

Die als labile Camphenformel bezeichnete Structur ist mittels der Atommodelle kaum ausführbar, da die vier Affinitäten des mit \* bezeichneten Kohlenstoffatoms zu sehr nach derselben Seite gerückt sind. Durch eine relativ einfache Verschiebung, an welcher nur ein Wasserstoffatom Theil zu nehmen braucht, entsteht die gewöhnlich angenommene Camphenformel. Die Ableitung der Formeln für Borneol und für Campher (nach Bredt) geschieht dann weiter in normaler Weise.

### 333. Edgar Wedekind: Synthese des Diphenyltetrazols.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 9. Juli.)

Durch Oxydation zweifach phenylierter Tetrazoliumverbindungen<sup>1)</sup> gelangten v. Pechmann und Wedekind<sup>2)</sup> zur Muttersubstanz der bisher bekannten Tetrazolderivate, zum Bladin'schen Tetrazol<sup>3)</sup>, wodurch gleichzeitig die zur Zeit der Auffindung der genannten Verbindungen gemachte Annahme<sup>4)</sup> als richtig bewiesen wurde, dass nämlich die aus Formazylkörpern durch Oxydation entstehenden quaternären Ammoniumbasen dasselbe ringförmige Kohlenstoff-Stickstoff-Skelett enthalten, wie die Tetrazolverbindungen, entsprechend dem Schema:



in diesen Formeln ist  $\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{COOH}$  u. s. w.,  $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$ .

Das nach der neuen Methode erhaltene Tetrazol zeigte sich nun identisch mit dem von Bladin und von Thiele erhaltenen Präparat, trotzdem theoretisch ein Isomeres des bisher bekannten Tetrazols zu erwarten war. Demselben kommt nämlich nach Bladin auf Grund seiner Formel des Dicyanphenylhydrazins, aus dem durch Behandeln mit salpetriger Säure Phenylcyanetetrazol entsteht, die folgende Formel

zu:  $\text{H} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} - \text{N} \\ \searrow \text{NH} \cdot \text{N} \end{array} \parallel$ ; diese wurde nun allerdings nicht als zweifellos

sicher hingestellt: die spätere Deutung des Dicyanphenylhydrazins als

»Cyanamidrazon«:  $(\text{CN}) \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$  durch Bamberger<sup>5)</sup> und

<sup>1)</sup> Die Studien über Tetrazoliumverbindungen habe ich mit gütiger Einwilligung des Hrn. Prof. Dr. v. Pechmann in Tübingen allein fortgesetzt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1688.

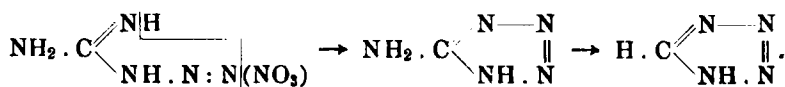
<sup>3)</sup> Bladin, über Triazol und Tetrazolverbindungen. Upsala 1893.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 2920.

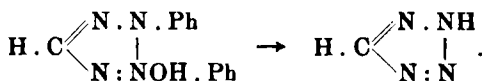
<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 2385.

de Gruyter liess sogar im Einklang mit Andreocci die entgegengesetzte Auffassung von der Constitution des Tetrazols und seiner Derivate zu.

Positiv aber für die Auffassung des Tetrazols als  $\text{HC} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \text{---} \text{N} \\ \searrow \text{NH} \text{---} \text{N} \end{array}$  sprach die Thiele'sche Synthese desselben aus Diazoguanidinnitrat mittels Soda, wo zweifellos bereits im Ausgangsmaterial das Imidwasserstoffatom dem Kohlenstoffatom benachbart ist:

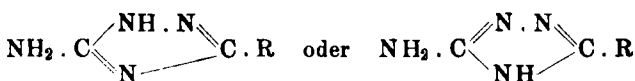


Ebenso sicher für die zweite mögliche Formel:  $\text{H} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \text{---} \text{NH} \\ \searrow \text{N} \text{---} \text{N} \end{array}$  sprach die Synthese des Tetrazols aus den Tetrazoliumbasen, da doch eine willkürliche Verschiebung der doppelten Bindung nicht wohl wahrscheinlich ist:

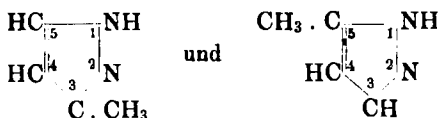


Da nun nach beiden Methoden dasselbe Tetrazol erhalten wird, so muss das Verhalten desselben als ein Fall der Tautomerie betrachtet und durch die grosse Beweglichkeit des Imidwasserstoffatoms erklärt werden, welches schnell oscillirend die eine und die andere Form gleichwerthig zulässt. Diese Erscheinung findet eine auffallende Analogie in dem Verhalten des Amidotriazols von Manchot<sup>1)</sup> und in der Tautomerie des (3)-Methylpyrazols mit dem (5)-Methylpyrazol von Knorr<sup>2)</sup>.

Der erstere stellt für das Amidotriazol die tautomeren Formeln:



auf, indem er für das Wasserstoffatom eine Art von Schwingungszustand annimmt unter gleichzeitiger Oscillation der Doppelbindungen; der letztere schliesst aus der Identität der beiden Methylpyrazole:



dass die Stellung der beiden Doppelbindungen keine unveränderlich starre, sondern in Folge der Bewegung der Ringatome eine fließende

<sup>1)</sup> Manchot, Inauguraldissertation, München 1895, S. 11.

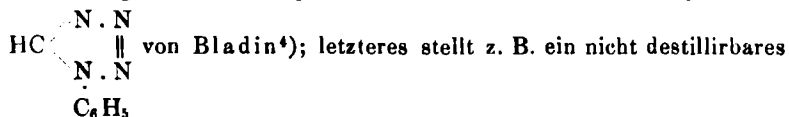
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 279, 188.

sei.« Diese Eigenschaft der cyclischen Stickstoff-Kohlenwasserstoffe steht in Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Hauptvertreters der ringförmigen Verbindungen, des Benzols, denn die merkwürdige Identität seiner Orthoderivate konnte Kekulé nur durch die sogen. Oscillationsformel erklären.

Ist nun das Wasserstoffatom beweglich, so muss es durch Substitution fixirt werden und damit die Isomerie sich wieder bemerkbar machen, denn schon Knorr<sup>1)</sup> sprach die Vermuthung aus, dass sich »die dem Osotriazol, Triazol und Tetrazol isomeren, unbekannten Formen nur in Form von Derivaten, nicht aber in freiem Zustand werden gewinnen lassen.« Die Substitution und damit die eventuelle Ermittlung der Isomerie kann nun auf zwei Wegen bewirkt werden, entweder durch directe Behandlung des Tetrazolsilbers<sup>2)</sup> mit Jodalkylen<sup>3)</sup> oder durch Anwendung von Darstellungsmethoden, welche im Ausgangsmaterial bereits eine Substitution erlauben. Letzteres ist nun nach der Thiele'schen Methode schwer durchführbar, zumal wenn es sich um schwer bewegliche Radicale, wie Phenyl u. s. w., handelt; nach der neuen Methode aus den Tetrazoliumverbindungen hingegen gelingt es leicht, am Stickstoff durch Phenyl, Toly! u. s. w. substituirte Tetrazolderivate zu erhalten.

Ich habe es mir zur Aufgabe gemacht, letztere darzustellen und zu untersuchen, einerseits, ob dieselben mit bereits bekannten Derivaten isomer oder identisch sind, andererseits, ob schon bei der Darstellung gleichzeitig Isomere auftreten oder nicht, wodurch denn auch die Auffassung von der Tautomerie des Tetrazols eine Stütze oder eine Schwächung erfahren muss.

Zu den bekannten, zu ersterem Zweck verwertbaren Tetrazolderivaten gehört die Phenyltetrazolcarbonsäure und das Phenyltetrazol



Öel dar, welches schon bei gelindem Erhitzen unter Explosion zerfällt, während das Tetrazol sehr beständig ist. Auf Grund der neuen Methode kann man erwarten, zu diesem labilen das stabile Isomere zu erhalten.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 188.

<sup>2)</sup> v. Pechmann und Wedekind, diese Berichte 28, 1693.

<sup>3)</sup> Wedekind, Inauguraldissertation, München 1895. Auf diese Weise entsteht z. B. das N-Methyltetrazol vom Schmp. 145°, von dem indessen noch kein Isomeres aufgefunden werden konnte.

<sup>4)</sup> J. A. Bladin: Ueber Triazol und Tetrazolverbindungen. Upsala 1893. S. 125.

Bei der directen Aufsuchung von Isomeren hat sich nun das bisher unbekannte Diphenyltetrazol<sup>1)</sup> als geeignet erwiesen, das sich wohl auch zum Phenyltetrazol wird abbauen lassen. Dasselbe kann nach Methoden erhalten werden, welche ähnlich sind den bei der Gewinnung des Tetrazols<sup>2)</sup> verwandten, indem man dafür sorgt, dass die zu oxydirende Tetrazoliumverbindung statt zweier nur eine labile, und zwar am 5werthigen Stickstoff befindliche Phenylgruppe enthält, während von den beiden stabilen Phenylradicalen das eine sich am Kohlenstoff, das andere sich am 3werthigen Stickstoff befindet. Einen so gebauten Körper stellt das *p*-Monooxytriphenyltetrazoliumhydroxyd

dar:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N} : \text{NOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{array}$ , welches bei der Oxydation nur

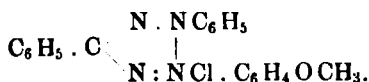
das am fünfwerthigen Stickstoff befindliche Phenylradical verliert und

direct ins Diphenyltetrazol:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N} : \text{N} \end{array}$  übergeht.

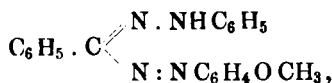
Die zuerst genannte Verbindung, welche sich durch ihre Analogie mit dem Phenol und durch ihre physiologischen Eigenschaften auszeichnet und durch alkalische Reductionsmittel in das *p*-Monooxy-

formazylbenzol:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N} : \text{NC}_6\text{H}_4\text{OH} \end{array}$  übergeführt werden kann,

entsteht durch Chlorwasserstoff unter Chlormethylabspaltung aus dem *p*-Monomethoxytriphenyltetrazoliumchlorid:



Letzteres, als Rohproduct zur Weiterverarbeitung geeignet, konnte nur als schwerlösliches Jodid isolirt werden und wird gewonnen durch Oxydation des *p*-Monomethoxyformazylbenzols:



welches seinerseits durch Combination von Benzaldehydphenylhydrazon<sup>3)</sup> mit dem Diazochlorid des *p*-Anisidins bei Gegenwart von Alkali entsteht.

Das Diphenyltetrazol selbst, welches keinen Imidwasserstoff mehr enthält und weder basische noch saure Eigenschaften besitzt, zeichnet sich durch noch grössere Beständigkeit aus, als das Tetrazol: selbst warme conc. Säuren wirken nicht verändernd. Es wurde direct in

<sup>1)</sup> Früher vergeblich gesucht durch Umlagerung der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure (Betaïn) mittels Alkalien.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1689.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1690.

fast reinem Zustande und in guter Ausbeute gewonnen und konnte das Vorhandensein eines begleitenden Isomeren nicht nachgewiesen werden; es erhält deswegen seiner Bildung gemäss die Constitutions-

formel:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{N} : \text{N} \end{array}$ ; ob man die Existenz eines Isomeren

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \cdot \text{N} \\ \searrow \text{N} \cdot \text{N} \end{array} \parallel \text{C}_6\text{H}_5$  annehmen darf, kann erst entschieden werden, wenn

es gelingt, die am Kohlenstoff befindliche Phenylgruppe durch Einführung einer Amidogruppe labil zu machen, durch Oxydation abzuspalten und so durch successiven Abbau zu einem neuen isomeren

Phenyltetrazol  $\text{HC} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{N} : \text{N} \end{array}$  (s. o.) zu gelangen. Versuche in

dieser Richtung, ausgehend vom Nitrobenzaldehydphenylhydrazon:  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ , sollen unternommen werden.

### Experimentelles.

*p*-Methoxyformazylbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array}$

Diese Verbindung entsteht auf ähnliche Weise, wie das einfache Formazylbenzol, es stellten sich folgende Versuchsbedingungen als günstig heraus. Es werden zunächst möglichst schnell hintereinander folgende drei Lösungen bereitet:

1. 60 g reines Aetzkali werden in 300 g siedendem, 96procentigem Alkohol gelöst, in einen Emailletopf von mindestens 3 L Inhalt gegossen und auf 25—30° abgekühlt.

2. 21.2 g Benzaldehyd werden in 100 g Alkohol gelöst und langsam mit 21.6 g reinem Phenylhydrazin vermischt. Die schnell erstarrende Masse wird in 2 L warmem Alkohol gelöst und auf 30 bis 40° abgekühlt.

3. 24.6 g *p*-Anisidin werden mit 53 g rauchender Salzsäure (33.8procentige) übergossen, einmal aufgeköcht, unter Umschütteln abgekühlt, in 180 g Alkohol gelöst und bei 8—10° mit 41 g Natriumnitritlösung (1 : 2) langsam diazotirt, bis Natriumacetat nach dem Verdünnen mit Wasser keine Fällung mehr giebt.

Die Lösungen 2 und 3 werden in Scheidetrichter gegossen, welche sich oberhalb des die Alkalilösung enthaltenden Topfes befinden, und eine kräftige Turbine in Thätigkeit gesetzt, indem man beide Lösungen langsam in einem derartigen Tempo zufließen lässt, dass sie gleichzeitig verbraucht werden.

Die Temperatur ist zwischen 25°—35° zu halten. Man lässt den sich bildenden Niederschlag einige Stunden stehen, säuert mit Essigsäure an und saugt am nächsten Morgen auf einer mit Stofffilter versehenen Nutsche ab und wäscht mit 50procentigem Alkohol aus. Ausbeute 17—20 g.

Das schwarzgrüne Rohproduct wird auf dem Wasserbad getrocknet und durch Lösen in Chloroform und Fällern mit Alkohol gereinigt.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{18}N_4O$ .

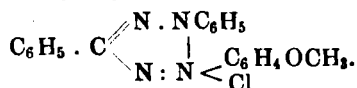
Procente: N 16.96.

Gef.        »        » 17.11.

Grüne, metallisch glänzende Prismen aus Chloroform und Alkohol, in allen organischen Solventien mit Ausnahme von Alkohol leicht löslich und zwar mit rother Farbe. Schmelzpunkt 154°.

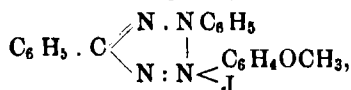
Rauchende Salzsäure ruft eine prachtvolle tiefviolette Farbe hervor.

*p*-Monomethoxytriphenyltetrazoliumchlorid,



14 g der eben beschriebenen Formazylverbindung werden mit 70 g Alkohol übergossen, mit 12 g Amylnitrit versetzt und tropfenweise unter zeitweiser Kühlung mit Wasser mit 10 g alkoholischer Salzsäure (35—40procentige) versetzt, worauf nach 2 Stunden der grösste Theil gelöst und Entfärbung eingetreten ist. Besser ist es jedoch, über Nacht stehen zu lassen und am andern Morgen noch 5 Minuten zu erwärmen. Man giesst darauf in heisses Wasser, kocht in einer Porzellanschale, bis der Alkohol und der Geruch nach Amylalkohol verschwunden ist, giesst in einen Kolben um und kocht 1 bis 1½ Stunden mit Thierkohle, filtrirt dann und wäscht die Thierkohle noch 2—3 Mal mit siedendem Wasser aus. Das Filtrat wird in einer flachen Glasschale bis zur Trockne verdampft und auf dem Wasserbad noch circa ¼ Stunde erwärmt, bis alles fest und hart geworden ist. Der glasartige, spröde Rückstand springt z. T. beim Erkalten selbst von der Wandung ab, der Rest wird mit einem scharfen Messer herausgekratzt und sofort in einen Exsiccator gebracht.

Das Rohproduct, von dem man annähernd dieselbe Menge erhält, wie Formazylverbindung angewendet wurde, kann direct weiter verarbeitet werden, ist aber zur Isolirung eines reinen Präparates nicht geeignet. Zwar gelang es mitunter, durch Lösung in der 40fachen Menge eiskalten Chloroforms und Fällern mit demselben Volumen Aether farblose, lange Krystallfasern zu erzeugen, aber die Neigung zum Verharzen war so gross, dass es sich als zweckmässig erwies, das leicht lösliche Chlorid in das schwer lösliche Jodid zu verwandeln.

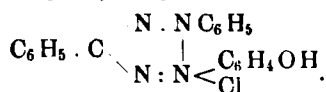
*p*-Monomethoxytriphenyltetrazoliumjodid,

wird erhalten, wenn man das rohe Chlorid in der 20—30fachen Menge Wasser löst und in der Kälte langsam mit einer concentrirten Jodkaliumlösung ausfällt. Es scheidet sich sofort als eigelbe, flockige Masse ab, die nach dem Filtriren bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Wasser gewaschen und auf Thonplatten getrocknet wird. Das Jodid krystallisirt aus sehr viel siedendem Wasser oder heissem 50procentigen Alkohol in winzigen Prismen, die bei 90° anfangen zu sintern und bei 135—140° unscharf schmelzen. In Wasser, Aether und Ligroin schwer löslich, leichter in Alkohol und Chloroform. Mit Platinchlorid, Goldchlorid, Pikrinsäure u. s. w. entstehen die bekannten, charakteristischen Niederschläge.

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

Procente: N 12.28.

Gef. » » 11.66.

*p*-Monooxytriphenyltetrazoliumchlorid,

Die Abspaltung der Methylgruppe aus dem oben besprochenen Chlorid gelingt am besten mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr.

Je 4 g Chlorid werden mit 30 g conc. Salzsäure in einem Einschmelzrohr ca. 4 Stunden auf 150—160° erhitzt. Es genügt zu diesem Zweck ein Oelbad, welches durch eine Schutzvorrichtung gedeckt ist. Der Rohrinhalt ist nach dem Erkalten bis auf einen Bodensatz klar, man giesst ihn in ein Becherglas und giebt kleine Eisstücke und Wasser hinzu, bis beim Kratzen mit dem Glasstab nichts mehr ausfällt. Den im Rohr verbliebenen Theil behandelt man mit Eiswasser, indem man die anfangs teigige Masse mit einem dicken Glasstabe knetet und das jedesmal krystallinisch Gewordene zum Uebrigen schüttet. Nach dreistündigem Stehen wird abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Zur Reinigung wird entweder aus salzsäurehaltigem, siedendem Wasser umkrystallisirt oder in wenig Kaliumcarbonat aufgenommen und mit verd. Salzsäure gefällt, auch salzsäurehaltiger Alkohol und Aether ist brauchbar. Ausbeute von jeder Portion fast 3 g Rohmaterial.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{N}_4\text{H}_{15}\text{ClO}$ .

Procente: C 65.05, H 4.27.

Gef. » » 64.39, » 4.99.

Gelblich-weiße, glänzende Nadeln aus Wasser, löslich in kochendem Wasser und Alkohol bei Gegenwart von Säuren, fehlen letztere, so tritt nach längerem Kochen erst Lösung ein unter starker Gelbfärbung und es krystallisirt dann nur wenig aus; ein Tropfen Säure entfärbt sofort wieder, ein Vorgang, der wohl auf partieller Dissociation beruht, analog dem merkwürdigen Verhalten des Di-*p*-oxydiphenyltetrazoliumbetaäns<sup>1)</sup>. Unlöslich in Aether und Ligroin.

Schmelzpunkt 243—244° unter Schwärzung.

Charakteristisch ist die Analogie, die der Körper mit dem Phenol zeigt, soweit die Besetzung der *p*-Stellung nicht in Betracht kommt; mit Bromwasser entsteht so, selbst in verdünnter Lösung ein gelber Niederschlag, der bald heller wird und nach dem Absaugen orange gelb aussieht.

Mit conc. Salpetersäure entsteht in der Wärme ein gelber Niederschlag von der Farbe der Pikrinsäure, der aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirt und bei 110—112° schmilzt. Die wässrige Lösung dieses Nitroproducts wird mit Natriumamalgam intensiv roth und nach dem Ansäuern violett.

In Alkalien, Alkalicarbonaten und selbst in Ammoniak löst sich die Oxytetrazoliumverbindung mit orangerother Farbe und fällt beim Ansäuern unter Entfärbung wieder aus. Bemerkenswerth ist die Schwerlöslichkeit des Nitrats, die es fast zu einem Fällungs-Reagens auf Salpetersäure macht: selbst in ziemlich verd. Lösung entsteht ein Niederschlag vom Aussehen des Chlorsilbers, der sich in Ammoniak roth löst und beim Ansäuern mit Salpetersäure wieder ausfällt.

Salpetrige Säure und Diazobenzolchlorid wirken nicht ein.

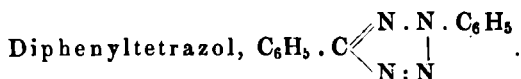
Schliesslich seien noch einige physiologische Eigenschaften<sup>2)</sup> dieses complicirten Phenols mitgetheilt: die an Kaninchen und Fröschen vorgenommenen subcutanen Injectionen ergaben im Allgemeinen, dass bei genügender Dosirung nach kurzer Zeit Lähmung oder Schwächung der vorderen Extremitäten eintritt und dass der Tod bald unter Krämpfen und Respirationsstörung erfolgt. Die Substanz verlässt den Organismus unverändert, wie leicht durch die intensive Violettfärbung, die mit Ammoniak, Schwefelammonium und Salzsäure entsteht, nachgewiesen werden konnte, dies war oft schon nach 4 Stunden der Fall und bei Fröschen war die ganze innere Rückenparthie stark violett gefärbt. Die Bestimmung der letalen Dose für letztere ergab 0.16 g umgerechnet auf 1 kg Körpergewicht. Die Hauptwirkung beruht auf Respirationslähmung und Störung des

<sup>1)</sup> Wedekind, Inaugural-Dissertation 1895, 41.

<sup>2)</sup> Bei diesen, naturgemäss nur orientirenden Versuchen hatte ich mich der vorzüglichen Beihülfe des Hrn. Dr. med. Musinowicz zu erfreuen, dem ich hiermit bestens danke.



Centralnervensystems, ausserdem konnte jedoch an einem gefensternten Exemplar eine ziemlich schnelle Abnahme der Herzfrequenz constatirt werden, die sich aber bei ungenügender Dosirung bald wieder auf den normalen Stand hebt. Eine Combination der physiologischen Eigenschaften<sup>1)</sup> der Tetrazoliumverbindungen mit denjenigen des Phenols war also nicht zu beobachten gewesen, wohl aber Aehnlichkeit mit den letzteren.



Das *p*-Monooxytriphenyltetrazoliumhydroxyd wird als salpetersaures Salz mit Permanganat oxydirt.

4.5 g Chlorid werden in wenig Natronlauge gelöst und mit 2 L Wasser verdünnt, mit Essigsäure eben angesäuert und in der Hitze mit Silbernitrat ausgefällt. Dann wird heiss filtrirt, event. bis zur Lösung wieder aufgekocht und auf ca. 3 L verdünnt. Das Ganze wird in einen grossen Topf gegossen, mit 10 g conc. Salpetersäure versetzt und auf 28–30° abgekühlt. Unter kräftigem Rühren mittels einer Turbine lässt man eine Lösung von 9–10 g Permanganat zutropfen, es bildet sich bald viel Braunstein und man lässt über Nacht stehen. Ist die Flüssigkeit am andern Morgen noch schwach roth gefärbt, so wird mit Alkohol entfärbt und sofort<sup>2)</sup> 4–5 mal mit Aether extrahirt, mit Chlorcalcium getrocknet und, nachdem der Aether zum grössten Theil abdestillirt ist, der Rest in eine Schaalē gegossen. Nach dem Verdunsten schiesst das Reactionsproduct in prachtvollen, grossen Nadeln an. Die Ausbeute beträgt fast 2 g, während theoretisch 2.8 g verlangt werden, also fast 71 pCt. der theoretischen Ausbeute. Zur Reinigung wird der neue Körper aus wenig warmem, 80 procentigem Alkohol umkrystallisirt; man erhält so farblose, glänzende Nadeln.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4$ .

Procente: C 70.27, H 4.5, N 25.23.

Gef. » » 70.21, » 4.7, » 25.36.

Schmelzpunkt 106–107°. Die geschmolzene wasserklare Substanz krystallisirt nach dem Erkalten wieder schön aus, wird bei längerem Liegen am Licht etwas gelb.

Löslich in den meisten organischen Solventien, mit Ausnahme von kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Ausserordentlich beständig, wird von conc. Salpetersäure, auch rauchender, kaum angegriffen, erst beim Eintragen von Salpeter in

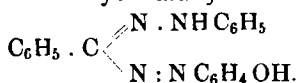
<sup>1)</sup> vergl. diese Berichte 27, 2924 u. Wedekind, Inaugural-Dissertation 1895, S. 42: bakteriologische Untersuchung des Di-*p*-oxydiphenyltetrazolium-betaäns.

<sup>2)</sup> Man kann auch den Braunstein vorher durch Filtration entfernen.

eine auf 100° erwärmte Lösung in conc. Schwefelsäure entsteht ein weisser Körper, der gegen 170° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Auch conc. Schwefelsäure wirkt nicht verändernd, unlöslich in Alkalien, in ätherischer Lösung entsteht mit gasförmiger Salzsäure kein Salz, Jodmethyl wird bei 3 stündigem Erhitzen auf 100° noch nicht addirt.

Endlich sei noch erwähnt, dass das *p*-Monooxytriphenyltetrazoliumchlorid durch alkalische Reduction in die zugehörige Formazylverbindung<sup>1)</sup> übergeht.

*p*-Monooxyformazylbenzol<sup>2)</sup>,



Je 5 g Oxyverbindung werden mit 300 g Wasser übergossen, in der Wärme mit einem Ueberschuss von Ammoniak zur Lösung gebracht und bei 50°—60° mit soviel wässrigem Schwefelammon versetzt, dass die Flüssigkeit nach einer halben Stunde noch deutlich danach riecht. Die tiefrothe Flüssigkeit wird dann angesäuert, der entstandene Niederschlag abgesaugt und gewaschen. Zur Reinigung wird in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Tiefrothe, amorphe Masse, die bei 110° anfängt zu sintern und zwischen 153° und 155° schmilzt. In Alkalien und Ammoniak löslich, die Lösung in conc. Schwefelsäure ist schmutzig-grün.

Die Ausbeute ist ungenügend und scheint die Reduction mit Natriumamalgam glatter zu verlaufen.

### 334. Edv. Hjelt: Ueber einige alkylsubstituirte Valerolactone.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Um den Einfluss der Alkyle auf die Lactonbildung bei verschiedenen Substitutionsstellungen kennen zu lernen, habe ich auch einige  $\alpha$ -Alkylvalerolactone dargestellt und ihre Bildungsgeschwindigkeit aus den entsprechenden Oxysäuren untersucht. Allylessigsäure kann bekanntlich leicht in Valerolacton übergeführt werden. Analog müssten sich alkylsubstituirte Allylessigsäuren verhalten. Zu ihrer Darstellung habe ich die Malonsäureestermethode angewandt. Ich werde hier zunächst die erhaltenen neuen Alkylallylmalonsäuren und Alkylallylessigsäuren kurz beschreiben.

<sup>1)</sup> vergl. diese Berichte 28, 1694: Bildung von Di-*p*-oxyformazylameisensäure.

<sup>2)</sup> Noch nicht analysirt.