

Ein bemerkenswertes Beispiel für ein verzweigtes Dien stellt 2,3-Diphenyl-butadien-(1,3)⁴⁸⁾ dar. Es wird mit Natriumamalgam genau so wenig reduziert wie Stilben²⁷⁾ oder Styrol; es wird aber, wie diese, mit Natrium in flüss. Ammoniak hydriert zu 2,3-Diphenylbutan. In 1,4-Stellung lagert 2,3-Diphenyl-butadien-(1,3) nicht bloß Brom an, sondern auch Bromwasserstoff zu den Verbindungen mit längster Konjugation⁴⁸⁾.

25. Hans Beyer: Über Thiazole, II. Mitteil.*): Über die Synthese der Hydrazothiazole und ihre Oxydation zu Azothiazolen.

(Mitbearbeitet von Henda Schulte und Günter Henseke.)

[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Berlin und Greifswald.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1948.)

Durch Kondensation des Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamids mit α -halogenierten Aldehyden, Ketonen, Ketosäureestern usw. wurden „Hydrazothiazole“ dargestellt. Mit 2 Mol. Monochloracetaldehyd entstand die Stammverbindung, -das Hydrazothiazol-(2,2') selbst, mit Monochloraceton analog das 4,4'-Dimethyl-hydrazothiazol-(2,2') und mit *o*-Chlor-acetophenon das 4,4'-Diphenyl-hydrazothiazol-(2,2'). Durch Oxydation mit Salpetriger Säure in wäßriger Lösung ließen sich aus den Hydrazothiazol-Abkömmlingen die „Azothiazole“ gewinnen.

Zu einem anderen Typus der Hydrazothiazole führte die Kondensation des Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamid-*S*-monomethyläthers mit α -halogenierten Aldehyden, Ketonen, Ketosäureestern usw. Mit 1 Mol. Monochloraceton bildete sich so z. B. das Dihydrochlorid des *S*-Methyl- β -*N*-[4-methyl-thiazolyl-(2)]-isothiosemicarbazids. Dieses färbt bei Injektion ins Gewebe der Maus Organe, Skleren, Blut und Harn blau.

Durch eine kurze Veröffentlichung von D. Markees, M. Kellerhals und H. Erlenmeyer¹⁾ sehe ich mich veranlaßt, über die Synthese der von mir im Jahre 1939 aufgefundenen und in Analogie zum Hydrazobenzol als „Hydrazothiazole“ bezeichneten Stoffklasse zu berichten²⁾.

⁴⁸⁾ C. F. H. Allen, C. G. Eliot u. A. Bell, C. 1939 II, 841 (Canad. Journ. Res. 17, Sect. B, 75–88 [1939]).

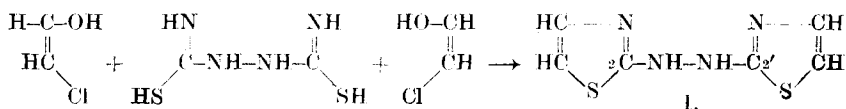
* 1. Mitteil.: B. 74, 1100 [1941]. Da der Autor durch Krieg und Gefangenschaft an der Fortführung der im Jahre 1939 begonnenen Arbeiten bis zum Jahre 1947 verhindert war, und außerdem sämtliche schriftlichen Unterlagen in Berlin durch Brand vernichtet wurden, verzögerte sich die Veröffentlichung der vorliegenden Ergebnisse um viele Jahre; sie wurden auszugsweise vorgetragen auf der Tagung der ostdeutschen Chemiedozenten in Rostock am 15. 7. 48 und auf der Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hannover am 1. 9. 48.

¹⁾ Helv. chim. Acta 30, 304 [1947]; diese Arbeit wurde mir, bedingt durch die Zeitumstände, erst jetzt als Referat, C. (Akademie-Verlag) 1948 II, 393, bekannt.

²⁾ Diese Synthesen der Hydrazothiazole, die nach der Hantzschschen Thiazolsynthese aus „Hydrazo-dithio-dicarbonamid“ (M. Freund u. S. Wischewiansky, B. 26, 2878 [1893]; M. Freund u. H. Irmgart, B. 28, 946 [1895]) und α -halogenierten Aldehyden, Ketonen, Ketosäureestern usw. in alkoholischer Lösung durchgeführt wurden, habe ich am 18. 3. 1941 unter dem Aktenzeichen B 193 626/IVc/12p in Berlin zum Deutschen Reichspatent angemeldet, zumal die physiologischen Untersuchungen einiger Hydrazothiazole an Tieren, die in dankenswerter Weise von der Firma C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim-Waldhof in den Jahren 1939/41 ausgeführt wurden, zu interessanten Ergebnissen geführt hatten. Gleichzeitig hatte ich bereits damals mit der sehr naheliegenden Oxydation der Hydrazothiazole zu den sogenannten „Azothiazolen“ begonnen. Die Schweizer Autoren haben nun unabhängig von mir im Jahre 1947 über die Synthese je zweier Stoffe der gleichen Art berichtet.

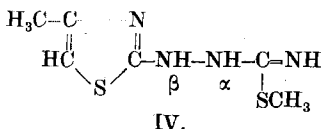
Während über die von mir dargestellten Hydrazothiazole in der Literatur nichts bekannt war, hatten M. Freund u. R. L. Heilbrun³⁾ im Jahre 1896 durch Behandlung von Hydrazo-dithio-dicarbonallylamid mit konz. Salzsäure neben Allyldithiourazol und 1-Allyl-5-allylimido-2-thiourazol ein Hydrazo-5-methyl-thiazolin, das sie Dipropylen-pseudo-hydrazo-dicarbonthioamid nannten, erhalten und durch Einwirkung von Salpetriger Säure das Dinitrosamin hergestellt. Später haben M. Busch und H. Lotz⁴⁾ durch Oxydation des Hydrazo-5-methyl-thiazolins mit Quecksilberoxyd in siedendem Benzol ein orangerotes, allerdings nicht lange haltbares Azo-5-methyl-thiazolin isoliert. Die Autoren berichten jedoch, daß die Darstellung der Azoverbindung mit besserem Erfolg sich mit Salpetriger Säure durchführen läßt, wobei sie als Zwischenprodukt nur das Mononitrosamin erhalten haben wollen. Weiterhin stellten Busch und Lotz fest, daß sich aus der Azoverbindung durch Reduktion mit Zinkstaub in Essigsäure, die in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur leicht vonstatten geht, wieder das farblose Hydrazo-Derivat zurückbildet; ferner beobachteten sie eine große Empfindlichkeit der Hydrazothiazoline gegen Alkali, wobei offenbartiefgreifende Veränderungen unter Auftreten farbiger Zwischenprodukte vor sich gehen.

Die Synthese der Grundverbindung der Hydrazothiazole wurde durch Kondensation von Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamid mit 2 Mol. Monochloracetaldehyd oder α,β -Dichlor-diäthyläther in alkoholischer Lösung durchgeführt und lieferte in sehr guter Ausbeute das gut kristallisierte Dihydrochlorid des *N,N'*-Bis-thiazolyl-(2)-hydrazins, $C_6H_6N_4S_2 \cdot 2HCl$, das sich bei längerem Stehen an der Luft oberflächlich blauviolett färbt:



Diese Stammverbindung I wird einfacher als Hydrazothiazol-(2.2') bezeichnet²⁾, wie es auch die Schweizer Forscher tun.

Der Versuch, aus dem Dihydrochlorid mit schwachem Alkali, wie Natriumacetat, die freie Base zu isolieren, schlug infolge der leichten Zersetzlichkeit der anfangs farblosen Base fehl; hierbei wurden gelbe, grüne, rotbraune und schließlich violette und blaue Farbveränderungen beobachtet. Offenbar vollziehen sich dabei tiefgreifende Veränderungen, wie sie Busch und Lotz⁴⁾ schon bei den Hydrazothiazolinen beobachtet haben, möglicherweise unter Aufspaltung des Thiazolringes und Bildung thioketonartiger Stoffe.



• Entsprechend dem obigen Schema führte die Kondensation des Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamids mit 2 Mol. Monochloraceton zum Dihydro-

³⁾ B. 29, 859 [1896].

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 90, 257 [1914].

chlorid des 4.4'-Dimethyl-hydrazothiazols-(2.2'), aus dem nunmehr mit Natriumacetat die freie Base, das 4.4'-Dimethyl-hydrazothiazol-(2.2') (II, R = CH₃) in kristallisierter Form erhalten werden konnte.

Aus beiden Hydrazothiazolen ließen sich mit Acetanhydrid farblose, an der Luft beständige Diacetylverbindungen herstellen.

Um die verhältnismäßig empfindlichen einfachen Hydrazothiazole zu den entsprechenden farbigen, sogenannten „Azothiazolen“ zu oxydieren, bedienten wir uns verschiedener Oxydationsmittel. Als zunächst einzig gangbares Verfahren erwies sich das bereits von Busch und Lotz²⁾ bei den Hydrazothiazolen angewandte und jetzt auch von Erlenmeyer und Mitarbeitern¹⁾ benutzte mit Salpetriger Säure. Auf diesem Wege gewannen wir das Azothiazol-(2.2') (III, R = H) in Form bronzefarbener und das 4.4'-Dimethylazothiazol-(2.2') (III, R = CH₃), als rotbraune Kristalle.

Durch Reduktion der Azothiazole mit Zinkstaub in Essigsäure und Alkohol kam man bei gewöhnlicher Temperatur wieder zu den Hydrazothiazolen.

Bringt man in die wäßrige Lösung der genannten Dihydrochloride der Hydrazothiazole metallisches Kupfer, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein dunkelblauer Farbstoff aus, in dem das Kupfer offenbar komplex gebunden ist. Ähnliche farbige Komplexsalze entstehen bei Fällungsreaktionen mit Schwermetallsalzen, wie Kupferacetat usw. Über diese neue Farbstoffklasse soll jedoch erst zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden. Auch andere Schwermetalle scheinen ähnliche Farbstoffe zu geben.

Schließlich wurde noch die Kondensation des Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamids mit ω -Chlor-acetophenon durchgeführt; sie lieferte das 4.4'-Diphenyl-hydrazothiazol-(2.2') (II, R = C₆H₅), das kein Dihydrochlorid mehr bildete und sich an der Luft bald rosarot färbte. Die Oxydation mit Salpetriger Säure führte zum entsprechenden dunkelroten 4.4'-Diphenylazothiazol-(2.2') (III, R = C₆H₅).

Zu einem andern Typ der Hydrazothiazole führte die Kondensation des Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamid-*S*-monomethyläthers⁵⁾ mit α -halogenierten Aldehyden, Ketonen, Ketosäureestern usw. in alkoholischer Lösung, da hier die Thiazolbildung nur an dem einen Thioharnstoffrest möglich ist. So ergab die Synthese mit 1 Mol. Monochloraceton das *S*-Methyl- β -*N*-[4-methyl-thiazolyl-(2)]-isothiosemicarbazid (IV), in Form des Dihydrochlorids vom Schmp. 234–235⁶⁾. Diese Verbindung färbt sich ebenfalls bei längerem Stehen an der Luft blau. Dieselbe Farbreaktion wurde im Tierversuch beobachtet; bei Injektion ins Gewebe werden Organe, Skleren, Blut und Harn blau gefärbt.

Zur Zeit sind physiologische Versuche im Gange, die u.a. die Prüfung dieser neuen Verbindungen als Hemmstoffe für das Wachstum der Tuberkelbazillen zum Ziele haben.

Für die Durchführung der Tierversuche und die Vermittlung der Mikroanalysen, die größtenteils im Mikrolaboratorium von Dr. Ing. A. Schoeller, Kronach/Obfr., ausgeführt wurden, sind wir der Firma C. F. Boehringer & Soehne in Mannheim-Waldhof zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

⁵⁾ F. Arndt u. E. Milde, B. 54, 2089 [1921].

⁶⁾ Auch diese Stoffklasse wurde in der in Fußnote ²⁾ erwähnten Patentanmeldung im Jahre 1939 beschrieben; über sie wird in Kürze eingehend berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamid⁷⁾: 76 g Ammoniumrhodanid (1 Mol) werden in 300 cem Wasser gelöst und in die filtrierte, erwärmte Lösung nach und nach 65 g fein gepulvertes Hydrazinsulfat ($\frac{1}{2}$ Mol) eingetragen. Zunächst wird die Lösung bei etwa 80° gehalten, wobei das Hydrazinsulfat in Lösung geht; beim weiteren Erhitzen bis zum Sieden beginnt die Abscheidung von Krystallen. Man läßt über Nacht stehen, nimmt in kaltem Wasser auf, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit kaltem Wasser und Aceton nach; Rohausb. 38–40 g. Das Rohprodukt sintert bei 210° und schmilzt bei 213–215°; nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser (1 : 10) steigt der Schmelzpunkt auf 221–223°.

Hydrazothiazol-(2,2')-dihydrochlorid: 7.5 g fein gepulvertes Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamid ($\frac{1}{20}$ Mol) werden in 75 cem 96-proz. Alkohol suspendiert, mit 7.85 g Monochloracetaldehyd ($\frac{1}{10}$ Mol) versetzt und 15–20 Min. unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Zunächst tritt Lösung ein; nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung einer dicken, weißen Krystallmasse, die nach dem Erkalten in wenig Alkohol aufgenommen, abgesaugt und mit Alkohol und Aceton gewaschen, etwa 10 g (75% d.Th.) rohes Dihydrochlorid liefert. Aus 80-proz. Alkohol farblose Nadelbüschel. Bei längerem Stehen an der Luft verfärben sich die Krystalle nach Blauviolett. Wesentlich haltbarer ist das Dihydrochlorid, wenn man es aus wenig verd. Salzsäure + 96-proz. Alkohol (1 : 2) umlöst; schneeweiße, sehr regelmäßig ausgebildete Stäbchen, die im verschlossenen Röhrchen farblos bleiben. Bis 300° tritt keine Zersetzung des Dihydrochlorids ein.

$C_6H_6N_4S_2, 2HCl$ (271.5) Ber. C 26.55 H 2.97 N 20.66 Gef. C 26.69 H 3.12 N 20.87.

Um die zeitraubende Darstellung des Monochloracetaldehyds zu umgehen, kann man zweckmäßiger den α,β -Dichlor-diäthyläther verwenden, der sich bei der Kondensation wie der freie Monochloracetaldehyd verhält.

Die Neutralisation des Dihydrochlorids mit *n* NaOH zwecks Darstellung der freien Base führte augenblicklich zu tiefblauen Stoffen noch unbekannter Zusammensetzung. Dagegen gelang es aus dem Dihydrochlorid mit Natriumacetat in wäsr. Lösung die freie Base in Form farbloser Krystalle abzuscheiden; jedoch erfolgte auch hier über gelbe, grüne und violette Zwischenstufen bald blaue Verfärbung. Eine weitere Reinigung war bisher nicht möglich; offenbar erfährt die freie Base tiefgreifende Zersetzung.

Diacetylverbindung: 1.35 g Hydrazothiazol-(2,2')-dihydrochlorid ($\frac{1}{200}$ Mol) werden auf dem Wasserbade mit 10 cem Acetanhydrid 1 Stde. erhitzt; beim Erkalten scheidet sich die Diacetylverbindung der freien Base in gut krystallisierter Form ab. Aus Alkohol derbe, farblose Prismen vom Schmp. 183–185°.

$C_{10}H_{10}O_2N_4S_2$ (282.2) Ber. $(COCH_3)_2$ 30.6 Gef. $COCH_3$ 31.4.

Azothiazol-(2,2') (III, R=H): 5.42 g Hydrazothiazol-(2,2')-dihydrochlorid ($\frac{1}{50}$ Mol) werden in 25 cem Wasser gelöst und mit einer wäsr. Lösung von 1.4 g Natriumnitrit ($\frac{1}{50}$ Mol) versetzt, wobei bei Zimmertemperatur unter Entwicklung von nitrosen Gasen ein brauner Niederschlag ausfällt. Man saugt sehr rasch ab und wäscht mit Wasser nach; Ausb. an Rohprodukt 3.5 g (etwa 90% d.Th.). Aus Alkohol + Essigester (1:1) kupferrote, haarartige Nadeln, die sich bei etwa 160° dunkel färben und zu sintern beginnen; bei 175° tritt plötzliche Zersetzung ein.

$C_6H_4N_4S_2$ (196.2) Ber. C 36.70 H 2.05 N 28.56 Gef. C 36.83 H 2.24 N 28.72.

4,4'-Dimethyl-hydrazothiazol-(2,2'): 7.5 g fein gepulvertes Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamid ($\frac{1}{20}$ Mol) werden in 100 cem 96-proz. Alkohol mit 10 g Monochloraceton ($\frac{1}{10}$ Mol) unter Rückfluß etwa 20–30 Min. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei nach anfänglicher Lösung plötzlich ein dicker farbloser Krystallbrei von Nadelbüscheln ausfällt. Der abgesaugte Niederschlag wird mit eiskaltem Alkohol und Aceton nachgewaschen; Ausb. 11.5 g (etwa 75% d.Th.). Das so erhaltene Dihydrochlorid läßt sich aus 80-proz. Alkohol, oder besser aus verd. Salzsäure + 96-proz. Alkohol umkrystallisieren. Es schmilzt bis 300° nicht. Anfangs zeigt es ähnliche Verfärbungen wie das Dihydrochlorid der Stammsubstanz, des Hydrazothiazols-(2,2'), ist aber in reinem Zustande an der Luft beständig. Beim Versetzen der wäsr. Lösung mit Alkalien treten jedoch ebenfalls tiefblaue Zersetzungsprodukte auf.

$C_8H_{10}N_4S_2, 2HCl$ (299.2) Ber. C 32.09 H 4.04 N 18.73 Cl 23.70

Gef. C 32.10 H 4.21 N 18.51 Cl 23.54.

Im Gegensatz zu der Stammsubstanz läßt sich aus der wäsr. Lösung von 3 g 4,4'-Dimethyl-hydrazothiazol-(2,2')-dihydrochlorid ($\frac{1}{100}$ Mol) durch Zugabe von

⁷⁾ Vergl. B. 26, 2877 [1893]; 28, 946 [1895].

Natriumacetat-Lösung die freie Base abscheiden. Sie wird rasch abgesaugt, bei mäßiger Wärme in Methanol + Äthanol aufgenommen und bis zur Trübung mit Wasser versetzt; alsbald scheidet sich die Base in Form glänzender, farbloser Nadeln ab, die bei 174° schmelzen. An der Luft erfolgt bald wieder oberflächlich violette Verfärbung.

$C_8H_{10}N_4S_2$ (226.2) Ber. N 24.77 Gef. N 24.72.

Diacetylverbindung: 3 g 4,4'-Dimethyl-hydrazothiazol-(2,2')-dihydrochlorid werden mit 30 ccm Acetanhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei es langsam unter Gelbfärbung in Lösung geht. Man engt i. Vak. ein, dampft noch einmal mit Eisessig ab und nimmt in Methanol auf, wobei sich ein kristalliner Niederschlag bildet. Die Diacetylverbindung ist halogenfrei, schwer löslich in Wasser, löslich in heißem Methanol und Äthanol, leicht löslich in Aceton, Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Eisessig. Aus heißem Methanol farblose, glänzende, spitzige Blättchen, die bei 145° zu sintern anfangen, bei 149–150° klar schmelzen und sich an der Luft nicht verfärben.

$C_{12}H_{14}O_2N_4S_2$ (310.3) Ber. C 46.41 H 4.54 N 18.06 Gef. C 46.83 H 4.83 N 17.80.

4,4'-Dimethyl-azothiazol-(2,2'): 3 g 4,4'-Dimethyl-hydrazothiazol-(2,2')-dihydrochlorid ($1/_{100}$ Mol) in 30 ccm Wasser werden unter Rühren oder Schütteln mit einer wäßr. Lösung von 0.7 g Natriumnitrit ($1/_{100}$ Mol) versetzt. Unter Entwicklung nitroser Gase fällt spontan ein dicker rotbrauner Niederschlag aus. Um ein Schäumen zu verhindern, fügt man der Lösung des Dihydrochlorids einige ccm Alkohol zu. Der Niederschlag wird rasch abgesaugt, mit Wasser und Methanol gewaschen und am besten noch feucht umkristallisiert. Ausb. an Rohprodukt nahezu quantitativ; Schmp. etwa 165 bis 170°. Aus einem Gemisch von Toluol, Chloroform und Äthanol lange, rotbraune, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmp. 185°.

$C_8H_8N_4S_2$ (224.2) Ber. C 42.81 H 3.54 N 24.99 Gef. C 43.02 H 3.63 N 24.81.

4,4'-Diphenyl-hydrazothiazol-(2,2'): 7.5 g fein gepulvertes Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamid ($1/_{20}$ Mol) werden in 100 ccm 96-proz. Alkohol mit 16 g ω -Chlor-acetophenon ($1/_{10}$ Mol) unter Rückfluß $3/2$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich die Lösung braun färbt und ein dicker Niederschlag in Form von Blättchen sich abscheidet. Der Krystallbrei wird abgesaugt und mit Alkohol und Aceton gewaschen. Das halogenfreie Rohprodukt bildet bräunlichgraue, schiefe abgeschnittene Blättchen, die bei 200° sintern und bei 211° schmelzen; Ausb. 14 g (80% d.Th.). In allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich oder sehr schwer löslich. Aus siedendem Eisessig fast farblose, vierseitige Blättchen; Schmp. 216–218° (Zers.). An der Luft färbt sich die Verbindung oberflächlich carminrot.

$C_{18}H_{14}N_4S_2$ (350.3) Ber. N 16.00 Gef. N 16.19.

4,4'-Diphenyl-azothiazol-(2,2'): Zu einer mit 10 ccm 2*n* HCl und einigen Tropfen Alkohol versetzten Suspension von 3.5 g 4,4'-Diphenyl-hydrazothiazol-(2,2') ($1/_{100}$ Mol) läßt man langsam die ber. Menge Natriumnitrit-Lösung zufließen, wobei man allmählich zum Sieden erwärmt. Die Azoverbindung scheidet sich dabei zunächst als dunkelweiroter amorpher Niederschlag ab; Ausb. praktisch quantitativ. Aus Essigester + Chloroform (1:1) dunkelrote, derbe prismatische Spieße mit grünlichem Oberflächenglanz vom Schmp. 243–245°.

$C_{18}H_{12}N_4S_2$ (348.3) Ber. C 62.02 H 3.47 N 16.09 Gef. C 62.18 H 3.48 N 16.28.

S-Methyl- β -*N*-[4-methyl-thiazolyl-(2)]-isothiosemicarbazid: 8.2 g Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamid-*S*-monomethyläther ($1/_{20}$ Mol) werden in 80 ccm 96-proz. Alkohol mit 5 g Monochloraceton ($1/_{20}$ Mol) unter Rückfluß 30 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der klaren grünlichen Lösung scheiden sich in der Kälte farblose, längliche 4-seitige Blättchen und Stäbchen ab, die bei 0° abgesaugt und mit Alkohol und Aceton gewaschen werden; Ausb. an Rohprodukt etwa 6.5 g (50% d.Th.). Nach dem Umlösen aus wäßr. Methanol oder Äthanol, dem man etwas alkohol. Salzsäure zufügt, zeigen die so erhaltenen farblosen Nadelbüschel den Schmp. 234–235° (Zers.). Beim Versetzen mit Alkalien tritt eine dunkelblaue Farbreaktion auf; ebenso verfärben sich die Krystalle beim Stehen an der Luft oberflächlich nach Violettblau.

Auch aus wäßr. Aceton läßt sich die Substanz umlösen.

Dihydrochlorid: $C_6H_{10}N_4S_2 \cdot 2HCl$ (275.2) Ber. C 26.16 H 4.39 N 20.36 Cl 25.77
Gef. C 26.58 H 4.45 N 20.18 Cl 25.53.

Tierversuch: Bei Injektion ins Gewebe (Maus) färben sich Blut, Organe und Skleren blau, ebenso ist der Harn blau gefärbt; die Reaktion wird weiter untersucht.