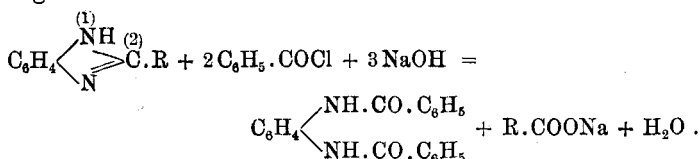


ständig gegen heiße Natronlauge oder Salzsäure, gibt keine Eisenchloridfärbung und wirkt auf Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung nicht ein.

## II. Benzoylierung von Benzimidazolen;

von L. Wolff.

Bei der Benzoylierung von sekundären Benzimidazolen in Gegenwart von Natronlauge erhielten Bamberger und Berlé<sup>1)</sup> nicht die zu erwartenden Monobenzoylbenzimidazole, sondern benzoylierte o-Phenylendiamine; dabei wird der Ring gesprengt und die mittelständige Kohlenstoffgruppe in Form von Fettsäure losgelöst:



Diese bisher nicht aufgeklärte Reaktion hat übrigens, wie von verschiedenen Autoren<sup>2)</sup> bemerkt wurde, keine ganz allgemeine Gültigkeit.

Das kürzlich von mir erwähnte<sup>3)</sup>, eigenartige Resultat, welches bei der Benzoylierung von 1-Phenyl-2-methylbenzimidazol erhalten wurde, veranlaßte mich, diese Reaktion auch bei sekundären Benzimidazolen zu studieren, so bei Benzimidazol selbst, bei 2-Methyl- und 2-Äthylbenzimidazol. Von tertiären Basen wurden untersucht das Phenyl-2-methyl- und das 1-Phenyl-2-äthyl-

<sup>1)</sup> Diese Annalen 273, 342 (1892).

<sup>2)</sup> Niementowski, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1461 (1899).  
O. Fischer, ebenda 34, 932 (1901). Kym und Ratner, ebenda 45, 3239 (1912).

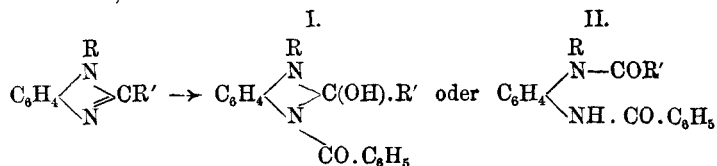
<sup>3)</sup> Diese Annalen 394, 66 (1912).

benzimidazol. Bei allen Versuchen kam *Natronlauge* zur Verwendung. Dabei ergab sich folgendes<sup>1)</sup>:

1. Die sekundären Basen lassen sich entgegen der bisherigen Annahme in die Monobenzoylderivate überführen; die Ausbeuten hängen sehr von den Versuchsbedingungen ab und sind speziell bei Benzimidazol, das Bamberger und Berlé besonders eingehend untersuchten, so klein, daß die Bildung des Benzoylproduktes sich leicht der Beobachtung entziehen kann.

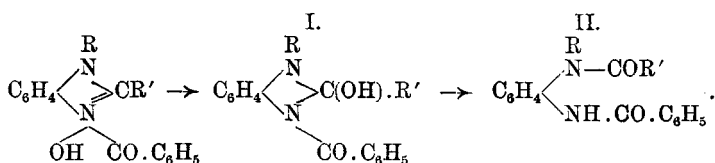
2. Neben dieser Benzoylierung findet noch eine zweite Reaktion statt, die bisher übersehen wurde: die Benzoylderivate werden, wie auch die tertiären Benzimidazole in Additionsprodukte von 1 Mol. Base und 1 Mol. Benzoesäure übergeführt. Letztere bilden die Zwischenglieder bei der von Bamberger und Berlé beobachteten Aufspaltung und gehen dementsprechend unter dem Einfluß von Natronlauge, oder auch von Säuren, in die benzoylierten Phenylendiamine und Fettsäuren, die Endprodukte der Reaktion, über. Letztere entstehen infolgedessen auch bei der Benzoylierung.

Für die Additionsprodukte kommen zwei Formeln in Betracht,

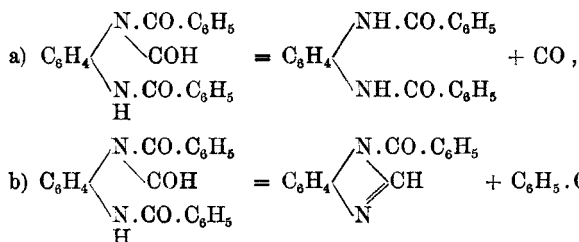


gleichgültig, ob die Anlagerung des Benzoylchlorids — unter Austausch des Chloratoms gegen Hydroxyl — am Stickstoff oder an die Doppelbindung erfolgt; im ersteren Fall würde die Hydroxylgruppe vom Stickstoff an den Kohlenstoff wandern:

<sup>1)</sup> Während des Druckes dieser Abhandlung erschien eine Arbeit von O. Gerngroß [Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1908 (1913)], welche die Benzoylierung von Imidazolen und Benzimidazol in Benzol- oder Natriumcarbonatlösung zum Gegenstand hat.



Eine endgültige Entscheidung zwischen den Formeln I und II kann vorerst nicht getroffen werden, zumal mit der Möglichkeit der Umlagerung beider Formen gerechnet werden muß; doch spricht das Gesamtverhalten zugunsten der Phenylendiaminformel II, welche die leicht, bisweilen schon durch heißen Alkohol erfolgende Abspaltung einer Acylgruppe ohne weiteres verständlich macht. Auch die Zersetzungen, welche das Formyldibenzoylphenylendiamin beim Erhitzen erleidet:



lassen sich hierfür heranziehen, und speziell die Reaktion b) ist bei benzoilylierten Phenylendiaminen schon früher beobachtet<sup>1)</sup> worden.

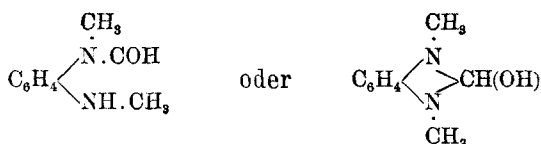
Bei den Benzoylierungen entstehen ferner ölige Substanzen, die in Äther löslich sind und bisher in ganz reinem Zustand nicht erhalten werden konnten. Einige derselben gehen beim Stehen ihrer ätherischen Lösungen in die schwer löslichen Benzoesäureadditionsprodukte über und stellen vielleicht die Benzimidazole der Formel I vor.

Über solche *Benzimidazole*, welche zuerst von Niementowski<sup>2)</sup> aus Benzimidazoljodmethylenen mit Natronlauge erhalten wurden, liegen sorgfältige Unter-

<sup>1)</sup> Bamberger und Berlé, diese Annalen 273, 347 (1892).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1886 (1887).

suchungen von O. Fischer<sup>1)</sup> vor. Ihre Bildungsweise unterscheidet sich nicht von der der Benzoessäureadditionsprodukte, denn die Anlagerung des Benzoylchlorids oder des Methyljodids wird wahrscheinlich in gleicher Weise erfolgen. Aber auch in ihrem Verhalten, besonders gegen Natronlauge, zeigen beide Reihen Übereinstimmung: Sie werden bald sehr leicht, bald schwer in die Fettsäuren und die Phenylendiamine gespalten. Die Unterschiede, welche sich in dem stärkeren oder geringeren basischen Charakter geltend machen, sind durch die verschiedenartigen Gruppen am Stickstoff bedingt und ließen sich voraussehen. O. Fischer hat bei Erörterung der Konstitutionsfrage die Benzimidazolformel I bevorzugt; es muß aber doch gesagt werden, daß keine der bekannten Reaktionen in Widerspruch steht mit der anderen Auffassung (Phenylendiaminformel). Die Bildung von Nitrosoverbindungen<sup>2)</sup> aus Benzimidazololen, die Tatsache, daß einerseits aus symmetrischem Dimethyl-o-phenylendiamin und Ameisensäure, andererseits aus 1-Methylbenzimidazol mit Jodmethyl und Natronlauge<sup>3)</sup> dieselbe Verbindung



entsteht, setzen bei Annahme der Benzimidazolformel eine Umlagerung voraus.

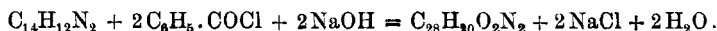
Bei der Benzoylierung des 1-Phenyl-2-methylbenzimidazols entsteht neben dem Benzoessäureadditionsprodukt noch ein höher benzoilylierter Körper (Schmelzpunkt 165<sup>0</sup>) und eine sirupförmige Verbindung, die bei

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4203 (1901). Journ. prakt. Chemie **73**, 419 (1906).

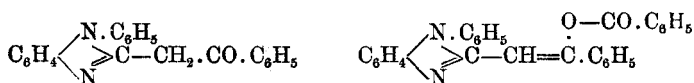
<sup>2)</sup> O. Fischer, Journ. prakt. Chem. **73**, 423 (1906).

<sup>3)</sup> O. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 938 (1901).

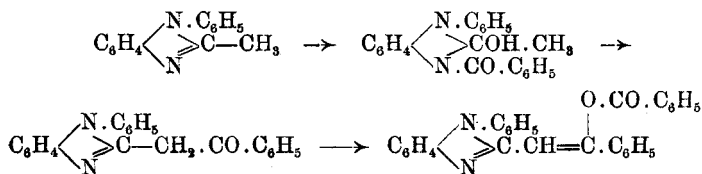
weiterer Benzoylierung in die Verbindung vom Schmelzpunkt 165° übergeht. Letztere entsteht nach der Gleichung:



Sie spaltet schon in kalter alkoholischer Lösung eine Benzoylgruppe ab unter Bildung des 1-Phenyl-2-benzoylmethylbenzimidazols (Schmelzpt. 119°) und wird aus letzterem durch Benzoylieren zurückerhalten. Die Base (Schmelzpt. 119°) erweist sich in ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin usw. als Keton, enthält also die Benzoylgruppe an Kohlenstoff gebunden, gibt im Gegensatz zu ihrem Benzoylderivat (Schmelzpt. 165°) eine Eisenchloridfärbung und liefert mit alkoholischem Natriumhydroxyd ein Salz, das durch Wasser hydrolytisch gespalten wird. Beide Basen werden durch Phenylhydrazin in der Kälte sofort in das nämliche Phenylhydrazon übergeführt, und es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß das Benzoylprodukt (165°) sich von dem Enol (119°) folgendermaßen ableitet:



Über die Reaktion kann man sich folgende Vorstellung machen:



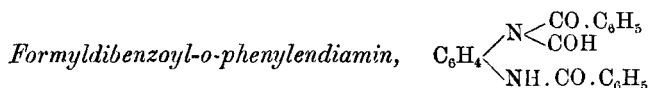
### Experimenteller Teil.

(Von *L. Wolff*, *R. Grün* und *F. Kolasius*.)

Zur Benzoylierung wurden die Benzimidazole in 10prozentiger Natronlauge (4 oder 6 Mol.) gelöst oder aufgeschlemmt und mit 2 oder 4 Mol. Benzoylchlorid tüchtig geschüttelt, das in ein oder zwei Portionen zugegeben war.

Das abgeschiedene Produkt erwies sich stets als ein Gemenge, aus dem mit Äther die Monobenzoylderivate nebst öligen Substanzen extrahiert wurden, während der ungelöste Teil an Chloroform die Acylphenylendiamine abgab. Zurück blieb Dibenzoyl-*o*-phenylendiamin, das durch Schmelzpunkt (etwa 300°) und bisweilen durch eine Stickstoffbestimmung identifiziert wurde. Die erhaltenen Acylphenylendiamine lösen sich meist in konz. Salzsäure und werden durch Wasser gefällt.

### 1. Versuche mit Benzimidazol.



Dem Reaktionsprodukt konnte mittelst Äther etwas Benzoesäure und sehr wenig Benzoylbenzimidazol (Schmelzpunkt 92°), dann mittelst Chloroform das Formyldibenzoylphenylendiamin entzogen worden, während Dibenzoylphenylendiamin ungelöst blieb. Das Formylprodukt krystallisiert aus Chloroform-Ligroin in Nadeln, die bei 155—156° schmelzen.

0,1410 g gaben 0,3794 CO<sub>2</sub> und 0,0593 H<sub>2</sub>O.

0,2136 g „ 15,6 ccm Stickgas bei 23° und 750 mm Druck.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	73,21	73,38
H	4,68	4,70
N	8,16	8,31

Die Verbindung wird schon beim Kochen mit Alkohol, leichter durch Salzsäure oder Natronlauge in Dibenzoylphenylendiamin und Ameisensäure gespalten, welche letztere an dem Verhalten ihres Silbersalzes erkannt wurde.

Beim *Erhitzen* für sich auf 180—200° entwickelt das Formylderivat Kohlenoxyd unter gleichzeitiger Sublimation von Benzoesäure (Schmelzp. 121°); in dem Rückstand ließ sich mit Chloroform das Dibenzoylphenylendiamin von dem Benzoylbenzimidazol abtrennen; letzteres schmolz bei 92° und konnte durch Salzsäure oder Natronlauge in seine Komponenten zerlegt werden.

0,1516 g gaben 0,4208 CO<sub>2</sub> und 0,0631 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>2</sub>	Gef.
C	75,62	75,70
H	4,54	4,66

## 2. Benzoylierung von 2-Methylbenzimidazol.

a) *Benzoyl-2-methylbenzimidazol* wurde dem Reaktionsprodukt mittelst Äther als bald erstarrende Masse entzogen, von dem anhaftenden Öl auf Ton abgetrennt und aus warmem, verdünnten Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzp. 86° erhalten.

0,1293 g gaben 0,3610 CO<sub>2</sub> und 0,0599 H<sub>2</sub>O.

0,1336 g „ 14,0 ccm Stickgas bei 14° und 747 mm Druck.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> ON <sub>2</sub>	Gef.
C	76,27	76,13
H	5,13	5,18
N	11,9	12,15

Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Salzsäure, schwer in Ligroin und Wasser; wird durch Salzsäure oder Natronlauge leicht in die Komponenten zerlegt.

b) *Acetyldibenzoylphenylendiamin* wird dem von Äther ungelösten Anteil mit Chloroform entzogen, wobei wenig Dibenzoylphenylendiamin ungelöst bleibt. Es entsteht auch bei der Benzoylierung des Benzoylmethylbenzimidazols (Schmelzp. 86°) und krystallisiert aus heißem Benzol oder Alkohol in Prismen, die bei 154° schmelzen.

0,1390 g gaben 0,3764 CO<sub>2</sub> und 0,0655 H<sub>2</sub>O.

0,1415 g „ 9,6 ccm Stickgas bei 14° und 756 mm Druck.

	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	73,7	73,8
H	5,1	5,27
N	7,84	8,07

Es wird in alkoholischer Lösung durch Salzsäure oder Natronlauge in Dibenzoylphenylendiamin und Essigsäure zersetzt; dabei entsteht auch wenig Benzoesäure.

## 3. Benzoylierung von 2-Äthylbenzimidazol.

Die Trennung der Produkte geschah wie beim Methylbenzimidazol; auch hier entstand noch ein gelbes, nicht näher untersuchtes Öl.

a) Das *Monobenzoylprodukt* bildet farblose Tafeln (Schmelzp.  $89^{\circ}$ ) aus Äther-Ligroin und wird durch Salzsäure oder Natronlauge leicht verseift.

0,1414 g gaben 0,3978  $\text{CO}_2$  und 0,0730  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1428 g „ 14,0 ccm Stickgas bei  $17^{\circ}$  und 737 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_2$	Gef.
C	76,74	76,72
H	5,64	5,78
N	11,22	11,19

b) *Propionyl-dibenzoylphenylendiamin* aus Chloroform-Ligroin, schmilzt bei  $124^{\circ}$  klar und trübt sich bei höherer Temperatur. Es wird durch Salzsäure oder Natronlauge in Dibenzoylphenylendiamin und Propionsäure verseift; dabei bildet sich auch wenig Benzoesäure.

0,1411 g gaben 0,3818  $\text{CO}_2$  und 0,0724  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2281 g „ 14,7 ccm Stickgas bei  $16^{\circ}$  und 747 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$	Gef.
C	74,15	73,80
H	5,41	5,74
N	7,54	7,47

#### 4. Versuche mit 1-Phenyl-2-äthylbenzimidazol.

Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde zunächst das *Propionylaminodiphenylamin* dargestellt durch Eintragen von 20 g o-Aminodiphenylamin in 36 g warmes Propionsäureanhydrid und Entfernen der Säure im Vakuum über Kalk. Die mit Wasser ausgewaschene Krystallmasse kommt aus warmem Alkohol in Nadeln heraus, die bei  $144^{\circ}$  schmelzen, sich in Chloroform leicht, in Äther ziemlich schwer lösen.

0,1500 g gaben 15,2 ccm Stickgas bei  $14^{\circ}$  und 743 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}_2$	Gef.
N	11,7	11,8

Es löst sich in 8 Tln. 10 prozentiger Salzsäure im Laufe mehrerer Stunden auf, und Soda scheidet daraus das *1-Phenyl-2-äthylbenzimidazol* zunächst als Öl ab, das dann erstarrt und aus Äther-Ligroin in Tafeln vom Schmelzp.  $45^{\circ}$  heraus kommt; nur in Wasser und Ligroin schwer löslich.



0,1843 g gaben 0,5476 CO<sub>2</sub> und 0,1078 H<sub>2</sub>O.

0,1249 g „ 13,4 ccm Stickgas bei 12° und 759 mm Druck.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	81,1	81,03
H	6,3	6,4
N	12,6	12,8

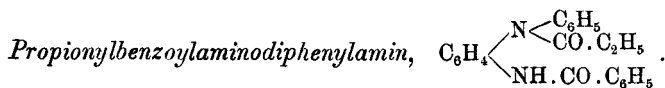
Das in Prismen krystallisierende *salzsaure Salz* ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

0,1557 g verloren im Vakuum 0,0107 g.

0,1999 g gaben 0,1042 AgCl.

0,1519 g „ 13,6 ccm Stickgas bei 16° und 747 mm Druck.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> Cl.H <sub>2</sub> O	Gef.
H <sub>2</sub> O	6,5	6,8
Cl	12,8	12,8
N	10,17	10,37



Das Reaktionsprodukt, welches beim Benzoylieren von 3 g Phenyläthylbenzimidazol mit 7 g Benzoylchlorid in 50 ccm 10 prozentiger Natronlauge von 50° entsteht, bildet eine halb feste Masse, der Äther ein nicht näher untersuchtes Öl entzieht, während die Acylverbindung ungelöst bleibt. Es kommt aber auch vor, daß die Masse sich nahezu vollständig in Äther löst, der beim Stehen dann die schwer lösliche Acylverbindung abscheidet. Man gewinnt den Eindruck, daß letztere erst aus dem öligen Körper, der vielleicht das Benzimidazolol ist, durch Umlagerung entsteht.

Die Acylverbindung löst sich schwer in Äther, Ligroin und konz. Salzsäure, leicht in Chloroform und krystallisiert aus heißem Alkohol in Tafeln vom Schmelzpunkt 157°.

0,1531 g gaben 0,4292 CO<sub>2</sub> und 0,0840 H<sub>2</sub>O.

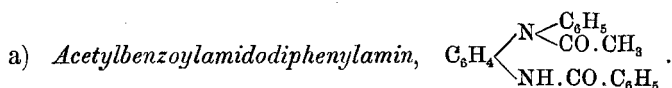
0,1332 g „ 9,6 ccm Stickgas bei 16° und 747 mm Druck.

	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	76,7	76,46
H	5,86	6,13
N	8,16	8,37

Sie ist gegen Salzsäure und Natronlauge ziemlich beständig und wird von warmem alkoholischen Kali in Benzoylamidodiphenylamin<sup>1)</sup> (Schmelzp. 136°) und Propionsäure (neben wenig Benzoesäure) gespalten.

### 5. Benzoylierung von 1-Phenyl-2-methylbenzimidazol.

Je 6 g der Base<sup>2)</sup> wurden in 80 ccm 10 prozentiger Natronlauge von 50—60° suspendiert und mit 12 g Benzoylchlorid geschüttelt. Der abgeschiedenen, mit Wasser gewaschenen, halbfesten Masse läßt sich mit Äther ein dickes Öl entziehen, das nach Abtreibung des Äthers bei wiederholter Benzoylierung noch weitere Mengen des in Äther schwer löslichen Produktes gibt, wobei das Öl fast vollkommen verschwindet. Das krystallinische Produkt kann durch mehrfaches Umkrystallisieren aus 2 Tln. heißem Benzol in das Acetylbenzoyldiphenylamin (Schmelzp. 123°) und ein schwerer lösliches Benzoylprodukt (Schmelzp. 165°) zerlegt werden.



Diese, mittelst Benzol von ihrem Begleiter abgetrennte Verbindung schmilzt anfänglich bei 100—110° unter Gasentwicklung und wird durch weitere Reinigung mit heißem verdünnten Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 122° erhalten. Ausbeute 4 g aus 18 g der Base.

0,1461 g gaben 0,4075 CO<sub>2</sub> und 0,0753 H<sub>2</sub>O.

0,1523 g „ 11,4 ccm Stickgas bei 22° und 742 mm Druck.

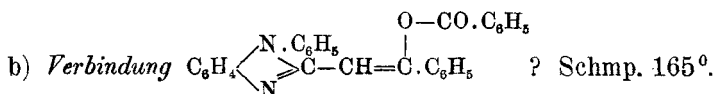
	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	76,3	76,1
H	5,5	5,7
N	8,5	8,4

Schwer löslich in Äther, Ligroin und verdünnter Salzsäure, etwas leichter in konz. Salzsäure; wird durch heiße

<sup>1)</sup> Diese *Annalen* **394**, 67 (1912).

<sup>2)</sup> Diese *Annalen* **394**, 65 (1912).

alkoholische Natronlauge in Essigsäure und Benzoylamidodiphenylamin<sup>1)</sup> (Schmelzp. 136°) gespalten.



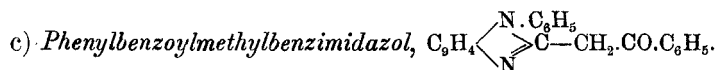
Sie krystallisiert aus 4 Tln. heißem Benzol in Nadeln (Schmelzp. 165°), die sich in Chloroform leicht, in Äther, verdünnter Salzsäure oder Natronlauge schwer lösen. Die alkoholische Lösung gibt keine Eisenchloridfärbung.

0,1221 g gaben 0,3620 CO<sub>2</sub> und 0,0537 H<sub>2</sub>O.

0,1388 g „ 8,2 ccm Stickgas bei 22° und 752 mm Druck.

	Ber. für C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	80,77	80,86
H	4,8	4,9
N	6,7	6,77

Sie ist dadurch ausgezeichnet, daß sie schon in kalter, rascher in heißer alkoholischer Lösung eine Benzoylgruppe abspaltet unter Bildung des Phenylbenzoylmethylbenzimidazols; diese Spaltung kann auch durch die 30fache Menge 20prozentiger heißer Salzsäure bewirkt werden, wobei Benzoylchlorid entweicht und die zunächst ölig werdende Substanz sich löst. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat (Schmelzp. 240—245°) ab, aus dem Natronlauge das im folgenden beschriebene Benzimidazol in Freiheit setzt.



Es krystallisiert beim langsamen Verdunsten seiner ätherischen Lösung in großen Tafeln oder Prismen (Schmelzp. 119°), löst sich leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

0,1726 g gaben 0,5121 CO<sub>2</sub> und 0,0804 H<sub>2</sub>O.

0,2000 g „ 15,4 ccm Stickgas bei 12° und 752 mm Druck.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> ON <sub>2</sub>	Gef.
C	80,77	80,92
H	5,17	5,1
N	9,0	9,12

<sup>1)</sup> Diese Annalen 394, 67 (1912).

Als ein zur Enolisierung neigendes Keton gibt es in alkoholischer Lösung eine grüne Eisenchloridreaktion und wird in alkoholischer Suspension auf Zusatz von Natriumhydroxyd in ein krystallinisches Salz übergeführt, das mit Wasser hydrolytisch zerfällt.

Bei der Benzoylierung liefert es das vorbeschriebene Benzoylprodukt vom Schmelzp.  $165^{\circ}$  in nicht guter Ausbeute zurück.

*Salzsaures Salz.* Die Verbindung wird in Berührung mit Salzsäure ölig und erstarrt dann zu dem in Salzsäure und Benzol schwer löslichen, in Chloroform leicht löslichen Salz. Dicke Prismen, die bei  $240\text{--}245^{\circ}$  unter Gasentwicklung schmelzen und durch Wasser hydrolytisch gespalten werden.

0,1313 g gaben 9,0 ccm Stickgas bei  $16^{\circ}$  und 754 mm Druck.  
0,1449 g „ 0,0587 AgCl.

	Ber. für $C_{21}H_{16}ON_2.HCl$	Gef.
N	8,05	8,04
Cl	10,17	10,02

*Semicarbazon.* Es fällt aus der alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von Semicarbazidchlorhydrat und Soda aus und krystallisiert aus heißem Chloroform, dem man etwas Alkohol zusetzt, in farblosen Prismen (Schmelzpunkt  $202^{\circ}$ ) aus. In Äther und Alkohol schwer löslich.

0,1383 g gaben 0,3612  $CO_2$  und 0,0675  $H_2O$ .  
0,1388 g „ 22,8 ccm Stickgas bei  $17^{\circ}$  und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{19}ON_5$	Gef.
C	71,5	71,23
H	5,2	5,45
N	19,0	19,0

Es gibt keine Eisenchloridreaktion und wird durch konz. Salzsäure, welche die Verbindung leicht löst, in die Komponenten gespalten.

*Phenylhydrazon.* Es scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Base und Phenylhydrazin aus und kann auch mittelst Phenylhydrazin aus dem eben beschriebenen Benzoylprodukt vom Schmelz-

punkt 165° erhalten werden; in letzterem Falle entsteht nebenbei Benzoylphenylhydrazin (Schmelzp. 168°). Das Phenylhydrazon löst sich ziemlich leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Alkohol und krystallisiert aus Chloroform-Alkohol in farblosen Prismen, die bei 164° schmelzen.

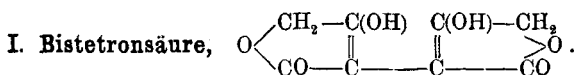
0,1440 g gaben 18,0 ccm Stickgas bei 21° und 743 mm Druck.

	Ber. für C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>	Gef.
N	14,0	14,17

In konz. Salzsäure löst es sich mit gelber Farbe und wird in die Komponenten gespalten.

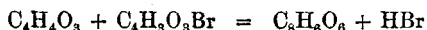
### III. Über Abkömmlinge der Tetronsäure;

von L. Wolff.



(Mitbearbeitet von H. Junker.)

Das Auftreten dieser Säure habe ich bei verschiedenen Versuchen beobachtet, bei denen Bromtetronsäure und Tetronsäure in Wechselwirkung treten konnten, so z. B. bei der Überführung von Bromtetronsäure in Tetronsäure mittelst Natriumamalgam. Die Umsetzung beider Säuren nach der Gleichung



ließ sich erst auf einem kleinen Umweg erreichen, als an Stelle fertig gebildeter Tetronsäure *nascierende* Tetronsäure zur Verwendung kam. Hierzu eignet sich besonders die Propylidenbistetronsäure<sup>1)</sup>, welche sich leicht aus Tetronsäure und Aceton bildet und beim Erwärmen

<sup>1)</sup> Diese Annalen 315, 154 (1901).