Ueber die Verkettung aromatischer Aminosäuren;
von *Hans Meyer*.

(Eingelaufen beim Redactions-Comité der Lieben-Festschrift
am 3. Juni 1906.)

Im Jahre 1902 haben Anschütz, Schmidt und Greifenberg¹⁾ aus dem o-Carboxyphenylmethyloxophenmiazin die o-Amidobenzoylanthranilsäure

erhalten, die erste und bisher einzig bekannte Substanz, welche den Aminobenzoylrest mit einer Aminosäure verkettet enthält.

Vor Kurzem nun wurde diese Substanz von Mohr und Köhler²⁾ als Nebenproduct der Isatosäuredarstellung nach dem D. R. P. 127 138 und von mir³⁾ bei der Anthranilsäuredarstellung nach dem D. R. P. 55 988 erhalten.

Die nunmehr leicht zugängliche Substanz kann zum Aufbau mehrfach verketteter Aminosäuren verwendet werden; einige einschlägige Versuche seien im Folgenden mitgetheilt.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3477 (1902).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1057 (1906).

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1451 (1906).

Allgemeines über die Verkettung aromatischer Aminosäuren.

Meine ersten Bestrebungen waren naturgemäss dahin gerichtet, die Methoden, nach denen E. Fischer und Curtius die Vereinigung aliphatischer Aminosäurereste realisirt haben, auf die Benzolreihe anzuwenden.

Alle Bemühungen aber, sei es aus den Estern, sei es vermittelt der Chloride derartige Verkettungen zu erzielen, sind insofern gescheitert, als stets entweder alkalionlösliche, anhydridartige — wenn auch öfter schön krystallisirende — oder amorphe Substanzen entstanden.

Es wurden daher vorläufig die diesbezüglichen Versuche eingestellt und ein, wenn auch umständlicherer, so doch verheissungsvollerer Weg eingeschlagen.

Das Princip des Verfahrens ist stets das gleiche: die primäre Aminosäure wird in ihr Nitrobenzoylderivat übergeführt und dieses in geeigneter Weise reducirt. Die so erhaltene Substanz wird wieder nitrobenzoylirt und reducirt u. s. f.:

Der experimentellen Durchführung dieses Programmes stellt sich vor allem die mit steigendem Molekulargewichte rasch zunehmende Schwerlöslichkeit der Salze mit Säuren und Basen hindernd in den Weg. Auch sind wiederum die m- und p-Nitrobenzoylanthranilsäuren an sich viel schwerer löslich, als die entsprechenden Derivate der Orthoreihe.

Aus diesem Grunde und weil die Anthranilsäurederivate interessanten Orthocondensationen zugänglich sein konnten, wur-

den vorläufig nur die mittelst o-Nitrobenzoylchlorid erhältlichen Polyaminosäuren näher untersucht.

Die *Einführung des Nitrobenzoylrestes* geschieht am besten nach Art der Schotten-Baumann'schen Reaction unter Anwendung ätherischer Chloridlösung und der Alkalisalze der Aminosäuren bei Gegenwart von viel Wasser. Da schon die Anthranoylanthranilsäureverbindung des Kaliums und Natriums (sowie des Ammoniums, das hier natürlich nicht in Betracht kommt) in kaltem Wasser schwer löslich sind, zumal bei Gegenwart von überschüssigem Alkali, und eine möglichst quantitative Umsetzung erforderlich ist, so wurden die weit löslicheren *Lithiumsalze* verwendet.

Die *Reduction der Nitroderivate* wurde auf die verschiedenste Art versucht; als einzig befriedigendes Verfahren erwies sich die elegante Titanchlorürmethode von Knecht und Hibbert⁴⁾, die durch eine Modification noch beträchtlich geeigneter gemacht werden konnte.

Nach Knecht hat die Reduction mit Titantrichlorid in wässrig-salzsaurer Lösung zu erfolgen; die Beendigung der Reaction wird dementsprechend durch Schwerlöslichkeit der zu reducirenden oder der bei der Hydrogenisirung entstehenden Producte verzögert, resp. ganz in Frage gestellt.

Man erhält nun im Allgemeinen ebenso gute Resultate bei schwer in Wasser löslichen Substanzen aber unvergleichlich bessere, wenn man den Nitrokörper in kochender alkoholischer Lösung reducirt; die Details der Ausführung sind im experimentellen Theile gegeben.

Was die *Eigenschaften der Anthranoylanthranilsäuren* anbelangt, so sind die zwei- und dreikernigen Verbindungen gut krystallisirende Producte; die o-Nitrobenzoyldianthranoyl-

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 166, 1549 (1903). — Siehe auch Hans Meyer, *Anleitung zur quantitat. Bestimmung d. organ. Atomgruppen*, 2. Aufl., Seite 174 (1904).

anthranilsäure wird als kreidiges, mikrokristallinisches Pulver erhalten.

Bei der Trianthranoylanthranilsäure endlich scheint die Grenze der Krystallisirbarkeit erreicht zu sein.

Salpetrige Säure verwandelt die mehrkernigen o-Aminosäuren in Derivate des n-Phenylphen- β -triazons:

Für den Mechanismus dieser Reaction giebt es zwei Erklärungen. Entweder findet intermediäre Bildung eines Diazokörpers statt:

oder die Imidgruppe giebt ein Nitrosoderivat, das unter Wasserabspaltung und Ringschluss mit der Aminogruppe reagirt:

Letzterer Reactionsverlauf dürfte der wahrscheinlichere sein, und zwar aus zwei Gründen.

Das primäre, nicht isolirbare Zwischenproduct der Reaction zwischen der salpetrigen Säure und der Aminosäure verleiht der Lösung intensiv gelbe Färbung, die nach kurzer Zeit vollkommen verblasst, während das ganz farblose Triazon sich abscheidet. Diazosalze sind wohl stets farblos, während die Nitrosokörper gefärbt sind.

Weiter mangelt der gelben Lösung die Fähigkeit, mit Phenolen und Aminen unter Farbstoffbildung zu reagiren, was unter der Annahme einer intermediären Diazosalzbildung, namentlich unter Berücksichtigung des weiterhin Mitgetheilten, kaum erklärlich ist.

Ueber das n-Phenylphen- β -triazon selbst schreibt Mehner⁵⁾:

„Gegen Säuren selbst ist es recht beständig, auch beim Kochen wird es nicht verändert. Erhitzt man es aber mit rauchender Salzsäure im Druckrohre drei Stunden auf 130 bis 140°, so ist vollständige Spaltung eingetreten.“

Beim Erwärmen mit Alkalien tritt gleichfalls Aufspaltung an der Stelle der Carbonylnickstoffbindung ein und es entsteht diazoaminobenzol-o-carbonsaures Salz:

Es ist nun sehr interessant, zu beobachten, wie der Eintritt des Carboxyls in Orthostellung die Stabilitätsverhältnisse des Triazonringes beeinflusst: die Festigkeit der Carbonylnickstoffbindung wird erhöht und der Zusammenhalt zwischen den doppelt gebundenen und dem einfach gebundenen Stickstoff gelockert, so dass nunmehr bei der Ringsprengung durch Säuren Bildung einer Diazoverbindung erfolgt:

⁵⁾ Journ. f. pract. Chem. **63**, 269 (1901).

Diese Aufspaltung erfolgt rasch beim Kochen des Triazon-derivates mit verdünnter Mineralsäure. Erhitzt man weiter, so wird elementarer Stickstoff abgespalten und es entsteht ein Salicylsäurederivat:

das mit Essigsäureanhydrid einen Körper der Formel

liefert.

Kocht man aber das Triazon bei Gegenwart eines Reduktionsmittels (Titanchlorür), so wird Benzoylanthranilsäure gebildet.

Erhitzt man das Triazon bei Gegenwart eines Amins (α -Naphtylamin) oder Phenols (β -Naphtol, Schäffer'sche oder R-Säure), so wird der Diazorest im status nascens fixirt und es tritt Bildung eines Farbstoffes ein.

Wir haben hier das sehr merkwürdige und bisher ohne Analogie dastehende Phänomen der Kuppelung von Phenolen mit einem Diazokörper in stark mineralaurer, heisser Lösung.

Wie nicht anders zu erwarten, kann natürlich diese Azofarbstoffbildung nur mit rasch kuppelnden Phenolen erfolgen, da Entstehungs- und Zersetzungstemperatur des Diazokörpers zusammenfallen. Kocht man also das Triazon bei Gegenwart z. B. von G-Säure, so tritt durchaus keine Färbung auf und der gesammte Diazostickstoff entweicht.

Die Aufspaltung des Triazonringes findet übrigens auch bei schwächerer Concentration der Wasserstoffionen statt, denn beim Kochen mit Eisessig und β -Naphtol kuppelt die Substanz ebenfalls, nur viel langsamer.

Ganz anders als das Derivat der Anthranoylanthranilsäure verhält sich das Product der Einwirkung salpetriger Säure auf Dianthranoylanthranilsäure. Man sieht hierbei deutlich, dass die unmittelbare Nähe des Carbonyls in dem *n*-(Phenylorthocarbonsäure-)phen- β -triazon die leichte Aufspaltbarkeit des Triazonringes bedingt. Der Körper:

ähnelt in seinem Verhalten vielmehr dem nicht substituirten Triazon, indem er beim Kochen mit Säuren nicht angegriffen wird und auch mit β -Naphtol nur sehr träge reagirt.

Experimenteller Theil.

1. Anthranoylanthranilsäure.

Diese im Uebrigen bereits ausreichend charakterisirte Säure lässt sich sehr bequem aus *o*-Nitrobenzoylanthranilsäure mittelst Titanchlorür darstellen. Die *o*-Nitrobenzoylanthranilsäure ihrerseits wurde durch Schütteln von in Wasser gelöstem anthranilsaurem Kalium mit, im gleichen Volum Aether gelöstem *o*-Nitrobenzoylchlorid als zuerst rothgelbe, krümelige Masse erhalten, die abgesaugt, gut mit siedendem Wasser ge-

waschen, getrocknet und zwei Mal aus einem Toluol-Alkoholgemisch umkrystallisirt wurde.

Man erhält so eine farblose, am Lichte bald gelblich werdende Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 239° liegt. Die Säure ist fast unlöslich in Wasser und Toluol, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

0,318 g brauchten zur Neutralisation 11,2 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH.

	Berechnet	Gefunden
Molgew.	286	284

Behufs *Reduction* wird die Nitrosäure in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade in kochendem Alkohol gelöst und unter stetem Rühren aus einer Bürette so lange 20-procentige Titanlösung zugetropft, bis die anfangs momentan eintretende Entfärbung auch nach einige Minuten dauerndem Weiterkochen ausbleibt. Man verdünnt nunmehr stark mit siedendem Wasser und kocht noch einige Zeit auf freiem Feuer. Dann wird die heisse Lösung von der pulverig ausgeschiedenen Titansäure abgesaugt und das nach dem Erkalten in schönen Nadeln anschliessende Hydrochlorid durch Lösen in Lauge und Wiederausfällen in die freie Aminosäure verwandelt, die sofort ganz rein erhalten wird. Farblose Nadeln, Mischschmelzp. 203° .

Der Anthranilsäuremethylester findet bekanntlich wegen seines ausserordentlich intensiven Geruches Anwendung in der Parfümerie. Es erschien deshalb interessant, den Methylester der aminobenzoylirten Anthranilsäure in dieser Hinsicht zu prüfen. Auch wurde gehofft, dass sich der Methylester zu Verkettungsreactionen eignen würde. Dass letztere Erwartung sich nicht erfüllte, wurde schon weiter oben erwähnt und auch in der anderen Richtung enttäuschte der Ester, da er sich nach entsprechender Reinigung als geruchlos erwies.

Zur Darstellung des *Anthranoylanthranilsäuremethylesters* wurde die Aminosäure drei Stunden lang mit Methylalkohol

und concentrirter Schwefelsäure gekocht und nach dem Verdünnen und Alkalischemachen mit Chloroform extrahirt.

Letzteres hinterliess einen durch Reiben leicht zum Krystallisiren zu bewegenden Syrup. Der nach einigem Stehen ganz harte Krystallkuchen wurde aus Methylalkohol, worin die Substanz recht schwer löslich ist, zwei Mal umkrystallisirt. Hübsche, fast farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 118—119°.

0,2240 g gaben 0,1952 Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O	11,5	11,5

2. Aufbau der Dianthranoylanthranilsäure,

Durch Schütteln von in Wasser gelöstem anthranoylanthranilsaurem Lithium mit ätherischem *o*-Nitrobenzoylchlorid wird die *o*-Nitrobenzoylanthranoylanthranilsäure in guter Ausbeute erhalten. Das Rohproduct wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und mit Alkohol verrieben, dann wiederholt aus siedendem 96-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Schöne, glänzende, fast farblose Krystalle, die bei 224° unter Gasentwicklung schmelzen. Das nicht ganz reine Product färbt sich am Lichte rasch intensiv roth. Die reine Säure ist viel beständiger. Sie bildet gern übersättigte Lösungen.

0,2343 g gaben 0,5364 CO₂ und 0,0830 H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C ₂₁ H ₁₅ O ₆ N ₃	Gefunden
C	62,2	62,5
H	3,7	3,8

Die Reduction der Nitrosäure gelingt quantitativ nach folgender Vorschrift.

Je 10 g Säure werden auf dem Wasserbade in einer grossen Porzellanschale in 500 g Alkohol gelöst und zum Sieden erhitzt. Nunmehr werden 125 ccm 20-procentige Titanlösung portionenweise eingerührt. Nach kurzem Kochen erfüllt sich die schwach violett gefärbte, klare Flüssigkeit plötzlich mit farblosen Nadeln des Hydrochlorids. Man setzt drei Liter siedendes Wasser zu und erhitzt auf freier Flamme eine halbe Stunde lang zum Kochen. Nunmehr wird mit Lithiumhydroxyd vorsichtig alkalisch gemacht und die Flüssigkeit in hohen, schmalen Bechergläsern auf etwa 40° abkühlen gelassen. Dabei setzt sich das schwer filtrirbare Titanoxydhydrat gut ab. Man decantirt, saugt den Niederschlag ab, kocht nochmals mit Wasser aus und fällt die vereinigten Filtrate mit verdünnter Essigsäure.

Die voluminöse, fast farblose Fällung wird abgesaugt, mit heissem Wasser und Alkohol gewaschen und hierauf mit Methylalkohol am Rückflusskühler gekocht, wobei das Product in eine pulverige, schwach gelbe Masse übergeht, aber nur wenig gelöst wird. Man krystallisirt jetzt aus Amylacetat um, welches den Körper in der Hitze leicht löst und beim Erkalten in Form schwach gelblich gefärbter Nadeln wieder ausfallen lässt. In ein auf 200° vorgewärmtes Bad gebracht, schmilzt die Substanz bei 228° unter Gasentwicklung, wird gleich darauf wieder fest und zersetzt sich erst bei sehr hoher Temperatur.

0,2011 g gaben 0,4952 CO₂ und 0,0857 H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₁ H ₁₇ O ₄ N ₃	
C	67,2	67,1
H	4,5	4,7

3. Aufbau der Trianthranoylanthranilsäure,

Die *o*-Nitrobenzoyldianthranoylanthranilsäure, nach Schotten-Baumann aus dianthranoylanthranilsaurem Lithium erhalten und durch Auskochen mit Wasser und Alkohol, endlich durch Lösen in viel siedendem Methylalkohol gereinigt, bildet ein kreibiges, schmutzig weisses Pulver, das sich bei der Betrachtung unter dem Mikroskope als deutlich krystallinisch erwies. Die Substanz hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sie beginnt, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, sich bei 170—200° unter Dunkelfärbung zu zersetzen.

0,2010 g heiss in neutralisirtem Methylalkohol gelöst, verbrauchten zur Neutralisation 3,85 ccm $\frac{1}{10}$ -LiOH.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{28}H_{20}O_7N_4$	
Molgew.	524	520

Die *Reduction* mittelst Titantrichlorid verlief ohne Schwierigkeit und wurde ganz ebenso, wie für die Darstellung der Dianthranoylanthranilsäure angegeben, ausgeführt.

Die schliesslich durch Essigsäure gefällte Substanz wurde durch nochmaliges Lösen in Lithiumhydroxyd und Wiederausfällen aschefrei, aber amorph erhalten. Auch aus Lösungsmitteln, wie den Alkoholen oder Amylacetat, worin überall die Säure sehr schwer löslich ist, konnte sie nur als Gallerte oder als amorphe, flockige, schmutzig weisse Masse erhalten werden. Sie zersetzt sich beim Erhitzen ohne einen eigentlichen Schmelzpunkt.

0,2080 g wurden mit überschüssigem Lithiumhydroxyd bis zur Lösung in der Maschine geschüttelt und zurücktitrirt. Verbrauch zur Neutralisation 4,15 ccm $\frac{1}{10}$ -LiOH.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{28}H_{22}O_5N_4$	
Molgew.	494	500

*Umwandlung der Anthranoylanthranilsäuren in Triazonderivate.**1. n-(Phenylorthocarbonsäure-)phen-β-triazon,*

Die Salze der Anthranoylanthranilsäure mit Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, die alle prachtvoll krystallisiren, sind ausserordentlich schwer löslich in kaltem, namentlich säurehaltigem Wasser.

Wird eine derartige Lösung mit Nitrit versetzt, so tritt sofort eine intensive Gelbfärbung auf, die nach einiger Zeit verblasst, während ein farbloses, schweres Krystallpulver sich am Boden des Diazotirstützens ausscheidet.

Es ist indessen nicht nothwendig, mit klaren Lösungen zu arbeiten, noch während der Operation zu kühlen. Vielmehr arbeitet man am Einfachsten so, dass man das Hydrochlorid oder Sulfat der Anthranoylanthranilsäure mit überschüssiger verdünnter Mineralsäure in einer grossen Reibschale verreibt und mittelst einer Pipette nach und nach etwas mehr als die berechnete Menge Nitritlösung unter die Oberfläche der Flüssigkeit treten lässt. Man rührt um, bis die Flüssigkeit ganz farblos geworden ist, lässt noch einige Stunden stehen, saugt ab und krystallisirt aus Alkohol um, nachdem man vorher gut mit Wasser ausgewaschen hat. Die Substanz ist leicht löslich in heissem Methyl- oder Aethylalkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. Sie bildet (aus Methylalkohol) farblose, dicke, oft in Gruppen vereinte Krystalle, die bei 192° unter stürmischer Zersetzung schmelzen.

Obwohl die Substanz beim Erhitzen explodirt, konnte sie unter geeigneten Vorsichtsmassregeln der Elementaranalyse unterworfen werden, wobei allerdings die erhaltenen Zahlen nicht die wünschenswerthe Genauigkeit zeigen.

0,2444 g gaben 0,5685 CO₂ und 0,0898 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	63,0	63,5
H	3,4	4,1

Eine Titration bestätigte die Reinheit der untersuchten Substanz.

0,1870 g verbrauchten zur Neutralisation 7,0 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₉ O ₃ N ₃	
Molgew.	267	267

Ueberführung des Triazons in o-Oxybenzoylanthranilsäure.

Beim Kochen des in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure suspendirten Triazons entwickelt sich Stickstoff und die wässrige Flüssigkeit färbt sich schwach rosa. Nach etwa einer halben Stunde saugt man ab, wäscht mit Wasser und löst in warmem Alkohol. Auf Wasserzusatz krystallisiren farblose Nadeln aus, die den constanten Schmelzp. 212° zeigen.

0,2860 g verbrauchten zur Neutralisation 11,2 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₁₁ O ₄ N	
Molgew.	257	256

Die Substanz ist sonach als o-Oxybenzoylanthranilsäure:

anzusprechen. Mit Eisenchloridlösung reagirt dieses Salicylsäurederivat nicht.

Acetylderivat. Kocht man die o-Oxybenzoylanthranilsäure kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure am Rückflusskühler und versetzt hierauf vorsichtig mit Eisessig, Essigsäure und endlich Wasser, so erstarrt die Masse zu farblosen, langen Nadeln, die aus Methylalkohol, worin sie

schwer löslich sind, umkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt 154° zeigen.

Da die Substanz bei einem Versuche, sie zu titriren, sich als nur ausserordentlich schwach sauer erwies, war anzunehmen, dass hier ausser der Acetylierung noch Anhydridbildung eingetreten sei. Diese Vermuthung wurde durch die Elementaranalyse zur Gewissheit.

0,2566 g gaben 0,6396 CO_2 und 0,0995 H_2O .

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$	
C	68,3	68,0
H	4,0	4,3

Dem Acetylderivate ist sonach die Formel:⁶⁾

zu ertheilen.

Reducirende Aufspaltung des Triazonringes.

Das Triazon wurde in Alkohol gelöst und mit salzsaurer 20-procentiger Titanchlorürlösung zwei Stunden lang gekocht.

Dann wurde alkalisch gemacht, filtrirt und mit Essigsäure angesäuert. Der so erhaltene krystallinische Niederschlag schmolz bei 175° . Er wurde aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. So wurden schöne, farblose Nadeln vom constanten Schmelzp. 178° erhalten. Aussehen, Löslichkeitsverhältnisse und Mischschmelzpunkt bewiesen, dass nach dem Schema

⁶⁾ Vergl. Angeli und Angelico, *Gaz. chim. ital.* **30**, II, 270 (1900).

Benzoylanthranilsäure entstanden war.

Bildung von Azofarbstoffen aus dem Triazon.

Oxyazofarbstoffe sind bis jetzt ausschliesslich in alkalischer oder neutraler Lösung gewonnen worden.

Es ist darum sehr bemerkenswerth, dass der aufgespaltene Triazonring die Fähigkeit besitzt, bei 100° in stark mineral-saurer Lösung mit genügend rasch kuppelnden Phenolen zu reagiren.

Es wurden auf diese Art verschiedene Combinationen, auch mit Aminen gemacht, und so rothe oder rothgelbe Farbstoffe von grosser Säure-, Chlor- und Lichtechtheit erhalten, die Wolle und Baumwolle gut anfärben, aber im Uebrigen technisch nicht von Bedeutung sind.

Beispielsweise wurde das Triazon mit überschüssigem β -Naphthol und verdünnter Salz- oder Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich bald gelb, und während das Naphthol verschwindet, wird das farblose Triazon nach und nach vollständig in einen ziegelrothen Farbstoff verwandelt. Nach drei Stunden saugt man ab, wäscht wiederholt mit siedendem Wasser und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Eisessig. So werden kleine, rothe Kryställchen mit goldigem Flächenschimmer erhalten.

Die Reaction verläuft rascher beim Kochen, indess hat

man dann Verluste durch theilweise Zersetzung des Diazokörpers.

Versucht man mit G-Säure zu kuppeln, so erhält man, da die langsam kuppelnde Sulfosäure den Diazostickstoff nicht rasch genug zu binden vermag, überhaupt keine Farbstoffbildung.

Dass auch in Eisessiglösung Reaction stattfindet, ist schon weiter oben erwähnt.

2. Triazonderivat aus Dianthranoylanthranilsäure,

Diese Substanz, welcher die Formel:

zuzutheilen ist, wird ganz ebenso, wie das früher beschriebene Triazon erhalten. Aus Methylalkohol, worin er recht schwer löslich ist, krystallisirt der Körper in farblosen, am Lichte bald gelblich werdenden, schönen, glänzenden Krystallen. Er schmilzt bei 201° unter stürmischer Zersetzung.

Alle Versuche, die mit dem n-(Phenylorthocarbonsäure)-phentriazon so leicht gelingende Ringsprengung auch hier durchzuführen, misslangen, es wurde stets das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen. Beim andauernden Kochen mit β -Naphtol und verdünnter Salzsäure ist aber immerhin Farbstoffbildung festzustellen.