

58. H. v. Pechmann und Paul Runge: Oxydation der Formazylverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 1. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Formazylverbindungen nehmen unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln ein Sauerstoffatom auf und geben in farblose Ammoniumbasen über.

Aus Formazylbenzol, $C_{19}H_{16}N_4$, entsteht eine gut charakterisirte Base, welche auf Grund ihres bisher analysirten Chlorides und Bromides die Formel $C_{19}H_{15}N(OH)$ besitzt. Ihre wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, neutralisirt Säuren und fällt Metallsalze, löst Zinkhydroxyd u. s. w. Sie ist unlöslich in Aether.

Die Base bildet selbst mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure, salpetrige Säure, beständige, farblose Salze, welche prächtig krystallisiren.

Durch Silberoxyd wird daraus die Base in Freiheit gesetzt. Das Chlorid besitzt die Zusammensetzung $C_{19}H_{15}N_4Cl$ und krystallisirt je nach den Lösungsmitteln mit 1 Mol. Wasser, Alkohol oder Chloroform. Das Bromid, $C_{19}H_{15}N_4Br$, verhält sich ähnlich.

Durch Reductionsmittel wird die Base in Formazylbenzol zurückverwandelt.

Ueber Bildung und Constitution der Base vermuthen wir, dass der Imidowasserstoff des Formazylbenzols zunächst zu Hydroxyl oxydirt wird ($Ph = C_6H_5$):



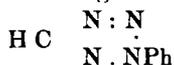
Hierauf findet eine Umlagerung statt, indem die Hydroxylgruppe an das endständige Stickstoffatom der Azogruppe wandert und gleichzeitig durch Vereinigung der beiden entständigen Stickstoffatome Ringschluss stattfindet, ein Vorgang, welcher natürlich die Bildung eines fünfwerthigen Stickstoffatoms und einer Ammoniumbase zur Folge hat:



Diese Annahme gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass die beiden den Ringschluss bewerkstelligenden Stickstoffe einander räumlich sehr nahe treten können, was bei der Betrachtung des Modelles ohne Weiteres ersichtlich ist.

Wie ein Vergleich obiger Formel der Base mit dem Bladinischen Phenyltetrazol giebt — welches nach den Versuchen von

Andreocci, Widmann, Bamberger und de Gruyter die Formel



besitzt —, ist das Oxydationsproduct ein Derivat des Phenyltetrazols und kann demnach als Triphenyltetrazoloniumhydroxyd bezeichnet werden.

Wir sind damit beschäftigt, diese Auffassung experimentell zu prüfen und geben sie einstweilen noch mit allem Vorbehalt.

Wie Formazylobenzol verhalten sich Formazyrameisenester und Formazyrameisensäure¹⁾. Unter denselben Erscheinungen liefern sie Basen, welche durch die Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze ausgezeichnet sind.

Daraus kann geschlossen werden, dass die geschilderte Reaction allen Formazyilverbindungen zukommt. Wir bemerken einstweilen noch, dass das Oxydationsproduct des Formazyrameisenesters beim Verseifen mit Salzsäure dieselbe Verbindung liefert, welche bei der Oxydation der Formazyrameisensäure entsteht. Letztere zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd und das dem Formazylwasserstoff entsprechende Diphenyltetrazoloniumhydroxyd.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

59. F. W. Küster: Ueber Löslichkeitsverminderung.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg].

(Eingegangen am 1. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In seiner Arbeit: Ueber ein neues Princip der Moleculargewichtsbestimmung²⁾ hat W. Nernst Gesetzmässigkeiten kennen gelehrt, die gestatten, eine Methode der Moleculargewichtsbestimmung an gelösten Körpern auf Titration zu gründen. Das fragliche Verfahren stützt sich auf die Thatsache, dass z. B. aus reiner Valeriansäure beim Schütteln mit Wasser mehr Säure in das Wasser übergeht, als aus einer mit einer fremden Substanz versetzten Valeriansäure. Der relative Betrag dieser Löslichkeitsverminderung ist nun, wie Nernst ableitete und experimentel belegte, bestimmt durch die Anzahl der fremden Moleküle, welche sich auf 100 Moleküle Valeriansäure in der Lösung finden, d. h. es ist

$$\frac{L_0 - L}{L} \cdot \frac{g_L}{M_L} \cdot \frac{M_s}{g_s} = \text{const.},$$

wenn bedeutet:

¹⁾ Früher als Formazylocarbonester und Carbonsäure beschrieben.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 16. (1890).