in das gelbe Dibenzal-carbohydrazid übergeht. Beide Formen liefern mit organischen Säuren, wie Ameisen- oder Essigsäure, identische, farblose Salze, die aber von warmen Alkalien in gelbes Dibenzal-carbohydrazid übergeführt werden. Krystallographisch sind beide Modifikationen identisch, so daß man wohl nur annehmen kann, daß beim Erhitzen oder Erwärmen mit Alkalien sich aus der farblosen Substanz irgend ein gefärbter Stoff bildet, der in fester Lösung von den Krystallen aufgenommen wird und die sehr auffallende Farberscheinung verursacht.

### Versuche.

Zersetzung der Verbindung  $C_{16}H_{12}O_2N_4$ <sup>1)</sup> (I) durch kochende Säuren: Bildung von Benzal-urazin (III.) und Urazin (IV.).

15 g der Verbindung  $C_{16}H_{12}O_2N_4$  werden mit 150 ccm Eisessig und 60 ccm rauchender Salzsäure 45 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, wobei eine klare Lösung entsteht. Diese wird im Vakuum bei etwa 30—40° zur Trockne eingedampft, der Rückstand aus wenig Eisessig umkrystallisiert, abgesaugt und auf Ton getrocknet. Er besteht aus schwach gelb gefärbten, glänzenden Krystallnadeln, die bei 248—249° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 7 g. Zur Reinigung wurde dieses Produkt aus viel siedendem Alkohol umgelöst, wodurch sich der Schmelzpunkt auf 254° erhöht und eine Verbindung erhalten wird, die aus langen, feinen, farblosen Krystallnadeln besteht.

Zur Analyse wurde sie im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1560 g Sbst.: 0.3029 g  $CO_2$ , 0.0548 g  $H_2O$ . — 0.1129 g Sbst.: 26.59 ccm N (17.8°, 768 mm).

$C_9H_8O_2N_4$ . Ber. C 52.94, H 3.92, N 27.45.

Gef. » 52.96, » 3.93, » 27.52.

Das Ergebnis dieser Analyse und die Eigenschaften der Verbindung deuten auf Benzal-urazin<sup>2)</sup> hin. Zur Identifizierung damit wurde die fragliche Substanz einige Zeit mit Wasser gekocht, wobei sie unter Abspaltung von Benzaldehyd in Lösung geht. Man setzt das Kochen unter Ersatz des verdunstenden Wassers so lange fort, bis der Geruch nach Benzaldehyd vollständig verschwunden ist. Beim Erkalten scheiden sich dann schöne farblose Krystallnadeln und Tafeln aus, die mit Alkohol gewaschen und getrocknet den Schmp. 270° zeigen.

Zur Analyse wurden sie im Vakuum bei 100° getrocknet.

<sup>1)</sup> B. 47, 2191 [1914].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 52, 485 [1895].

0.1192 g Sbst.: 0.0899 g CO<sub>2</sub>, 0.0387 g H<sub>2</sub>O. — 0.1003 g Sbst.: 42.30 ccm N (19°, 755.3 mm).

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 20.69, H 3.45, N 48.27.

Gef. » 20.56, » 3.63, » 48.20.

Wie sich aus allen Eigenschaften ergibt, ist diese Substanz identisch mit Urazin<sup>1)</sup>. Die beim ersten Umkrystallisieren des durch die Zersetzung mit Eisessig und Salzsäure erhaltenen Rohproduktes aus Eisessig zurückgebliebene Mutterlauge wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält dann gelbe Krystallblättchen, die bei 93° schmelzen und mit Benzalazin identisch sind.

#### Spaltung mit Phenyl-hydrazin: Entstehung der Verbindung VII.

10 g der Verbindung C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> werden mit 3.7 g Phenylhydrazin und 100 g *N*-Dimethyl-anilin 2 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach etwa 1/2 Stde. ist eine fast klare Lösung entstanden, die sich aber bald wieder unter Abscheidung einer in *N*-Dimethyl-anilin unlöslichen Substanz trübt. Nach 2 Stdn. läßt man erkalten, saugt den ausgeschiedenen Körper auf der Nutsche ab und kocht ihn so lange mit Alkohol und dann mit Wasser aus, bis die Filtrate beim Abkühlen keine Abscheidungen mehr liefern. Der abfiltrierte Niederschlag selbst bildet nach dem Abpressen auf Ton ein weißes Krystallpulver von kreideartiger Beschaffenheit, das in den meisten organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, schwer löslich in siedendem Nitro-benzol, Pyridin und Acetylen-tetrachlorid ist, leichter in heißem Phenol, aus dem es zur Reinigung umgelöst und durch Alkohol ausgefällt wird. Die Ausbeute beträgt 5 g. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 254—255°.

Zur Analyse wurde sie durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol und Trocknen im Vakuum bei 100° vorbereitet.

0.1378 g Sbst.: 0.2674 g CO<sub>2</sub>, 0.0442 g H<sub>2</sub>O. — 0.1335 g Sbst.: 0.2586 g CO<sub>2</sub>, 0.0456 g H<sub>2</sub>O. — 0.1086 g Sbst.: 26.6 ccm N (19°, 758.5 mm). — 0.1220 g Sbst.: 28.6 ccm N (19°, 772 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 52.94, H 3.92, N 27.45.

Gef. » 52.92, 52.83, » 3.59, 3.82, » 28.10, 27.39.

Wird aus der Mutterlauge das Dimethyl-anilin zum größten Teil abdestilliert, so erstarrt der Rückstand beim Abkühlen zu langen, seidenglänzenden Krystallen, die aus Alkohol umkrystallisiert werden und dann 4 g feine, gelbe Krystallnadeln vom Schmp. 159° bilden. Die Substanz ist identisch mit Benzaldehyd-phenylhydrazon.

<sup>1)</sup> loc. cit. B. 40, 2093 [1907].

Formylverbindung:  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{N}\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CHO}$ .

In 100 g siedende Ameisensäure (spez. Gew. 1.18) werden 5 g der fein zerriebenen, im vorigen Abschnitt beschriebenen Verbindung auf einmal eingetragen. Nach kurzer Zeit ist eine klare Lösung entstanden, die dann sofort filtriert wird. Noch in der Siedehitze beginnt die Abscheidung gut ausgebildeter, glänzender Krystalle, die nunmehr in Ameisensäure, wie überhaupt in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich sind. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mehrmals mit Alkohol ausgekocht und zur Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1189 g Sbst.: 0.2249 g  $\text{CO}_2$ , 0.0382 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1262 g Sbst.: 26.2 ccm N (17°, 765 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4$ . Ber. C 51.70, H 3.47, N 24.15.

Gef. » 51.59, » 3.59, » 24.24.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 278°.

#### Diacetylverbindung (VIII.).

Während die Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$  in Ameisensäure in der Wärme zunächst leicht löslich ist, wird sie von Eisessig oder Essigsäure-anhydrid nicht ohne weiteres aufgenommen. Die Herstellung einer Acetylverbindung gelingt jedoch, wenn man dem Essigsäure-anhydrid 1—2 Tropfen konz. Schwefelsäure oder ein Körnchen geschmolzenes Chlorzink hinzufügt: Man erhitzt 1 g Substanz mit 50 g einer derartigen Mischung so lange am Rückflußkühler zum Sieden, bis sich eine klare Lösung gebildet hat, läßt langsam abkühlen und dann noch einige Stunden bei 0° stehen. Darauf wird die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen vorsichtig abgegossen, diese selbst auf Glaswolle abgesaugt, nochmals aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert, abgesaugt, mit Alkohol wiederholt ausgekocht und im Vakuum bei 100° getrocknet. So erhält man ansehnliche, farblose, perlmutterglänzende Krystallblättchen, die bei 269° schmelzen.

0.1512 g Sbst.: 0.3000 g  $\text{CO}_2$ , 0.0574 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1784 g Sbst.: 30.2 ccm N (19°, 763 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$ . Ber. C 54.14, H 4.20, N 19.45.

Gef. » 54.12, » 4.25, » 19.54.

Rückverwandlung der Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$  (VII.) in die Ausgangssubstanz (I.).

1 g der Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$  wird mit 20 g *N*-Dimethyl-anilin und 1 g Benzaldehyd in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre am Rück-

flußkühler erhitzt. Die nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen entstandene klare Lösung wird noch heiß filtriert. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen feinen, weißen Krystallnadeln abgesaugt, mit heißem Alkohol gewaschen, getrocknet und aus siedendem Nitro-benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 1.35 g. Durch die Bestimmung des Schmelzpunkts, der bei  $298^{\circ}$  liegt und des Mischschmelzpunkts wurde die Identität dieser Substanz mit dem Ausgangsmaterial, der Verbindung  $C_{16}H_{12}O_2N_4$ , einwandfrei festgestellt.

Einwirkung von Furfurol auf den Körper  $C_9H_8O_2N_4$ :

Entstehung der Verbindung IX.

2 g der Verbindung  $C_9H_8O_2N_4$  werden mit 2 g Furfurol und 40 g *N*-Dimethyl-anilin am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei innerhalb von  $\frac{1}{2}$  Stde. klare Lösung eintritt. Die heiße, meist etwas dunkel gefärbte Flüssigkeit wird sofort filtriert und nach dem langsamen Erkalten noch längere Zeit unter Eiskühlung sich selbst überlassen. Der Niederschlag wird abgesaugt, auf Ton abgepreßt und zweimal aus siedendem Nitro-benzol, worin er ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisiert. Die ausgeschiedene Substanz wird dann mit Alkohol mehrere Male ausgekocht und im Vakuum bei  $100^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sie bildet schön ausgebildete, seiden-glänzende, schwach bräunlich gefärbte Krystallprismen, die außer in siedendem Nitro-benzol in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Beim Erhitzen beginnt sie sich bei  $247^{\circ}$  zu bräunen und zersetzt sich bei  $251^{\circ}$  unter starkem Aufblähen, ohne vorher zu schmelzen.

0.1564 g Sbst.: 0.3377 g  $CO_2$ , 0.0506 g  $H_2O$ . — 0.1295 g Sbst.: 22.6 ccm N ( $20^{\circ}$ , 765.8 mm).

$C_{14}H_{10}O_3N_4$ . Ber. C 59.94, H 3.54, N 19.85.

Gef. » 59.71, » 3.62, » 20.13.

Einwirkung von Anisaldehyd auf den Körper  $C_9H_8O_2N_4$ :

Entstehung der Verbindung X.

0.5 g der Verbindung  $C_9H_8O_2N_4$  werden in einem weiten Reagensglas mit soviel Anisaldehyd, als gerade zu ihrer Lösung erforderlich ist, unter dauerndem Umrühren mit einem Glasstabe ganz vorsichtig erhitzt, bis nach einmaligem, kurzem Aufsieden alles in Lösung gegangen ist. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen glänzenden Krystallblättchen werden auf Ton abgepreßt, mit Eisessig ausgekocht, um etwa gebildete Spuren von Anisaldazin zu entfernen, abgesaugt, nochmals auf Ton getrocknet, aus siedendem Nitro-benzol umkrystallisiert, mehrere Male mit Alkohol ausgekocht und im Vakuum bei  $100^{\circ}$  ge-

trocknet. Die Substanz ist vollkommen farblos und schmilzt bei 272—273° zu einer rotbraunen Flüssigkeit, nachdem bei etwa 268° Gelbfärbung eingetreten ist.

0.1068 g Sbst.: 0.2475 g CO<sub>2</sub>, 0.0406 g H<sub>2</sub>O. — 0.1157 g Sbst.: 17.5 ccm N (19°, 758.4 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 63.35, H 4.35, N 17.40.

Gef. » 63.20, » 4.25, » 17.36.

Zur Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel werden 0.2—0.3 g der Anisalverbindung mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) und 10 ccm Essigsäure-anhydrid zum Sieden erhitzt und zersetzt.

0.2662 g Sbst.: 0.1881 g AgJ. — 0.2785 g Sbst.: 0.1992 g AgJ.

Ber. .OCH<sub>3</sub> 9.62. Gef. .OCH<sub>3</sub> 9.33, 9.44.

### Überführung der Verbindung C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (VII.) oder ihres Formylderivates in Dibenzal-carbohydrazid (XI.)

10 g von einer der in der Überschrift genannten Verbindungen werden mit 30-proz. Kalilauge, die mit Wasser auf das 7.5-fache Volumen gebracht wird, unter fortwährendem Ersatz des verdunstenden Wassers so lange zum Sieden erhitzt, bis der Geruch nach Benzaldehyd vollständig verschwunden ist, was nach ca. 4 Stdn. der Fall ist. Die Erscheinungen, die sich während der Reaktion beobachten lassen, sind folgende: Beim Übergießen der Substanz mit Kalilauge tritt zunächst schon in der Kälte fast vollständige Lösung ein. Nach kurzer Zeit jedoch nimmt die ganze Masse ein gelatinöses Aussehen an und beim Kochen scheidet sich ein in Wasser vollständig unlöslicher, gelblicher Körper ab, der nach Beendigung des Versuchs abgesaugt, zunächst aus ziemlich viel siedendem Alkohol, dann aus heißem Methyläthylketon umkrystallisiert wird. Er bildet dann feine, citronengelbe Krystallblättchen von hohem Glanze, die den Schmp. 198° besitzen. Zur Analyse wurde er im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1304 g Sbst.: 0.3224 g CO<sub>2</sub>, 0.0628 g H<sub>2</sub>O. — 0.1066 g Sbst.: 18.4 ccm N (14°, 769 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 67.67, H 5.26, N 21.05.

Gef. » 67.43, » 5.39, » 20.54.

Entstehung der farblosen und gelben Form des Dibenzal-carbohydrazids und ihre Beziehungen zu einander.

Daß bei der Spaltung der Verbindung C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> mit heißen Alkalien gelbes Dibenzal-carbohydrazid entsteht, wurde soeben erwähnt. Wird es dagegen durch Vermischen der alkoholischen Lösung von Carbohydrazid mit Benzaldehyd auf dem üblichen Wege<sup>1)</sup> darge-

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 52, 471 [1895].



stellt, so wird es in vollständig farblosen stark glänzenden Blättchen erhalten. Wird ferner 1 g des durch Spaltung der Verbindung  $C_9H_8O_2N_4$  oder auf anderem Wege erhaltenen Dibenzal-carbohydrazids mit 10 ccm Ameisensäure (spez. Gew. 1.18) übergossen, so verschwindet die gelbe Farbe sofort, und es tritt starker Geruch nach Benzaldehyd auf. Beim schwachen Erwärmen entsteht eine klare Lösung, und beim Abkühlen krystallisieren lange, weiße, seidenglänzende Nadeln aus, die auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

0.1225 g Sbst.: 0.2776 g  $CO_2$ , 0.0580 g  $H_2O$ . — 0.1257 g Sbst.: 20.0 ccm N (21°, 764.2 mm).

$C_{16}H_{16}O_3N_4$ . Ber. C 61.54, H 5.13, N 17.95.

Gef. » 61.81, » 5.29, » 18.23.

Die Substanz beginnt beim Erhitzen im Capillarrohr bei 187° zu sintern und schmilzt mit gelber Farbe bei 189—190°. Sie stellt das ameisensaure Salz des Dibenzal-carbohydrazids vor. Aus der gelben und der farblosen Form des Dibenzalcarbohydrazids bildet sich genau das gleiche Formiat. Beim Kochen mit Alkalien wird gelbes Dibenzal-carbohydrazid gebildet, und ebenso entsteht beim Erhitzen unter Abspaltung von Ameisensäure eine gelbe Schmelze, die, aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, feine, glänzende Krystallblättchen von Dibenzal-carbohydrazid liefert.

Auch beim Erwärmen mit Eisessig gibt das farblose, wie das gelbe Dibenzal-carbohydrazid dasselbe Reaktionsprodukt, ein in feinen, seidenglänzenden Nadeln krystallisierendes Acetat: Beim Erwärmen verliert dieses Essigsäure und bei 194° schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit. Ebenso wird es von Alkalien in der Wärme in die gelbe Modifikation umgewandelt.

Die Entscheidung der Frage, ob etwa zwischen den beiden Modifikationen irgend welche krystallographische Unterschiede bestehen, übernahm auf meine Bitte mit größter Lieb nswürdigkeit Hr. Prof. Dr. A. Johnsen, dem ich dafür meinen besten Dank auch an dieser Stelle aussprechen möchte. Er berichtet über das Ergebnis seiner Untersuchung Folgendes:

**Modifikation 1:** Weiße Blättchen: Stark glänzend, ähnlich wie Naphthalin. Jedes der 1—5 mm Durchmesser zeigenden Blättchen bildet ein Aggregat von hunderten kleiner doppelbrechender Krystalle. Das Krystallsystem ist anscheinend das rhombische, denn die deutlicher umgrenzten Individuen stellen sechseckige Täfelchen mit gerader Auslöschung und senkrechtem Austritt der spitzen, positiven Bisectrix dar; die Achse der mittleren optischen Elastizität läuft einem Seitenpaar des Sechseckes parallel; der optische Achsenwinkel ist in Luft größer, als derjenige des gewöhnlichen Kaliglimmers.

