

533. H. v. Pechmann und P. Runge: Oxydation der Formazylverbindungen.

[II. Mittheilung.¹⁾]

[Aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Akademie der Wissenschaften in München.]

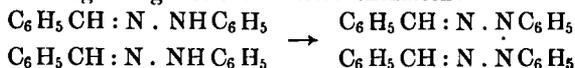
(Eingegangen am 25. October.)

Wenn die Constitution der Formazylverbindungen wirklich ihren Ausdruck in der Formel

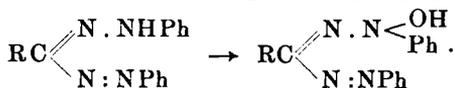


finden soll, dann sollten diese Körper — als Phenylhydrazone — auch das Verhalten der letzteren gegen Oxydationsmittel an den Tag legen und durch diese am Imidwasserstoff angreifbar sein.

Phenylhydrazone verlieren, wie v. Pechmann²⁾ am Benzalphenylhydrazon gezeigt hat, unter dem Einfluss gewisser Oxydationsmittel das Imidwasserstoffatom und gehen durch paarweise Vereinigung der entstandenen Reste in gelbe, gut krystallisirte Verbindungen³⁾ über, welche eine viergliedrige Stickstoffkette enthalten:



Formazylverbindungen liefern indessen, wie bereits vorläufig mitgetheilt, — alle in dieser Richtung untersuchten Körper zeigten das nämliche Verhalten — bei der Oxydation Producte ganz anderer Art, nämlich farblose quaternäre Ammoniumbasen, deren Bildung aber ebenfalls mit der gebräuchlichen Formazylformel in Einklang zu bringen ist. Der früher schon ausgesprochenen Vermuthung gemäss — wir haben keine Beobachtung gemacht, welche dagegen spricht — wird dabei der Imidwasserstoff zunächst zu Hydroxyl oxydirt, z. B. (Ph = C₆H₅, R = H, COOH, COOC₂H₅, C₆H₅, C₆H₅N : N):

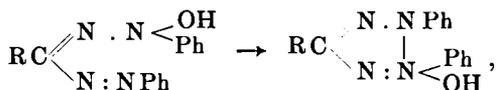


¹⁾ Vorläufige Mittheilung, diese Berichte 27, 323.

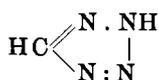
²⁾ Diese Berichte 26, 1045.

³⁾ Diese Verbindungen wurden damals Tetrazone genannt. Nun hat E. Fischer die von ihm durch Oxydation secundärer Hydrazine dargestellten Körper, z. B. (CH₃)₂N : N : N : N(CH₃)₂ schon früher als »Tetrazone« bezeichnet. Während die letzteren Abkömmlinge von NH₂ : N : N : NH₂ sind, müssen die Oxydationsproducte der Hydrazone von NH₂ : NH : NH : NH₂ abgeleitet werden. Es ist daher correct, für die Oxydationsproducte der Hydrazone einen anderen Namen zu wählen und sie etwa als »Hydrotetrazone«, das oben formulirte Derivat des Benzalphenylhydrazons demnach als Dibenzal-diphenylhydrotetrazon zu bezeichnen.

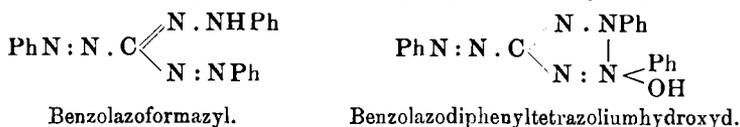
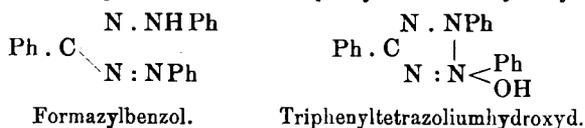
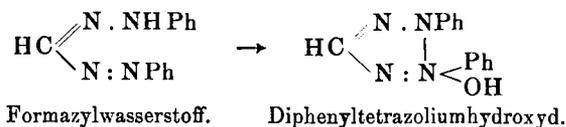
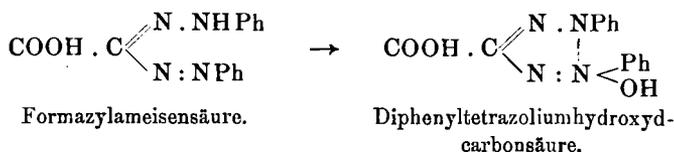
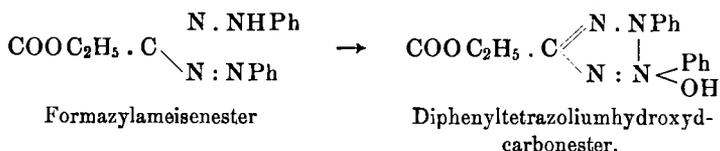
Der so entstehende Körper ist aber nur Zwischenproduct. Er wird umgelagert, indem die Hydroxylgruppe — nicht wie im Phenylhydroxylamin in das mit demselben Stickstoffatom verbundene Phenyl (Bamberger, Wohl) — sondern an das, wie man am Modell sieht, räumlich benachbarte endständige Stickstoffatom der Azogruppe wandert:



was die Bildung eines Fünfringes und gleichzeitig eines fünfwerthigen Stickstoffatoms zur Folge hat. Die neuen Körper sind als Abkömmlinge des Bladin'schen Tetrazols



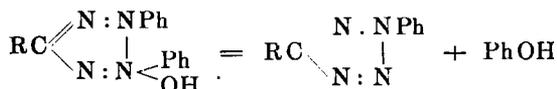
zu betrachten und sollen deshalb als »Tetrazoliumhydroxyde« bezeichnet werden. Die folgenden Glieder dieser Gruppe sind durch Oxydation der daneben stehenden Formazylderivate dargestellt worden.



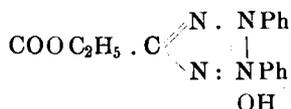
Der Verlauf der Oxydation ist von der Natur des Oxydationsmittels unabhängig. In Abwesenheit von Säuren entstehen die

freien Basen, in Gegenwart von Säuren deren Salze. Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in Chloroformlösung erhält man die Chloride. Als zweckmässig erwies sich die Anwendung von gelbem Quecksilberoxyd mit Alkohol als Lösungsmittel, am häufigsten wurde mit den berechneten Mengen Amylnitrit und Salzsäure ebenfalls in alkoholischer Lösung oxydiert.

Die Constitution der neuen Verbindungen und ihre Beziehungen zum Tetrazol konnten wir bisher leider nicht auf dem einfachsten Wege, nämlich durch Abbau zu Tetrazol feststellen. Weder durch Wegoxydation der Phenylgruppen noch durch Verwirklichung der Spaltungsreaction:



war dieses Ziel zu erreichen. Bei der trocknen Destillation des oben genannten Carbonesters trat aber eine Spaltung ein, welche uns nicht minder beweisend für die angenommenen Constitutionsformeln zu sein scheint: es entstanden reichliche Mengen von Azobenzol. Da bei der Destillation des Formazylameisenester nur Spuren dieses Körpers — wahrscheinlich in Folge spontaner Oxydation des Formazylderivates — gebildet werden, so wird es sehr wahrscheinlich, dass die Tetrazoloniumverbindung dabei im Sinne des Schemas



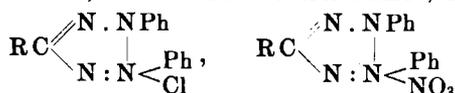
zerfällt, woraus dann weiter folgt, dass in der letzteren die in den Formazylkörpern noch getrennten mit Phenyl verbundenen Stickstoffatome schon in Verbindung getreten sein müssen. Dies zuzugeben, bleiben für die Tetrazoloniumverbindungen keine anderen als die vorgeschlagenen Formeln.

Für die angenommene Constitution und das Vorhandensein eines Ringes spricht ferner das ganze Verhalten der neuen Substanzen, zunächst ihre sonst unerklärliche Beständigkeit gegen Säuren — so findet z. B. beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure keine wesentliche Veränderung sondern höchstens partielle Sulfurirung statt —, während die Formazylderivate durch Säuren bekanntlich mit grösster Leichtigkeit gespalten werden. Auch die auf Grund der Eigenschaften nicht wegzuleugnende Thatsache, dass quaternäre Ammoniumverbindungen vorliegen, verstärkt die Beweiskraft vorstehender Beobachtungen¹⁾.

¹⁾ Die Versuche werden fortgesetzt.

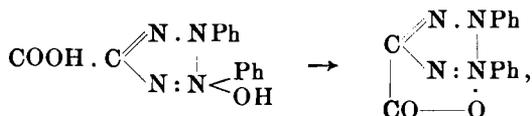
Eigenschaften. Die neuen Verbindungen sind starke Basen, welche am Besten aus ihren Chloriden durch Silberoxyd abgeschieden werden. In Wasser sind sie äusserst leicht löslich, ganz unlöslich dagegen in Aether. Die farblosen wässrigen Lösungen bräunen Curcumapapier, absorbiren Kohlensäure und verhalten sich gegen Metallsalze wie die fixen Alkalien. Leider gelang es nicht, die freien Basen aus ihren Lösungen in fester Form zu gewinnen, da beim Concentriren auch unter allen Cautelen sich nur rothe, harzige Substanzen abschieden. Beim Kochen mit Alkalien tritt dieselbe Erscheinung auf.

Durch um so grössere Beständigkeit sind dagegen die Salze ausgezeichnet, welche sie, auch mit schwächeren Säuren, nach den Typen



u. s. w. bilden. Alle Salze sind ausgezeichnet durch Krystallisationsfähigkeit. Sie sind mehr oder weniger löslich in Wasser — diese Lösungen schmecken bitter und reagiren neutral —, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. Am Leichtesten werden im Allgemeinen die Chloride gelöst. Die Salze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist; die farblosen Salze werden am Lichte gelb. Die Chloride geben mit Platinchlorid, Goldchlorid und anderen Metallsalzen krystallisirende Verbindungen. Jod-Jodkaliumlösung fällt dunkelgefärbte, schön krystallisirende Jodadditionsproducte.

Von den übrigen Eigenschaften ist vor Allem die im Vergleich mit der grossen Beständigkeit gegen Säuren auffallende Leichtigkeit anzuführen, mit welcher sie durch alkalische Reductionsmittel, am Elegantesten durch Schwefelammonium, unter Sprengung des Fünfringes in die entsprechenden Formazylverbindungen zurückverwandelt werden. Die alkoholischen Lösungen werden durch Kali roth gefärbt, was wohl ebenfalls auf einem Reducionsprocess beruht. Saure Reducionsmittel greifen viel langsamer an. Ferner soll, obwohl es fast selbstverständlich ist, noch erwähnt werden, dass die Salze des oben erwähnten Carbonesters leicht zu Salzen der angeführten Carbonsäure verseift und diese durch Kohlendioxydabspaltung in Salze des Diphenyltetrazoliumhydroxyds verwandelt werden können. Bemerkenswerth ist endlich, dass die Carbonsäure durch Wasserabspaltung ein unten als Betaïn der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure beschriebenes inneres Salz liefert:

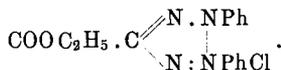


dessen Entstehung ebenfalls für die Wahrscheinlichkeit der vorgeschlagenen Constitutionsformeln spricht.

Unter den physiologischen Eigenschaften der Tetrazoliumbasen sind wir Dank dem Entgegenkommen der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld im Stande, einige Angaben zu machen. Herr Dr. med. Hildebrandt hat die Güte gehabt, uns auf Grund der von ihm im physiologischen Laboratorium der Farbenfabriken mit dem Diphenyltetrazoliumchloridcarbonester ausgeführten Versuche Folgendes mitzuthellen: »Die auch bei subcutaner Injection der (neutralisirten) Lösung auftretende, brechenerrregende Wirkung liess an eine therapeutische Verwendbarkeit der Substanz denken. Es zeigte sich jedoch, dass die Substanz auch in kleinen Dosen ungünstig auf Herz und Gefässe wirkt (Sinken des Blutdruckes); der Tod tritt unter den Erscheinungen der Herzlähmung ein. Ihre Verwendung am Menschen erscheint als nicht ungefährlich.«

Experimentelles.

Diphenyltetrazoliumchloridcarbonester,



100 g Formazylameisenester (1 Mol.) werden mit 500 g Alkohol und 75—80 g Amylnitrit (2 Mol.) übergossen und unter Kühlung mit kaltem Wasser portionenweise mit so viel starker alkoholischer Salzsäure versetzt, dass die Menge der letzteren ca. 1½ Mol. beträgt. Während dieser Operation, welche 2—3 Stunden dauert, entweicht Stickoxyd und der Formazylkörper verschwindet mehr und mehr. Zweckmässig lässt man über Nacht stehen und beendet, wenn am nächsten Tag noch nicht Alles in Lösung gegangen ist, die Reaction durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad. Auf Zusatz von Aether bis zur Trübung krystallisirt das Reactionsproduct in schwach gefärbten Säulen aus, welche durch ein oder zweimaliges Auflösen in heissem Alkohol und Wiederfällen mit Aether gereinigt werden. Ausbeute 80—90 g. Weisse glänzende Prismen mit 1 Mol. Alkohol, verwittern an der Luft, bei 105° werden sie alkoholfrei.

Analyse des lufttrockenen Salzes: Ber. für C₁₆H₁₅N₄O₂Cl, C₂H₅O.

Procente: C₂H₅O 12.2.

Gef. » » 12.3, 12.2.

Analyse des bei 105° getrockneten Salzes: Ber. für C₁₆H₁₅N₄O₂Cl.

Procente: C 58.1, H 4.5, N 16.9, Cl 10.7,

Gef. » » 57.8, » 4.6, » 17.1, » 10.7.

Wird beim Liegen am Lichte oberflächlich gelb. Schmilzt rasch erhitzt bei 195—198° unter Zersetzung¹⁾. Sehr leicht löslich in

¹⁾ Alle in dieser Arbeit beschriebenen Salze schmelzen unter lebhafter Zersetzung und besitzen daher keinen scharfen Schmelzpunkt. Die angeführten Zahlen erhielten wir bei raschem Erhitzen der Substanzen im Schwefelsäurebad.

Wasser, unschwierig in Alkohol, schwerer in Aceton; sonst unlöslich.

Die wässrige Lösung des Chlorides giebt folgende Fällungen. Bromkalium: nach einiger Zeit farblose Nadeln des Bromides. Jodkalium: gelbes krystallinisches Jodid. Natriumnitrat: öliges, nach einiger Zeit krystallisirendes Nitrat. Natriumnitrit: ebenso. Kaliumchromat: gelbes Chromat. Phosphorsaures Natrium: nach einiger Zeit krystallinisches Phosphat. Pikrinsäure: gelbes Pikrat.

Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure oder beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 105—110° entsteht unter Verseifung das schwer lösliche salzsaure Salz der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure. Bei höherer Temperatur bildet sich im Rohr Diphenyltetrazoliumchlorid. Sodalösung verwandelt den Ester in das Betaïn.

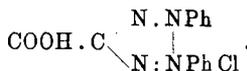
Durch Behandeln mit Silberoxyd in der Kälte erhält man eine farblose, nur schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche ausser der freien Base das Betaïn enthält.

Neutrale Reductionsmittel, z. B. Zinkstaub, reduciren zu Formazylameisenester (Schmp. 117.5°), alkalische Reductionsmittel, z. B. Schwefelammon, liefern Formazylameisensäure.

Azobenzol durch trockene Destillation. Bei der trockenen Destillation zerfällt das Chlorid in Azobenzol und andere nicht weiter untersuchte Producte.

10 g des bei 105° getrockneten Chlorides wurden mit 100 g Seesand gemischt und bei einem Druck von 20—30 mm destillirt. Das leicht krystallisirende rothe Destillat bestand aus Azobenzol, welches durch Schmelzpunkt (68°), sowie durch Ueberführung in Hydrazobenzol und Benzidin identificirt wurde. Ausbeute 3 g. Zu bemerken ist, dass ausser der Triphenylverbindung alle in dieser Arbeit beschriebenen Tetrazoliumderivate Azobenzol liefern.

Diphenyltetrazoliumchloridcarbonsäure,



Bildung. 1. Durch Verseifung des vorstehenden Esters. 2. Durch Oxydation der Formazylcarbonsäure nach dem beim Ester geschilderten Verfahren mittels Amylnitrit und Salzsäure. 3. Aus ihrem unten beschriebenen Betaïn durch Kochen mit Salzsäure.

Darstellung. Am vortheilhaftesten aus dem Carbonester des Chlorides. Dieses wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit dem 3—4fachen Volumen concentrirter Salzsäure 15—25 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein dicker, aus farblosen Nadeln bestehender Krystallbrei entstanden ist. Zur Reinigung wird aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_4O_2Cl$.

Procente: Cl 11.7.

Gef. » » 11.6.

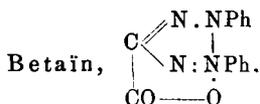
Lange farblose Nadeln. Schmp. 256—257° unter Zers. Schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser entsteht das Betaïn. Beim Kochen mit Alkohol tritt Spaltung in Kohlendioxyd und Diphenyltetrazoliumchlorid ein. Schwefelsäure reducirt glatt zu Formazylcarbonsäure.

Nitrat. Es wurde erhalten: 1. Aus Formazylcarbonsäure durch Oxydation mit Amylnitrit und Salpetersäure. 2. Durch Oxydation mit Amylnitrit allein. 3. Aus dem Betaïn durch Kochen mit 10 proc. Salpetersäure. Glänzende farblose Tafeln, Schmp. 207°. Verhält sich wie das Chlorid.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_4O_2.NO_3$.

Procente: N 21.3.

Gef. » » 21.5.



Kocht man die beschriebenen, schwer löslichen Salze der Säure, mit der 100 fachen Menge Wasser bis zur Lösung, so krystallisirt beim Erkalten nicht mehr das ursprüngliche Salz, sondern das Betaïn aus.

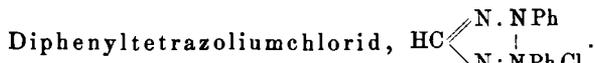
Zur Darstellung geht man bequemer direct vom Esterchlorid aus, dessen gesättigte wässrige Lösung mit einer conc. Sodalösung einige Minuten erwärmt wird. Die bald beginnende Abscheidung des Lactons ist erst nach einigen Stunden beendet. Wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Ausbeute 90 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_4O_3$.

Procente: C 63.2, H 3.8, N 21.1.

Gef. » » 62.7, 63.3, » 3.9, 4.1, » 21.3, 21.3.

Glänzende, anscheinend rhombische, meist zu Zwillingen verwachsene Krystalle. Schmp. 161°. Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln, etwas in heissem Wasser. Beim Lösen mit verdünnten Säuren entstehen die Salze der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure. Beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien geht es in Lösung, beim Kochen scheidet sich ein rothes Harz ab. Schwefelsäure reducirt zu Formazylameisensäure. Beim Erhitzen für sich entsteht Azobenzol.



Bildung: 1. Aus Formazylwasserstoff¹⁾ durch Oxydation — am besten mit Amylnitrit und Salzsäure nach dem unten für die Oxydation des Formazylbenzols angegebenen Verfahren. 2. Aus dem salzsauren Salz der Carbonsäure beim Kochen mit Alkohol oder Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 160 bis 180°. 3. Aus dem Esterchlorid durch Spaltung mit Salzsäure im Rohr.

Darstellung. Am bequemsten aus dem Esterchlorid, welches mit 3 Th. conc. Salzsäure 3 Stunden auf 160—180° erhitzt wird. Der durch Thierkohle entfärbte Rohrinhalt wird zur Trockne eingedampft, in Alkohol aufgenommen und daraus mit Aether gefällt. Ausbeute 85 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. f. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{Cl}$.

Procente: C 60.4, H 4.3, N 21.9, Cl 13.7.

Gef. » » 60.0, 60.1, » 4.5, 4.4, » 21.9, » 13.9, 13.7.

Glänzende, sternförmig gruppirte Nadeln aus Alkoholäther. Wird am Licht gelb. Schmp. 268° unter Zersetzung. Löslich nur in Wasser, Alkohol, Aceton.

Die wässrige Lösung zeigt gegen Salze folgendes Verhalten: Bromkalium, Natriumcarbonat fallen nicht. Natriumnitrat, Natriumnitrit, Natriumsulfat, Kaliumchromat, Natriumphosphat rufen nach kürzerer oder längerer Zeit krystallinische Fällungen, Jodkalium ruft sofort einen gelben, Permanganat einen violetten, Pikrinsäure einen gelben Niederschlag hervor. Jod-Jodkalium fällt ein Jodadditionsproduct, welches aus Alkohol in braunen Blättchen mit violetter Reflex und dem Schmelzpunkt 167° krystallisirt. Silberoxyd liefert unter Abscheidung von Chlorsilber eine farblose, alkalisch reagirende Lösung der freien Base, welche sich gegen Metallsalze wie die fixen Alkalien verhält. Die alkoholische Lösung des Chlorides wird durch alkoholisches Kali roth

¹⁾ Zur Darstellung des Formazylwasserstoffs ist zu bemerken, dass nach folgender Modification des früheren Verfahrens die Ausbeute fast theoretisch wird. Zunächst lässt man — wie vorgeschrieben, diese Berichte 25, 3186 — auf Malonsäure die 1 Mol. entsprechende Menge Diazobenzolchlorid einwirken und filtrirt vom abgeschiedenen Formazylwasserstoff ab. Aus dem früher für werthlos gehaltenen Filtrat kann man leicht mehr jener Verbindung erhalten, wenn man dasselbe nochmals mit Diazobenzolchlorid und zwar mit der Hälfte der vorher verarbeiteten Quantität vermischt. Am nächsten Tag kann man wieder eine beträchtliche Menge Formazylwasserstoff absaugen. Das Filtrat wird dann noch ein drittes Mal mit dem Diazochlorid, diesmal nur mit dem vierten Theil der zuerst angewandten Quantität behandelt, worauf sich bis zum folgenden Tag eine weitere Portion der Formazylverbindung abgeschieden hat.

gefärbt — wahrscheinlich ein Reductionsprocess, Schwefelammon reducirt zu Formazylwasserstoff. Bei der trocknen Destillation entsteht Azobenzol.

Chlorplatinat. Aus der Lösung des Chlorides durch Platinchlorid als fleischfarbiger amorpher Niederschlag gefällt, welcher aus heissem Wasser in orange gelben Prismen krystallisirt.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_{11}N_4Cl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 22.8.

Gef. » » 22.8.

Chloraurat. Goldgelber Niederschlag, krystallisirt aus Alkohol in Prismen, Schmp. 209° unter Zers.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_4Cl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 35.1.

Gef. » » 35.2.

Jodid. Aus der Chloridlösung durch Jodkalium als gelber Niederschlag gefällt. Goldgelbe Nadeln aus Wasser. Schmp. 237° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_4J$.

Procente: J 36.3.

Gef. » » 36.1.

Nitrat. Aus der Chloridlösung durch Natriumnitrat gefällt. Entsteht auch aus dem Nitrat der Carbonsäure beim Kochen mit Alkohol. Farblose Nadeln aus Alkoholäther.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_4 \cdot NO_3$.

Procente: N 24.2.

Gef. » » 24.6, 24.4.

Triphenyltetrazoliumchlorid, $PhC \begin{cases} \diagup N \cdot NPh \\ | \\ \diagdown N : NPhCl \end{cases}$.

Aus Formazylbenzol durch Oxydation mit Quecksilberoxyd nach der unten für das Bromid angegebenen Methode oder bequemer mit Amylnitrit.

10 Th. Formazylbenzol (1 Mol.) werden mit 50 Th. Alkohol und 8 Th. Amylnitrit (2 Mol.) übergossen und unter Kühlung langsam mit überschüssiger alkoholischer Salzsäure (etwa $1\frac{1}{2}$ Mol. Chlorwasserstoff) versetzt. Wenn nach 2—3 Stunden noch keine klare Lösung entstanden sein sollte, erwärmt man einige Minuten auf dem Wasserbad. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, in einer Schale der Alkohol verjagt, filtrirt, eventuell mit Thierkohle entfärbt und endlich zur Trockne verdampft. Der weisse Salzrückstand wird in heissem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Die so gewonnenen Krystalle enthalten 1 Mol. Alkohol, welcher bei 105° entweicht.

Analyse des entalkoholten Salzes: Ber. für $C_{13}H_{15}N_4Cl$.

Procente: N 16.7, Cl 10.6.

Gef. » » 16.9, » 10.5.

Farblose, glänzende Nadeln aus Alkohol-Aether. Aus kochendem Chloroform krystallisirt das Salz in atlasglänzenden, 1 Mol. Chloroform enthaltenden Nadeln. Wird am Licht gelb. Schmp. 243° unter Zersetzung. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton.

Die wässrige Lösung giebt folgende Fällungen. Jodkalium: gelber Niederschlag. Natriumcarbonat: krystallinisches Carbonat. Natriumnitrat: öliges, bald krystallisirendes Nitrat. Natriumnitrit: farblose Nadeln. Kaliumsulfat: nach einiger Zeit krystallinisches Sulfat. Kaliumchromat: gelbes Chromat. Permanganat: violetter Niederschlag. Pikrinsäure: gelbes Pikrat. Jod-Jodkalium fällt ein dunkles Additionsproduct, welches aus Alkohol in fast schwarzen, das Licht röthlich durchlassenden Prismen krystallisirt. Schmp. 137.5° unter Zersetzung. Schwefelammonium reducirt zu Formazybenzol. Ein Zinkblech bedeckt sich in der neutralen oder essigsauen Lösung mit einem rothen Ueberzug von Formazybenzol.

Eine wässrige Lösung der Base erhält man aus der Chloridlösung durch Schütteln mit Silberoxyd. Sie schmeckt bitter, wie das Chlorid, bräunt Curcumapapier und zeigt das Verhalten der übrigen Tetrazoliumbasen.

Chlorplatinat. Gelbe Blättchen, Schmp. 237°.

Analyse: Ber. für $(C_{19}H_{15}N_4Cl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 19.4.

Gef. » » 19.3.

Bromid. Aus Formazybenzol durch Oxydation. 10 Th. Formazybenzol, 100 Th. Holzgeist und 30 Th. gelbes Quecksilberoxyd werden auf dem Wasserbad erhitzt, bis nach 15—20 Minuten ersteres in Lösung gegangen ist. Dann wird filtrirt, mit Wasser verdünnt, eventuell nochmals filtrirt und mit Bromwasserstoff neutralisirt. Nachdem auf dem Wasserbad der Alkohol verjagt ist, wird mit Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation eingedampft. Ausbeute 95 pCt. vom Ausgangsmaterial.

Krystallisirt aus mässig concentrirter Lösung in Wasser in Prismen mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, aus heiss gesättigter Lösung wahrscheinlich wasserfrei. Aus der Lösung in Alkohol fällt Aether Nadeln, welche 1 Mol. Krystallalkohol enthalten. Schmp. 255° unter Zerfall.

Analyse des wasserhaltigen Salzes: Ber. für $C_{19}H_{15}N_4Br, 1\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: H_2O 6.8.

Gef. » » 6.9.

Analyse des bei 105° getrockneten Salzes: Ber. für $C_{19}H_{15}N_4Br$.

Procente: C 60.2, H 4.0, N 14.8, Br 21.1.

Gef. » » 60.1, » 4.1, » 15.0, » 20.9.

Analyse des alkoholhaltigen Salzes: Ber. für $C_{19}H_{15}N_4Br, C_2H_6O$.

Procente: C_2H_6O 10.8, C 59.3, H 4.9, N 13.2, Br 18.8.

Gef. » » 11.2, » 59.2, » 4.9, » 13.3, 13.2, » 19.0.

Diphenyl-*p*-tolyltetrazoliumchlorid, $\text{PhC} \begin{array}{l} \diagup \text{N.NPh} \\ | \\ \diagdown \text{N:NTCl} \end{array}$.

Aus *h*-Phenyl- α -*p*-tolylformazybenzol durch Oxydation mit Amylnitrit und Salzsäure¹⁾. Aus der alkoholischen Lösung durch Aether als langsam krystallisirendes Oel gefällt. Enthält 1 Mol. Krystallalkohol, das bei 105° entweicht. Schmp. 229°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

Procente: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 11.5.

Gef. » » 11.4.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{Cl}$.

Procente: Cl 10.2.

Gef. » » 10.1.

Benzolazodiphenyltetrazoliumchlorid, $\text{PhN:N.C} \begin{array}{l} \diagup \text{N.NPh} \\ | \\ \diagdown \text{N:NPhCl} \end{array}$.

Aus Benzolazoformazy mit Amylnitrit und Salzsäure. Braungelbe Prismen mit schwach violettem Reflex aus Alkohol-Aether. Schmp. 249° unter Zers. Leicht löslich in Wasser. Gegen Salze verhält sich die Lösung wie andere Tetrazoliumsalze. Die Lösung der freien Base ist gelbbraun.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_6\text{Cl}$.

Procente: Cl 9.8.

Gef. » » 9.6.

534. Eug. Bamberger: Ueber die stereomeren benzoldiazosulfonsauren Salze.

[XIV. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 29. October.)

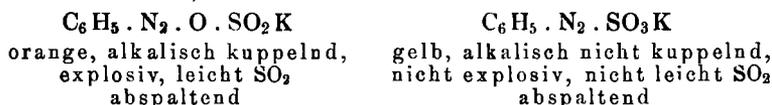
Ich wies schon neulich²⁾ darauf hin, dass das Verhalten dieser Salze, welche nach Hantzsch als



Synsalz (von Hantzsch)

Antisalz (von E. Fischer)

zu formuliren sind, in den Structurformeln:



¹⁾ Ob dabei wie bei der Acetylirung der gemischten Formazyverbindungen, diese Berichte 27, 1696, zwei Isomere entstehen, soll noch untersucht werden.

²⁾ Diese Berichte 27, 2586.