Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

69. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen
in heterocyclische Verbindungen;

von

R. Stollé.

XXIII. Abhandlung:

N-Amidotriazole (s-Dihydrotetrazine).

C. Bülow¹⁾ hat die Frage nach der Konstitution der s-Dihydrotetrazine wieder ins Rollen gebracht, ohne, wie ich gezeigt zu haben glaube²⁾, den eindeutigen Beweis für ihre Konstitution als Amidotriazole erbracht zu haben. Solche scheinen aber in der Tat vorzuliegen, zum wenigsten kommt dem bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dibenzhydrazidchlorid³⁾ neben dem Triphenyl-v-Dihydrotetrazin und auch aus diesem unter dem Einfluß von Salzsäure entstehenden Produkt die Konstitution eines Triphenyl-N-Amidotriazols zu.

¹⁾ Ber. 39, 2618, 3372, 4106 (1906).

²⁾ Dies. Journ. [2] 75, 94 (1907).

³⁾ Dies. Journ. [2] 73, 297 (1906).

Der durch Acetylierung aus Triphenyl-N-Amidotriazol entstehende Körper:

ist identisch mit dem Kondensationsprodukt aus α -Acetylphenylhydrazin und Dibenzhydrazidchlorid:

was unter Zugrundelegung der s-Dihydropyrazininformel aus geschlossen wäre.

Die nach den beiden Methoden dargestellten Acetyl-derivate liefern bei der Verseifung das gleiche Triphenylamido-triazol.

Triphenyl-v-Dihydropyrazin liefert ein von Acetyltriphenyl-amidotriazol verschiedenes Acetylderivat.

Daß etwa im Verlauf der Einwirkung von Dibenzhydrazidchlorid auf α -Acetylphenylhydrazin dieses letztere eine Umlagerung erlitten oder sich intermediär Phenylhydrazin gebildet haben sollte, ist kaum anzunehmen, denn α -Acetylphenylhydrazin ist in Benzollösung bei der angewandten Temperatur beständig.

Es war zunächst beabsichtigt worden, den Beweis in etwas anderer Art zu führen.

Das aus Di-*p*-brombenzhydrazidchlorid und unsymm. Methylphenylhydrazin gewonnene Methylphenyldibromphenylamidotriazol

mußte, wenn es gelang, die Methylgruppe abzuspalten, Phenylamidodibromphenyltriazol

liefern, dessen Identität oder Nichtidentität mit dem vermeintlichen Phenyldibromphenyl-*s*-dihydrotetrazin dann für dessen Konstitution entscheidend gewesen wäre. Bei Versuchen, die Methylgruppe abzuspalten, wurde aber stets unter Abspaltung des Restes

Dibromphenyltriazol

erhalten. Andererseits ist bislang die Methylierung des aus Dibenzhydrazidchlorid und Phenylhydrazin erhaltenen Triphenylamidotriazols nicht geglückt. Es wurde nur das Jodmethylat

erhalten, doch sind die Versuche noch nicht abgeschlossen. Der Beweis, daß auch die am Stickstoff nicht substituierten s-Dihydrotetrazine Amidotriazole sind, was ja nun außerordentlich wahrscheinlich, wird sich etwas schwerer erbringen lassen. Ich habe schon vor längerer Zeit mit Herrn Weindel¹⁾ versucht, durch Kondensation von m-Nitrobenzolhydrazin mit Di-p-brombenzhydrazidchlorid einen Amidotriazolabkömmling zu erhalten. Die Aldehydhydrazine sind zu diesen Versuchen aber wenig geeignet, da sie zu leicht in Aldazine unter Abspaltung von Hydrazin übergehen und man die Produkte erhält, die bei Einwirkung von Hydrazin auf Dihydrazidchloride entstehen. Zwei andere Wege scheinen mir zunächst vorgezeichnet. Gelingt es, durch erschöpfende Alkylierung der durch Umlagerung der v-Dihydrotetrazine entstehenden Produkte Körper zu erhalten, die identisch sind mit den Derivaten, die sich bei Einwirkung der entsprechenden unsymm. Dialkylhydrazine auf Dihydrazidchloride ergeben, so dürfte auch hier der Beweis für die Amidotriazolstruktur erbracht sein. Dann bin ich mit Versuchen beschäftigt, unsymm. Diacyldihydrazine aus Tri- oder Tetraacyldihydrazinen nach dem Verfahren zu gewinnen, welches Widmann²⁾ zu der Darstellung des α -Acetylphenylhydrazins angewandt hat. Wenn unsymm. Diacyldihydrazine

auf diese Weise zugänglich sind, so würden sich durch Kondensation derselben mit Dihydrazidchloriden wohl Amidotriazolabkömmlinge gewinnen lassen, die dann die nötigen An-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 74, 7 (1906).

²⁾ Ber. 27, 2964 (1894).

haltungspunkte zur Konstitutionsbestimmung der auf andere Weise gewonnenen Produkte gewähren würden.

Faßt man nun schon vorweg allgemein die s- oder Isodihydrotetrazine als Amidotriazole auf,

so erklärt sich der schwach basische Charakter, der Pinner¹⁾ auffiel, vielleicht dadurch, daß ein den sek. unsymm. Säurehydraziden entsprechendes Produkt vorliegt. Diese sind nun, wie erwähnt, noch nicht bekannt, aber schon die primären Säurehydrazide haben ja viel von den basischen Eigenschaften des Hydrazins eingeübt. Andererseits scheint unsymm. Diphenylhydrazin zwar stärker basisch zu sein wie Diphenylamin, aber auch die wäßrige Lösung von salzsaurem Diphenylhydrazin trübt sich beim Erwärmen durch Abscheidung von freier Base.

Ebenso scheint die Amidogruppe durch die am benachbarten Stickstoffatom stehenden Säurereste

in ihrer Reaktionsfähigkeit beeinträchtigt zu sein. N-Amidotriazol

Dimethyl-N-amidotriazol

und Diphenyl-N-amidotriazol

¹⁾ Ann. Chem. 297, 238 (1897).

reduzieren Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht, während z. B. Piperazyldihydrazin¹⁾ alle Eigenschaften der unsymm. Hydrazine zeigt und aus Fehlingscher Lösung und ammoniakalischer Silberlösung beim Kochen Kupferoxydul bezw. metallisches Silber abscheidet. Auch ist es bislang nicht gelungen, Amidotriazole zu den entsprechenden Tetrazonen zu oxydieren. Ein ähnlicher Unterschied zeigt sich ja im Verhalten der sekundären Säureamide und der sekundären Amine. Letztere liefern mit salpetriger Säure Nitrosoderivate, erstere nicht; das gleiche gilt für ringförmige Aminoabkömmlinge. Piperazin liefert Dinitrosopiperazin

während es bislang nicht gelungen ist, ein Pyrrodiazol

in das entsprechende Nitrosoderivat überzuführen.

Busch²⁾ hat nachgewiesen, daß dem Diphenylurazin und dem Phenylurazin die Konstitution eines 1-Phenyl-4-anilidourazols bezw. 1-Phenyl-4-aminourazols

zukommt, und gibt dann auch dem von Curtius³⁾ entdeckten Diharnstoff die Formel eines Amidourazols

so daß die Benzylidenverbindung entsprechend

¹⁾ Ber. 24, 3246 (1891).

²⁾ Ber. 34, 2311 (1901) u. Chem. Centralbl. 1901, I, 933.

³⁾ Ber. 27, 2684 (1894) u. Dies. Journ. [2] 52, 482 (1895).

zu schreiben ist. Ich habe, um zwischen dieser und der bislang von mir für wahrscheinlich gehaltenen Formel¹⁾

entscheiden zu können, vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Mampel²⁾ Benzylidendiharnstoff auf seine Überführbarkeit in eine Azoverbindung untersucht und feststellen können, daß die Silberverbindung desselben beim Behandeln mit Jod eine intensiv gefärbte Azoverbindung

liefert, deren eingehende Untersuchung allerdings noch aussteht. Die Ansicht Busch's dürfte aber damit ihre Bestätigung gefunden haben.

Purgotti und Viganò³⁾ geben an, daß Diharnstoff (Paraurazin) sich mit Ketonen je nach deren Natur mit einem oder mit zwei Molekülen derselben, sich dagegen nur mit einem Molekül eines Aldehyds kondensieren und beschreiben die Kondensationsprodukte von je zwei Molekülen Benzophenon und Acetophenon mit je einem Molekül Diharnstoff, denen sie die Formeln

geben. Dies würde gegen die Auffassung des Diharnstoffs als Amidourazol sprechen. Nun ist mir aber eine eigentümliche Übereinstimmung (bis auf die Analysenzahlen) zwischen dem Dibenzophenonparaurazin und dem Bisdiphenylazimethylen⁴⁾, dem Diacetophenonparaurazin und dem Bismethylphenylazimethylen⁵⁾ aufgefallen (s. prakt. Teil). Die Körper sind offen-

¹⁾ Ber. 39, 827 (1906).

²⁾ Mampel, Dissert., Heidelberg 1907.

³⁾ Gazz. chim. 31, II, 558 (1901).

⁴⁾ Curtius u. Rauterberg, dies. Journ. [2] 44, 198 (1891).

⁵⁾ Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 168 (1891).

bar identisch, so daß also ein Kondensationsprodukt von zwei Molekülen eines Ketons mit einem Molekül Diharnstoff bislang nicht bekannt geworden, damit auch für die Erörterung der Konstitution des Diharnstoffs nicht in Rechnung zu ziehen ist.

Busch¹⁾ hat des weiteren festgestellt, daß Methenylcarbohydrazid²⁾ unter der Einwirkung salpetriger Säure in 3-Oxy-1-2-4-triazol übergeht, behält aber für dasselbe noch die alte Formel

bei. Diese dürfte dann durch die eines 3-Oxy-4-Amido-1-2-3-triazols zu ersetzen sein:

Dasselbe liefert in der Tat ein Benzaldehydkondensationsprodukt vom Schmelzp. 178°.

Die Formel des von Purgotti und Viganò³⁾ dargestellten Dithioparaurazins

dürfte gleichfalls in die eines N-Amidodithiourazols

abzuändern sein und dem Benzaldehydderivat die Konstitution

zukommen.

Entsprechendes gilt dann wohl endlich für das Guanazin Pellizzaris⁴⁾, dem die Konstitution eines N-Amidodiimino-urazols bezw. eines N-Amidodiamidotriazols

¹⁾ Centralbl. 1901, I, 937.

²⁾ Dies. Journ. [2] 52, 475.

³⁾ Gazz. chim. 31, (II) 563 (1901).

⁴⁾ Gazz. chim. 35, I, 309 (1905).

zukommen dürfte.

Praktischer Teil.

Dibenzhydrazidchlorid¹⁾

wurde durch Erwärmen von Dibenzhydrazid mit der vierfachen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid auf etwa 140° gewonnen. Das Reaktionsprodukt wurde mit viel Äther und zur Zersetzung des überschüssigen Phosphorpentachlorids unter Kühlung mit Eis versetzt. Die ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet und dann durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff von Diphenylfurodiazol, dessen Bildung sich anscheinend nicht vermeiden läßt, befreit.²⁾ Die von dem ausgeschiedenen salzsauren Diphenylfurodiazol getrennte ätherische Lösung wird eingengt und so fast reines Dibenzhydrazidchlorid gewonnen. Nur die zuletzt ausfallenden Anteile müssen durch nochmalige Kristallisation gereinigt werden.

Acetylphenylamidodiphenylpyrrodiazol,

1. Aus Phenylamidodiphenylpyrrodiazol und Essigsäureanhydrid.

1 g des ersteren wurde mit 30 g Essigsäureanhydrid und 5 g entwässertem Natriumacetat acht Stunden lang am Rück-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 75, 288 (1906).

²⁾ Ich habe schon vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Herrn Kaiser festgestellt, daß Furodiazole und Thiodiazole basische Eigenschaften zeigen. Es wird demnächst darüber ausführlicher berichtet werden.

flußkühler gekocht, Wasser und kohlensaures Natron zugegeben, die Ausscheidung abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Kleine glänzende Prismen, löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Schmelzp. 180° . Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag.

0,1831 g Substanz gaben 25,4 ccm N bei 16° und 739 mm Druck.

0,208 g Substanz gaben 0,5704 g CO_2 und 0,0954 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ON}_4$:	Gefunden:
C	74,57	74,77 %
H	5,06	5,09 „
N	15,82	15,64 „

Eine Probe der Acetylverbindung wurde in Alkohol gelöst, mit wäßriger Sodalösung versetzt und 20 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Ausscheidung wurde abgesaugt und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 263° und die Eigenschaften des Phenylamidophenylpyrrodiazols.

2. Aus Dibenzhydrazidchlorid und α -Acetylphenylhydrazin.¹⁾

1 g α -Acetylphenylhydrazin und 1,8 g Dibenzhydrazidchlorid in 20 ccm Benzol wurden unter Zugabe von 3 g Pyridin acht Stunden lang im Rohr auf 120° — 130° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich geringer Druck. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure und Äther behandelt. Der ungelöst bleibende Anteil wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert. Die so, wenn auch in schlechter Ausbeute, gewonnenen farblosen Kristalle schmolzen bei 180° und zeigten auch in den Eigenschaften volle Übereinstimmung mit dem aus Phenylamidodiphenylpyrrodiazol gewonnenen Acetylderivat.

Um festzustellen, ob α -Acetylphenylhydrazin beim Erhitzen etwa Umlagerung erleide, wurden 0,5 g mit 5 ccm Benzol acht Stunden lang im Bombenrohr auf 140° erhitzt. Die ausgeschiedenen Kristalle zeigten den unveränderten Schmelzpunkt 123° des α -Acetylphenylhydrazins.

¹⁾ Widmann, Ber. 27, 2964 (1894).

Acetylderivat des Triphenyl-v-dihydrotetrazins

2 g Triphenyl-v-dihydrotetrazin wurden mit 40 g Essigsäureanhydrid und 7 g entwässertem Natriumacetat eine Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser und kohlensaurem Natron versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Sodalösung vollständig säurefrei gemacht, dann eingeeengt, wobei sich 1,2 g des Acetylderivates vom Schmelzp. 184°—185° abschieden. Dasselbe wurde aus Alkohol umkristallisiert und so in feinen prismatischen Kriställchen vom Schmelzp. 186° gewonnen. Acetyltriphenyl-v-dihydrotetrazin löst sich in Äther und Alkohol, nicht in Wasser. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag.

0,2012 g Substanz gaben 27,9 cem N bei 17,5° und 764 mm Druck.
0,2557 g Substanz gaben 0,6184 g CO₂ und 0,1044 g H₂O.

	Berechnet für C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O:	Gefunden:
C	74,57	74,71 %
H	5,06	5,14 „
N	15,82	16,06 „

Es wurde auch versucht, Acetyltriphenyl-v-dihydrotetrazin durch Kondensation von Dibenzhydrazidchlorid mit β-Acetylphenylhydrazin in Benzollösung unter Zusatz von Pyridin zu gewinnen. Die Umsetzung ist aber offenbar wenig glatt, denn es konnten nur Triphenylpyrrodiazol und Diphenylfurodiazol herausgearbeitet werden.

Methylphenylamido-di-p-Bromphenylpyrrodiazol,

Di-p-Brombenzhydrazidchlorid wurde mit der gleichen Gewichtsmenge unsymm. Methylphenylhydrazins in trockenem Benzol 15 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die

Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure und Äther behandelt und dann das verbleibende fast farblose Pulver aus heißem Alkohol umkristallisiert. Kleine Prismen vom Schmelzp. 251° , unlöslich in Äther und Wasser, ziemlich schwer auch in heißem Alkohol löslich.

Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt keinen Niederschlag.

0,2826 g Substanz gaben 27,3 ccm N bei 16° und 752 mm Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_4Br_2$:		Gefunden:
N	11,57	11,09 %.

Versuche, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure die Methylgruppe abzuspalten, führten nicht zum Ziel. Es wurde stets, zum Teil in guter Ausbeute, unter Abspaltung des Restes

Di-p-Bromphenylpyrrodiazol erhalten, welches sich als identisch mit dem aus Di-p-brombenzhydrazidchlorid und alkoholischem Ammoniak gewonnenen Präparat¹⁾ erwies.

Anilidodiphenylpyrrodiazol,²⁾

10 g Dibenzhydrazidchlorid wurden in etwa 300 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 12 g Phenylhydrazin eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der nach Abdestillieren des Alkohols dann verbleibende Rückstand wird zur Entfernung von salzsaurem Phenylhydrazin gut mit Wasser ausgelaugt, er besteht dann im wesentlichen aus einem Gemisch von Anilidodiphenylpyrrodiazol und Triphenyl-v-dihydrotetrazin. Letzteres geht beim Behandeln mit Äther in Lösung und kann aus der ätherischen Lösung mit wäßriger Salzsäure leicht in Form des salzsauren Salzes rein erhalten werden. Das in Äther unlösliche Anilidodiphenylpyrrodiazol wird durch Kristallisation aus Alkohol leicht rein erhalten.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 74, 2 (1906).

²⁾ Dies. Journ. [2] 73, 297 (1906).

Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer oder konzentrierter wäßriger AgNO_3 -Lösung versetzt nach einiger Zeit einen weißen Niederschlag der Silbernitratdoppelverbindung, der sich auf Zusatz überschüssigen Ammoniaks klar löst.

0,3194 g Substanz gaben 0,0696 g Ag und 0,6236 g Substanz (bei 105° getrocknet): 0,1392 g Ag.

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{AgNO}_3$:		Gefunden:	
Ag	22,4	21,79	22,34 %.

Das Jodmethylat des Anilidodiphenylpyrrodiazols wurde bei Methylierungsversuchen erhalten.

2,2 g Anilidodiphenylpyrrodiazol (1 Mol.) wurden mit 5 g Jodmethyl (5 Mol.) und 1,9 g Natriummethylat (5 Mol.) in 40 ccm Methylalkohol drei Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 110° erhitzt. Die ausgeschiedenen Kristalle (2 g) schmolzen bei 187° , zweimal aus Alkohol umkristallisiert bei 188° . Kleine glänzende Blättchen, unlöslich in Äther und Wasser, löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Ammoniak nicht, oder doch nur zum Teil löst. Auch die gelbliche Farbe des Niederschlags deutet auf die Bildung von Jodsilber hin.

0,2146 g Substanz gaben 23,4 ccm N bei 16° und 752 mm Druck.

0,9108 g Substanz gaben 0,4635 g AgJ.

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{CH}_3\text{J}$:		Gefunden:	
N	12,33	12,49	%
J	27,97	27,50	„.

Methylphenylamidodiphenylpyrrodiazol,

Dibenzhydrazidchlorid wurde mit der gleichen Gewichtsmenge unsymm. Methylphenylhydrazins und trockenem Benzol sechs Stunden lang im Bombenrohr auf 115° erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser und Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

Kleine derbe Kriställchen vom Schmelzp. 174° . Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther, unlöslich in

Wasser. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag.

0,237 g Substanz gaben 35,1 ccm N bei 17° und 747 mm Druck.

0,2544 g Substanz gaben 0,7233 g CO₂ und 0,1308 g H₂O.

	Berechnet für C ₂₁ H ₁₆ N ₄ :	Gefunden:
C	77,30	77,53 %
H	5,52	5,32 „
N	17,07	16,8 „

Benzalverbindung des Methenylcarbohydrazids,

Methenylcarbohydrazid wurde nach der Vorschrift von Curtins und Heidenreich¹⁾ durch Erhitzen von Carbohydrazid mit Orthoameisensäureester gewonnen. Die wäßrige Lösung gibt, mit Benzaldehyd versetzt, nach längerem Stehen eine feste Ausscheidung, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Das Benzaldehydkondensationsprodukt wurde so in Kristalldrusen vom Schmelzpunkt 178° erhalten; leicht löslich in heißem, etwas weniger in kaltem Alkohol, löslich in Äther und heißem Wasser. Scheidet sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung in büschelförmig vereinigten langen Nadelchen, aus heißem Wasser ebenfalls in feinen Nadelchen aus. Löst sich in Alkalien, nicht in verdünnten Säuren. Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen etwas gelatinösen Niederschlag, der sich erst in ziemlich großem Überschuß von Ammoniak löst.

0,0984 g Substanz gaben 24,8 ccm N bei 10° und 757 mm Druck.

	Berechnet: für C ₉ H ₈ ON ₄ :	Gefunden:
N	29,78	30,06 %

¹⁾ Dies. Journ. [2] 52, 475 (1895).

Bisdiphenylazimethylen (Diphenylketazin)

ist von Curtins und Rauterberg¹⁾ durch Einwirkung von Jodtinktur auf Diphenylmethylenhydrazin erhalten und eingehend untersucht worden.

Diphenylketazin,

lange schmale, durchsichtige Prismen von deutlich hellgelber Farbe, kaum löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in siedendem Alkohol, leichter in Äther und Benzol.

Schmelzp. 162°.

Dibenzophenon-
paraurazin²⁾,

monokline Kristalle, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther und heißer Essigsäure. Schmelzp. 164°.

Daß die beiden Körper in der Tat identisch, geht wohl mit Sicherheit aus der Übereinstimmung der Kristallmessungen hervor, so daß ich geglaubt habe, von einer Wiederholung des Versuches von Purgotti und Viganò absehen zu dürfen, zumal die Bildung von Diphenylketazin aus Diharnstoff und der vierfachen Gewichtsmenge Benzophenon bei einer Temperatur von 250°—260° durchaus verständlich ist.

Die nachfolgenden Angaben über die Diphenylketazinkristalle³⁾, denen ich die von Purgotti und Viganò für das Dibenzophenonparaurazin veröffentlichten zur Seite stelle, verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Herrn Dr. K. Hofmann, Assistenten am mineralogisch-geologischen Institut.

Bisdiphenylketazin.

Kristallsystem: monoklin. Die mit * versehenen Winkel lieferten:

$$a : b : c = 4,0058 : 1 : 2,9845. \quad \beta = 85^\circ 30'.$$

Beobachtete Formen:

$$\{100\} \{001\} \{101\} \{\bar{1}01\} \{110\} \{\bar{1}\bar{1}1\}.$$

¹⁾ Dies. Journ. [2] 44, 198 (1891).

²⁾ Purgotti u. Viganò, Gazz. chim. 31, II, 660.

³⁾ Ein mir von Herrn Dr. Darapsky freundlichst zur Verfügung gestelltes Präparat wurde aus Äther umkristallisiert.

Winkel	Beobachtet	Mittel
(001):(100)	85° 26'—85° 34'	85° 30'*
(101):(001)	35° 2'—35° 5'	35° 3,5'*
(100):(110)	75° 46'—76° 0'	75° 53'
(100):(101)	50° 24'—50° 29'	50° 26,5'
(001):(101)	38° 4'—38° 18'	38° 11'
(101):(100)	56° 18'—56° 21'	56° 19,5'
(110):(110)	28° 7'	28° 7'*
(001):(111)	72° 55'	72° 55'
(001):(110)	88° 52'	88° 52'
(101):(111)	68° 1'	68° 1'
(110):(111)	18° 2'	18° 2'
(101):(110)	80° 59'	80° 59'

Dibenzophenonparaurazin (Purgotti).

Kristallsystem: monoklin. $a:b:c = 4,0054:1:2,9889$. $\beta = 85^\circ 29,5'$.

Beobachtete Formen: {100} {001} {101} {101} ^b {110} {111}.

Winkel	von Purgotti gemessen	Mittel	von Purgotti berechnet
(001):(100)	85° 23'—85° 32'	85° 29,5'	—
(101):(001)	35° 2'—35° 19'	35° 6,5'	—
(100):(110)	75° 44'—76° 6'	75° 56'	—
(100):(101)	50° 19'—50° 35'	50° 23,5'	50° 37'
(001) ²):(101)	37° 37'—38° 14'	37° 58,5'	38° 20'
(101):(100)	56° 13'—56° 37'	56° 24,5'	56° 14'
(110):(110)	27° 21'—28° 8'	27° 55,5'	28° 8'
(001):(111)	72° 34'—73° 1'	72° 48,5'	72° 58,5'
(001):(110)	88° 54'—89° 4'	88° 57,5'	88° 54,5'
(101):(111)	67° 55'—68° 4'	67° 59,5'	68° 4'
(110):(111) ³)	18° 10'—18° 11'	18° 10,5'	18° 8'
(101):(110)	—	80° 59'	81° 5'

Die Kristalle des Bisdiphenylketazins sind gewöhnlich nach {100} tafelförmig entwickelt und nach der Symmetrieachse gestreckt.

Vollkommene Spaltbarkeit nach {100} und {001}, unvollkommene nach {010}.

α wenig $< 1,66$ (Monobromnaphthalin)

β $> 1,66$ „ $< 1,74$ (Methylenjodid)

γ bedeutend $> 1,74$, daher sehr hohe Doppelbrechung.

¹) ²) ³) hier befinden sich Druckfehler in Purgottis Veröffentlichung; für (110):(111) berechnet sich 31° 51'.

Die Ebene der optischen Achsen liegt senkrecht zur Symmetrieebene, bei sehr deutlicher horizontaler Dispersion.

Optischer Charakter: positiv.

Optische Orientierung wie in nebenstehender Figur:

Winkel c zu $bna = 4^\circ$, um welchen Betrag die spitze Bisektrix für Na-Licht gegen 100 geneigt ist.

Scheinbarer Winkel der optischen Axen in Wasser bei 13° . $2H = 91^\circ 55'$.

Ferner macht Purgotti noch folgende Angaben:

Vollkommene Spaltbarkeit nach $\{100\}$, unvollkommene nach $\{101\}$.¹⁾

Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene.

Optischer Charakter: positiv.

Energische Doppelbrechung.

Der kleinste Brechungsindex α wenig niedriger als 1,66 (Monobromnaphthalin).

Die spitze Bisektrix wenig schief gegen $\{100\}$.

Ähnliche Übereinstimmung in den Eigenschaften zeigen Bismethylphenylazimethylen²⁾ und Diacetophenonparaurazin.

Bismethylphenyl- azimethylen,

gelbe, anisotrope Prismen, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol löslich, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 121° .

Diacetophenon- paraurazin,

gelbe, monokline Kristalle, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in der Kälte, sehr leicht in der Hitze in Äther, Alkohol, Essigsäure und Aceton. Schmelzp. 124° .

Heidelberg, 25. März 1907.

¹⁾ $\{101\}$ vielleicht ein Druckfehler statt $\{001\}$.

²⁾ Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 168 (1891).