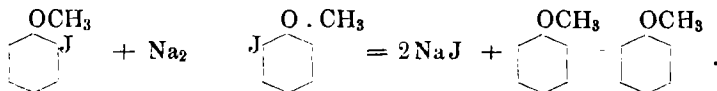


Darnach war die Einwirkung des Natriums auf das *o*-Jodanisol im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:



Ueber die Derivate unseres, so vortheilhaft charakterisirten Dimethoxydiphenyls werden wir in einer zweiten Mittheilung eingehender berichten.

286. Edgar Wedekind und Leo Stauwe:

Ueber die Fernwirkung von Substituenten auf den Ringschluss zu Tetrazoliumbasen.

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

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Wedekind.)

Durch eine Reihe von Untersuchungen, besonders von Victor Meyer, C. A. Bischoff¹⁾ und deren Schülern, ist festgestellt worden, dass sowohl die Veresterung, als auch die Verkettung im eigentlichen Sinne, zuweilen im hohen Grade beeinflusst wird: einerseits durch die Zahl und Vertheilung der an der Verkettung theilnehmenden Kohlenstoffatome, andererseits durch die Art und Stellung etwa vorhandener Substituenten im Benzolkern.

Da bei dieser Art von Combinationen stets zwei Moleküle zu einem neuen Product zusammentreten, dessen Ausbeuten von den eben genannten Factoren abhängen, so war es von Interesse, zu erfahren, wie sich die Verhältnisse bei der Verkettung innerhalb eines Moleküls, d. h. bei der Ringschliessung, gestalten. Es war denkbar, dass die genannten Einflüsse sich hier noch stärker fühlbar machen würden, weil die Verkettungsstellen im Ausgangsmaterial einander räumlich näher sein müssen, als bei zwei künstlich zusammengebrachten Componenten. Es war daher auch nicht unwahrscheinlich, dass die Verkettungsstellen leichter innerhalb des Bereiches der Schwingungsbahnen der Substituenten kommen würden.

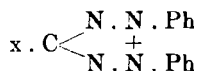
Die für unsere Versuche zunächst in Arbeit genommenen Formazylverbindungen bieten bei dem Ringschluss zu Tetrazoliumbasen ein Beispiel für Verkettung von Stickstoff zu Stickstoff innerhalb eines Moleküls. Bei der Zersetzlichkeit der zuerst genannten Verbindungen stiessen wir zunächst auf Schwierigkeiten, eine Methode zur quantitativen Bestimmung des oxydirten bzw. unoxydirten Materials

¹⁾ Vergl. u. a. diese Berichte 30, 2773, 2303, 2464, 2466, 2760, 2764 u. s. w.

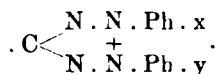
zu finden, machten dabei aber die interessante Beobachtung, dass der Einfluss von manchen Substituenten am Formylkohlenstoffatom¹⁾ relativ viel grösser ist, als derjenige der entsprechenden wahren Benzolsubstituenten. Ausserdem ist der graduelle Unterschied der Substituenten unter einander in ersterem Falle bedeutend grösser, als in letzterem.

Diese, bereits von dem Einen²⁾ von uns in einer früheren Mittheilung kurz angedeutete Thatsache lässt sich durch folgendes Schema illustriren:

Der Einfluss von x in dem System

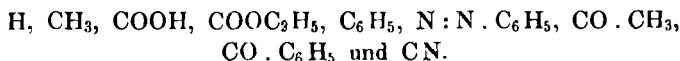


ist grösser als der Einfluss³⁾ von x und y in dem System



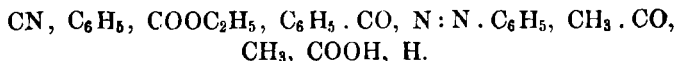
Dieser als Fernwirkung zu bezeichnende Einfluss ist um so auffallender, als die betreffenden Radicale der Ringschlussstelle ferner zu stehen scheinen, als die Benzolsubstituenten.

Auf Grund dieser Beobachtung wurden mit Hülfe der bisher bekannten Formazylverbindungen folgende Radicale in Bezug auf ihre Wirkung verglichen:



Vorläufig ununtersucht blieben die Substituenten NO_2 , $CO \cdot COOH$ und $COOCH_3$, darstellend die Verbindungen: Nitroformazyl, Formazylglyoxalsäure, Formazylameisensäuremethylester.

Unter Zugrundelegung der vergleichenden Versuche stellte sich nun folgende Reihenfolge mit steigender Beeinflussung, also mit abnehmenden Ausbeuten, heraus:



Die Unterschiede zwischen den einzelnen Radicalen sind so gross, dass diese Reihenfolge definitiv festgelegt werden konnte, selbst mit Rücksicht auf die bei diesen schwierigen, quantitativen Experimenten unvermeidlichen Versuchsfehler, die stets innerhalb der Grenzen

¹⁾ So nennen wir das eine Kohlenstoffatom des Formazyl- bzw. Tetrazolium-Skeletts.

²⁾ E. Wedekind, diese Berichte 30, 2993.

³⁾ Eine Ausnahme bildet der Benzolsubstituent NO_2 in der Orthostellung. x kann sein $H, COOH, CH_3, CH_3 \cdot CO$. Die freie Valenz am Kohlenstoff im zweiten System ist durch das indifferente Phenyl besetzt.

der Differenzen lagen. Folgende Tabelle giebt die Oxydationscoëfficienten in Procenten¹⁾:

CN	101 pCt.	CH ₃ .CO	37.6 pCt.
C ₆ H ₅	87.6 »	CH ₃	32.3 »
COOC ₂ H ₅	66.7 »	COOH	26.5 »
C ₆ H ₅ .CO	57.4 »	H	20 »
C ₆ H ₅ .N:N	47.1 »		

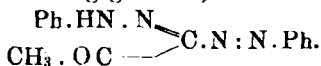
Die angegebene dynamische Scala lässt sich mit theoretischen Betrachtungen in Einklang bringen: das niedrigste Glied ist der Wasserstoff, dasjenige Element, dem man die lebhaftesten Schwingungen zuschreiben kann, wie u. A. aus der Kekulé'schen Oscillationstheorie für das Nichtvorhandensein zweier Orthobenzolabkömmlinge, ferner aus der Identität der Muttersubstanzen von isomeren Derivaten einiger Stickstoffkohlenwasserstoffe, wie Triazol²⁾ und Tetrazol²⁾, hervorgeht.

Auch in unserem Falle bilden diese starken Schwingungen wohl das Hinderniss für die Annäherung des Sauerstoffs und damit für die innere Verkettung.

In zweiter letzter Linie steht die Gruppe COOH, deren auffallend niedriger Platz noch mit einiger Reserve zu geben ist, da die Löslichkeitsverhältnisse des Oxydationsproductes sich von denen der übrigen unterscheiden (Differenz: 6.5).

Durch den Ersatz des Wasserstoffs im Carboxyl durch Aethyl steigt der Coëffizient um 40 pCt., eine Erscheinung, die jedenfalls auch mit der Fixirung des leicht beweglichen Wasserstoffs zusammenhängt.

Die nächste Stelle nach dem Carboxyl nimmt das bereits etwas weniger bewegliche, aber offenbar noch ziemlich weite Schwingungsbahnen besitzende Methyl ein, welches sich vom Wasserstoff durch eine Verbesserung der Ausbeute um etwa 12 pCt. unterscheidet. Schiebt man zwischen den Formylkohlenstoff und Methyl eine Carbonylgruppe ein, so steigt der Coëffizient um etwa 5 pCt.; dies erklärt sich vielleicht dadurch, dass der Sauerstoff die Wasserstoffatome des Methyls theilweise in Schach hält, seinerseits aber wieder hindernd wirkt, da er durch die Anziehung auf das Imidwasserstoffatom letzteres sammt dem Hydrazonrest aus der Ringschlussphäre herauszieht, wie sich durch ein bereits früher gegebenes³⁾ Schema veranschaulichen lässt:



¹⁾ Diese Durchschnittszahlen dienen nur zum Vergleich der Substituenten unter den gewählten Bedingungen.

²⁾ Vergl. u. A.: Manchot, Inaugural-Dissertation, München 1895, S. 11 und Ann. d. Chem. 279, 188, und E. Wedekind, diese Berichte 29, 1846.

³⁾ Diese Berichte 30, 2993.

Das Cycloformazylmethylketon¹⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, erlaubt in Folge der Diphenylbindung eine solche räumliche Trennung nicht und ist dem entsprechend leichter oxydabel.

Ersetzt man das bewegliche Methyl durch den grossen Rest Phenyl unter Bildung der Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$, so steigt der Coëfficient um etwa 20 pCt., eine Thatsache, die man in Zusammenhang mit der geringen Bewegungsfähigkeit des Benzolkerns — in diesem Falle ist die Gruppe CO im Wesentlichen der hindernde Factor — bringen kann; dies erhellt am deutlichsten daraus, dass durch Elimination von CO aus letztgenannter Verbindung die Ausbeute um nicht weniger als 30 pCt. steigt; demnach besitzt das Phenyl im Formazylbenzol nur einen ziemlich geringen hindernden Einfluss, und somit eine schwache Schwingung.

Schiebt man aber zwischen Formylkohlenstoff und Phenyl zwei neue Glieder ein in Gestalt der Azogruppe, so sinkt der Coëfficient um 40 pCt.

Diese starke Depression erklärt sich vielleicht dadurch, dass die neu eingetretenen Glieder den an ihnen haftenden Benzolkern in ihre Schwingungsbahnen hineinziehen.

Vorläufig schwierig zu deuten bleibt die Stellung des höchsten²⁾ Gliedes der Reihe, des Cyans, welches eine quantitative Ausbeute liefert und demnach im Einklang mit unseren früheren Betrachtungen als das schwer beweglichste Radical zu bezeichnen ist. Leider konnte diese Beobachtung in ihren Consequenzen nicht verfolgt werden, da, wie in einer früheren Mittheilung³⁾ bereits hervorgehoben, es nicht gelang, die Verwandten des Cyans, die Halogene, an Stelle des ersten zu bringen.

Da bei sämmtlichen angeführten Verbindungen der Formazylcomplex derselbe ist, so können die markanten Unterschiede nur auf der verschiedenartigen Natur der eingeführten Radicale beruhen, vorausgesetzt, dass der Process überall unter Bildung des normalen Oxydationsproductes verläuft. Für die Substituenten C_6H_5 , COOH , COOC_2H_5 , $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N}$ und H ist dies schon durch die Untersuchungen von von Pechmann und Runge bekannt, für die Radicale CN , $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ kürzlich von dem Einen⁴⁾ von uns festgestellt worden. Nur das Formazylmethan⁵⁾ schien den ersten Versuchen nach aus der Reihe herauszufallen, da es mit gasförmiger

1) E. Wedekind, Ann. d. Chem. 300, 243.

2) Der Unterschied vom Coëfficienten des Wasserstoffs ist 81 pCt.

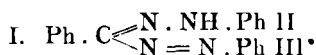
3) Diese Berichte 30, 2995—2996.

4) E. Wedekind, diese Berichte 30, 2993 ff. 5) loc. cit.

salpetriger Säure behandelt, ein hochschmelzendes, anormales Ausweichproduct lieferte. Es zeigte sich aber, dass bei vorsichtiger Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure in der Kälte (diese Reagentien kamen bei allen quantitativen Versuchen in Anwendung) das normale Oxydationsproduct entsteht, dessen salzsaures Salz — Methyl-diphenyltetrazoliumchlorid — durch das Chloroplatinat charakterisirt wurde.

Um eine Controlle auch innerhalb des einzelnen quantitativen Versuchs zu haben, wurde versucht, nach Bestimmung des oxydirten Materials auch die correspondirende Menge des unoxydirten zu wägen. Trotz häufigen Bemühens war nur in einigen Fällen Uebereinstimmung zu finden, da viele Formazylkörper, abgesehen von der Zersetzlichkeit, bei Abwesenheit von Wasser in Aether unlösliche Salze bilden. Die Controlle konnte daher nur durch öftere Wiederholung der Bestimmungen geschaffen werden; mit Ausnahme der Wasserstoffverbindung, die nicht dieselbe Beständigkeit besitzt, wie die übrigen, zeigen diese Versuche die erforderliche Uebereinstimmung. Die folgende Tabelle (S. 1751) bezieht sich auf Versuchsreihen von halbstündiger Dauer in der Kälte und auf directe Wägung der getrockneten Oxydationsproducte.

Die ursprüngliche Absicht, den Uebergang der intensiv roth gefärbten Formazyilverbindungen und ihrer Substitutionsproducte zu farblosen Ammoniumbasen colorimetrisch zu bestimmen, musste aufgegeben werden, da die Nüance der Färbung, sowie der Löslichkeitsgrad von der Natur der verschiedenen Substituenten abhängt; immerhin konnte schon bei dieser Gelegenheit festgestellt werden, dass, entgegengesetzt unseren anfänglichen Erwartungen (s. o.), der Einfluss von Benzolsubstituenten bei Verkettungen innerhalb eines Moleküls nicht grösser ist, als bei solchen zwischen zwei Molekülen. Es stellte sich sogar heraus, dass bei Vorhandensein nur eines Benzolsubstituenten im Formazylobenzol die Reactionsgeschwindigkeit in den meisten Fällen eine so grosse ist, dass ein Vergleich der graduellen Einflüsse schwierig ist. Man musste deshalb versuchen, durch künstliche Verlangsamung der Reaction etwa vorhandene Unterschiede zur Erscheinung zu bringen. Dies gelang dadurch, dass in den einen *N*-Benzolkern des Formazylobenzols ein für alle vergleichende Versuche gemeinschaftlicher Substituent eingeführt wurde und zwar in den mit II zu bezeichnenden Benzolkern ¹⁾:



¹⁾ Vergl. diese Berichte 31, 474.

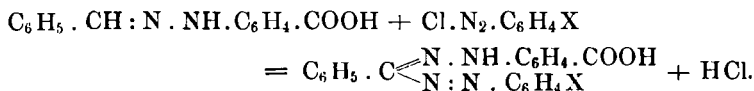
Tabelle I.

Versuchstabelle für den Einfluss der Formylkohlenstoffsubstituenten.

Lösungsmittel: Chloroform.

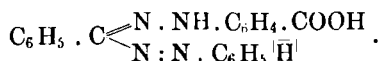
Substituenten	H	COOH	CH ₃	CH ₃ .CO	C ₆ H ₅ .N:N	C ₆ H ₅ .CO.	COOC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CN
Angewandte Mg. %/1000 d. Molgew.	1.12	1.34	1.19	1.33	1.64	1.64	1.48	1.5	1.245
ecm alkohol. HCl	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
ecm Amylnitrit.	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Zeitdauer (Minut.)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Oxydirt in g . . .	0.290	0.403	0.446	0.599	0.571	0.8804	1.107	1.466	1.463
Oxydirt in pCt. .	25.89	30.08	37.48	42.03	42.93	50.60	74.80	97.06	115
Oxydationspro- duct ungerechnet auf Formazylver- bindung pCt. . .	22.43	26.71	32.73	37.21	38.14	48.57	66.99	87.65	102.8
	17.67		31.98			56.3			101.1

Dieser Verlangsamungscoefficient war die Gruppe COOH; die Darstellung solcher bisubstituierter Formazylbenzole gelang durch Einwirkung verschiedenartig substituierter Diazoniumchloride auf *m*-Benzylidenhydrazonbenzoësäure ¹⁾:



Beim Studium des Einflusses der Benzolsubstituenten waren hauptsächlich von Interesse die Gruppen NO₂, COOH, COH, CO · CH₃ und SO₃H, von denen z. Th. durch Vorversuche festgestellt war, dass sie die grösste Hinderung besitzen, während die Substituenten Methyl, Aethyl, Isopropyl, Chlor u. s. w. bei einmaliger Substitution keine messbaren Unterschiede zeigten; die zuerst genannten sind zugleich diejenigen, die im Benzolkern einen neu eintretenden Substituenten in die *m*-Stellung dirigiren. Allen gemeinschaftlich ist der doppelt gebundene Sauerstoff, und in diesem Umstande konnte vielleicht eine Ursache für das besondere Verhalten gefunden werden.

Wegen der Schwierigkeiten zur Darstellung der erforderlichen Materialien mussten wir uns vorläufig auf die drei Nitraniline und die drei Carbaniline beschränken. Da alle Vergleichsobjecte im Benzolkern II den gemeinschaftlichen Verlangsamungscoefficienten COOH besitzen, so wurde ihnen eine Substanz zu Grunde gelegt, die Wasserstoff an Stelle der zu vergleichenden Substituenten trägt; dies ist Formazylbenzol-*m*-II-carbonsäure,



Ausser NO₂ und COOH wurde noch »Chlor in der Ortho-Stellung« hineingezogen, um zu erfahren, ob es auch bei Gegenwart des Verlangsamungscoefficienten den zu erwartenden geringen Einfluss ²⁾ besitzt; dies war auch der Fall, denn bei einer Versuchsdauer von 31 Stunden wurden fast 80 pCt. oxydirt.

Der Vergleich der Nitrogruppe in der Ortho-, Meta- und Para-Stellung ergab für *o*-NO₂ die bereits häufig festgestellte Thatsache einer ausserordentlich starken Depression: bei 25-stündiger Versuchsdauer wurden etwa 13 pCt. oxydirt, bei 42-stündiger Dauer 22 pCt. Merkwürdig ist, dass für *m*- und *p*-NO₂ die sonst bekannte Reihenfolge sich umkehrt, da für *m*-NO₂ der Coefficient sich um 45.9 pCt.

¹⁾ Die *m*-Verbindung wurde gewählt, weil sie die allein in der Literatur beschriebene war. Die Versuche, *o*-Hydrazinobenzoësäure mit Benzaldehyd zu kuppeln, gaben stets die Hydrazinosäure zurück, sodass die *o*-Verbindung kein Hydrazon zu bilden scheint: wiederum ein Einfluss der *o*-Stellung.

²⁾ Da Chlor und ebenso die Alkyle nach Para (bezw. Ortho) dirigiren.

bezw. 62.4 pCt. (2 Bestimmungen von verschiedener Versuchsdauer), von Ortho gerechnet, erhebt, für Para hingegen nur um 14.7 bezw. 36 pCt. Die dynamische Scala der Nitrogruppe¹⁾ ist demnach in aufsteigender Reihenfolge *m*, *p*, *o*. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den von C. A. Bischoff²⁾ erhaltenen Resultaten bei Verkettung der Nitriline mit Bromfettsäureestern, auch hier ist Meta besser als Para.

Da bei den zuletzt genannten Versuchen die Gruppe COOH nicht zum Vergleich herangezogen wurde, so lag es nahe, nunmehr zu untersuchen, ob Carboxyl mehr zur Nitrogruppe oder mehr zu Chlor hinneigt. Die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen, deuten aber darauf hin, dass COOH ungefähr eine Mittelstellung einnimmt mit einer geringen Neigung nach der Gruppe der Halogene und Alkyle. Die Reihenfolge ist wieder die alte: *p*, *m*, *o*; jedoch stehen sich *m* und *p* ziemlich nahe; die Depression in der Ortho-Stellung ist eine bedeutend geringere, als bei der Nitrogruppe.

Die oben genannten Gruppen COH, CO . CH₃ u. s. w. sollen bezüglich ihrer dynamischen Stellung durch Verkettung mit Pikrylchlorid untersucht werden.

Nach den bisherigen Resultaten erscheint es wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe³⁾ als solche eine Sonderstellung einnimmt; da sie als spezifisches Kennzeichen ihrer Constitution zweimal doppelt gebundenen Sauerstoff besitzt, so kann man vielleicht diesen als die Ursache des besonderen Verhaltens bezeichnen. Die folgende Tabelle (S. 1754) enthält die experimentellen Daten für die Substituenten H, *o*-Cl, NO₂ und COOH bei Gegenwart des Verlangsamungscoeffizienten *m*-COOH. Die Controlle wurde fast durchgehend durch Bestimmung des unoxydirten Materials bewirkt.

Aus den angeführten Beobachtungen lässt sich jedenfalls folgern, dass der Schwingungsraum um das Formylkohlenstoffatom ein anders gearteter ist, als derjenige, der für die Benzolkohlenstoffsubstituenten in Frage kommt, denn der Einfluss der letzteren ist vergleichsweise gering.

¹⁾ Der Einfluss der NO₂-Gruppe ist so gross, dass es gelingt, auch ohne Verlangsamungscoeffizienten messbare Unterschiede zu erhalten; auch hier ergab sich die Reihenfolge *m*, *p*, *o*, nur mit weniger starken Differenzen.

²⁾ Diese Berichte 30, 2773.

³⁾ Nach den neuesten spectrochemischen Untersuchungen von J. W. Brühl über die Constitution der Salpetersäure und der Nitrogruppe (diese Berichte 31, 1358) kann man auch die Raumerfüllung des Nitroringes $\text{-N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{>}$ als Ursache des dynamischen Einflusses heranziehen. Die Begünstigung der Meta-Stellung wird dadurch aber nicht aufgeklärt.

Tabelle II.
Versuchs-Tabelle für den Einfluss der Benzolsubstituenten NO₂ und COOH
im Benzolkern III des Formazylbenzols.

Gemeinschaftlicher Substituent <i>m</i> -COOH	H	<i>o</i> -Cl	<i>o</i> -NO ₂	<i>m</i> -NO ₂	<i>p</i> -NO ₂	<i>o</i> -COOH	<i>m</i> COOH	<i>p</i> -COOH	Lösung
Angewandte Menge in g	0.44	0.48	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	in 36 ccm Chloroform u. 20—24 ccm Alkohol
ccm alkohol. HCl	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
ccm Amylnitrit	25	31	25	25	25	28 ¹ / ₂	28 ¹ / ₂	28 ¹ / ₂	
Zeitdauer in Std.			dunkel	ziemlich hell	mittel	dunkel	ziemlich hell	mittel	
Farbe			dunkel	hell	mittel	dunkel	hell	mittel	
Unoxydirtes in g	—	0.11	0.43	0.18	0.056	0.21	0.18	0.11	
Oxydirtes in g	0.48	0.41	I. 0.07 II. 0.067	0.32	0.46	0.32	0.35	0.42	0.40
Unoxydirtes in pCt.	—	22	86	36	56	80	36	22	
Oxydirtes in pCt.	—	82	14	64	92	31.5	70	84	80
Ungerechnet	99	77.4	12.86	58.75	27.54	58.08	63.77	76.5	
			<i>o</i> -NO ₂	<i>m</i> -NO ₂	<i>p</i> -NO ₂	ohne Verlangsamungscoefficient			
Angewandte Menge in g			1.725	1.725	1.725				
ccm alkohol. HCl			1.4	1.4	1.4				
ccm Amylnitrit			1.5	1.5	1.5				
Oxydirtes in pCt.			15.76	46.44	43.13				
Zeitdauer				10 Minuten					

Bestimmung des unoxydirten Materials durch Vereinigung des Filtrirückstandes mit dem Aetherextract.

Im Folgenden seien die zur Darstellung von substituirten Formazylbenzolen führenden Versuche kurz beschrieben:

Formazylbenzol-II-*m*-III-*o*(*m*, *p*)-dicarbonsäure,



15 g *m*-Benzylidenhydrazonbenzoësäure werden in Pottaschelösung bei Eiskälte mit einer Diazolösung, bereitet aus 12.9 g ($1\frac{1}{2}$ Moleküle) *o*-Aminobenzoësäure, der zweifachen Menge Salzsäure, der vierfachen Menge Wasser und 18.4 g Nitritlösung (1 : 2), langsam versetzt. Es fällt ein hellrother Körper aus, der zunächst durch Lösen in Pottasche und Fällen mit Säuren gereinigt wird. Durch Krystallisation aus Aceton und Wasser erhält man ein hellrothes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 225° , das sich in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe löst.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.51.

Die Einwirkung mit den Diazoderivaten der *m*- und *p*-Aminobenzoësäuren verläuft analog. Die *p*-Dicarbonsäure hat den Schmp. 218° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure ebenfalls fuchsinroth, die *m*-Dicarbonsäure schmilzt bei 214° und löst sich mit etwas dunklerer Farbe.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.86.

Formazylbenzol-II-*m*-carbonsäure.

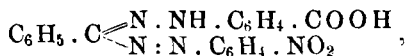


30 g *m*-Benzylidenhydrazonbenzoësäure werden in einer verdünnten Pottaschelösung (1 : 5) aufgelöst und mit einer aus 11.6 g Anilin, 34.8 g concentrirter Salzsäure und 25.8 g Nitritlösung (1 : 2) bereiteten Diazolösung langsam versetzt. Das schwarz-rothe Reactionsproduct wird gut gewaschen und aus Alkohol in schönen schwarz-rothen Nadelchen erhalten. Schmp. 202° .

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. N 16.28. Gef. N 16.30.

Zur Oxydation werden 5 g in Alkohol gelöst, mit alkoholischer Salzsäure versetzt und mit gasförmiger salpetriger Säure behandelt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird das Triphenyl-II-*m*-carbonsäuretetrazoliumchlorid in Wasser gelöst und mit Jodkalium als Jodid gefällt. Letzteres lässt sich durch Krystallisation aus Alkohol-Aether reinigen. Hellgelbes, etwas lichtempfindliches Pulver vom Schmp. 217° .

Die Darstellung der III-*o*-Chlor-Formazylbenzol-II-*m*-carbonsäure verläuft analog. Das rothbraune Reactionsproduct wird zuerst aus Eisessig und Wasser und darauf aus Aceton umkrystallisirt. Schwarzrothe Nadeln vom Schmp. 217° .

III-Nitro-Formazylbenzol-II-*m*-carbonsäuren,

werden in ganz ähnlicher Weise, wie die vorstehenden Producte, gewonnen durch Einwirkung der Diazoniumchloride des *o*-, *m*- und *p*-Nitranilins auf *m*-Benzylidenhydratonbenzoesäure in alkalischer Lösung. Die Reinigung geschieht durch Lösen in Pottasche, Fällern mit Säuren und darauffolgendes Umlösen aus Alkohol und Aceton. Die Körper besitzen eine geringe Krystallisationsfähigkeit und bilden rothe bis rothbraune Pulver.

m-Derivat: Schmp. 185°; aus Chloroform-Ligroin.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_4$. Ber. N 17.99. Gef. N 18.23.

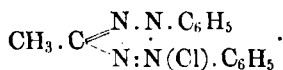
Die einfach substituirten III-Nitroformazylbenzole wurden dargestellt durch Einwirkung der Diazochloride der drei Nitraniline auf eine alkalische Lösung von Benzoylameisensäurephenylhydrazon. Die ohne Weiteres ausfallenden Producte sind nach einmaliger Krystallisation rein: der *o*-Körper krystallisirt aus Aceton in rubinrothen Nadeln vom Schmp. 150°, das *m*-Derivat in Nadelchen vom Schmp. 180°. Die *p*-Verbindung krystallisirt etwas schwieriger aus Methylalkohol und Wasser bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure. Schmp. 165–170°.

Durch die Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure lassen sich die drei Isomeren unterscheiden.

Die Xylyl-, *o*-Tolyl- und Cumidyl-Formazylbenzole werden gewonnen durch Einwirkung der Diazoderivate des *m*-as-Xylidins, *o*-Toluidins und Cumidins auf Benzoylameisensäurephenylhydrazon. Die schön krystallisirenden Körper schmelzen in der angeführten Reihenfolge bei 137°, 154–155° und 173–174°.

Die Sulfogruppe in das Formazylbenzol einzuführen, gelang nicht, da die gebildeten Körper eine allzu grosse Löslichkeit zeigten.

Chloroplatinat des Methylphenyltetrazoliumchlorids,



Eine Lösung des salzsauren Salzes des Methylphenyltetrazoliumhydroxyds wird erhalten durch Vereinigung der bei den quantitativen Versuchen gewonnenen Oxydationsproducte des Formazylmethans. Nach dem Verdampfen des Chloroforms wird der Rückstand in Wasser aufgenommen, zur Entfernung überschüssigen Amylnitrits und des Amylalkohols eine Zeit lang gekocht und darauf, da das freie Chlorid nur schwierig krystallisirt, mit Platinchlorid gefällt. Das ausfallende gelblich-weiße Pulver wird, gründlich gewaschen und getrocknet und

nach der früher¹⁾ für derartige Chloroplatinate angegebenen Weise in Phenol gelöst, mit Alkohol-Aether gefällt und systematisch mit Aether gewaschen.

Gelblich-graues Pulver, unlöslich in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Phenol. Schmp. 238—239° unter Zersetzung; von 220° ab fast schwarz gefärbt.

$C_{28}H_{26}N_8PtCl_6$. Ber. N 12.70. Gef. N 12.52, 12.38.

Die starke Depression, die der Formylwasserstoff und die *o*-Nitrogruppe hervorrufen, steht in Uebereinstimmung mit den neuesten Beobachtungen von M. Scholtz²⁾ über Verhinderung der Ringschliessung durch Orthosubstituenten.

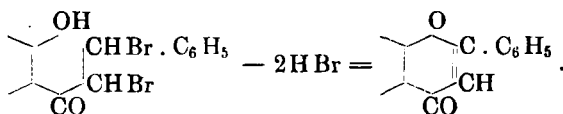
Die Untersuchung wird noch auf die Gruppen NO_2 , $CO.COOH$ und $COOCH_3$ als Substituenten am Formylkohlenstoff, ausgedehnt.

287. W. Feuerstein und St. v. Kostanecki:

Synthese des Flavons.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Vor Kurzem theilten Emilewicz und der Eine von uns mit, dass aus den Dibromiden der im Ketonreste orthohydroxylirten ungesättigten Ketone durch Behandlung ihrer Acetylverbindungen mit alkoholischem Kali Flavone erhalten werden können.



Auf diesem Wege ist die Synthese des 3-Oxyflavons³⁾, des α -Naphtoflavons, sowie des 3'.4'-Dioxy- α -naphtoflavonmethylenäthers⁴⁾ ausgeführt worden. Wir haben es nun unternommen, auch das Flavon selbst, das als die Muttersubstanz von gelben Pflanzenfarbstoffen ein besonderes Interesse verdient, aus dem von uns neuerdings beschriebenen 2'-Oxybenzalacetophenon⁵⁾, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{CO} \end{array} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, — durch das 2'-Acetoxybenzalacetophenondibromid — darzustellen.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2997. ²⁾ loc. cit. 31, 414 u. 627.

³⁾ Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 696.

⁴⁾ Kostanecki, diese Berichte 31, 705.

⁵⁾ Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte 31, 710.