

Der Methylester wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure gewonnen und ebenso wie Tropinsäureester isolirt; er stellt ein farbloses, in Wasser leicht lösliches Oel dar und zeigt keine alkalische Reaction. Bemerkenswerth ist sein sehr hoher Siedepunkt: 275° (Therm. i. D. bis 20°) bei 13.5 mm Druck, welcher bei dem Vergleich mit den Siedepunkten der bekannten Pyrrolidone erklärlich erscheint.

0.1067 g Sbst.: 0.2184 g CO₂, 0.0759 g H₂O.

C₈H₁₃O₃N. Ber. C 56.08, H 7.67.

Gef. » 55.82, » 7.90.

Der Ester reagirt weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin; er liefert kein Nitrosamin und lässt sich weder nach der Schotten-Baumann'schen Methode noch durch Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid in Benzollösung benzoyliren; Jodmethyl ist in der Kälte ohne Einwirkung. Mit Pikrinsäure giebt der Ester keine Fällung, dagegen mit Goldchlorid ein krystallinisches Aurat.

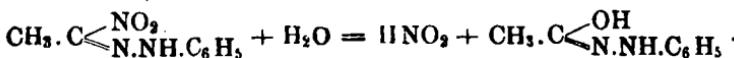
Bei der Verseifung mit Barytwasser wird Ecgoninsäure zurückgebildet.

80. Eug. Bamberger und Jac. Grob:

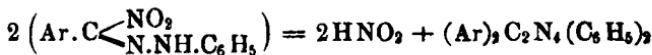
Ueber die Einwirkung von Natriummethylat auf Phenylnitroformaldehydrazon und die Oxydation des Benzaldehydratons.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Die Alkylnitroformaldehydrazone (V. Meyer's Producte der Einwirkung von Diazobenzol auf Nitroparaffine) werden durch Metallalkoholate oder Aetzlaugen hydrolytisch zerlegt in Nitrit und β -acylierte Phenylhydrazine¹⁾:



Anders die Arylnitroformaldehydrazone: dieselben (oder richtiger das Phenyl- und Parahnitrophenyl-Nitroformaldehydrazon, denn nur diese wurden bisher untersucht) werden durch Natriummethylat im Sinne der Gleichung:



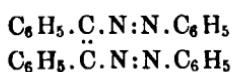
gespalten. So erhielten wir aus Phenylnitroformaldehydrazon und Methylestern einen prachtvoll krystallisierten, intensiv gelb gefärbten Körper (C₆H₅)₂C₂N₄(C₆H₅)₂, über dessen Bruttoformel C₂₆H₂₀N₄

¹⁾ Diese Berichte 31, 2626 [1898].

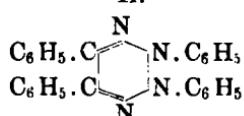
die Ergebnisse der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung keinen Zweifel lassen.

Die ausserordentliche Widerstandsfähigkeit der Substanz gegen chemische Agentien erschwerte anfänglich unsere Versuche, zwischen den zahlreichen, sich a priori darbietenden Constitutionsformeln zu entscheiden; erst die relativ glatt und bei verhältnissmässig niederer Temperatur sich vollziehende Zinkstaubdestillation, welche den Körper $C_{26}H_{20}N_4$ zur Hauptsache in *Anilin* und *Benzonitril* zerlegt, ermöglichte eine engere Auswahl und beschränkte die Zahl der discutablen Symbole auf drei:

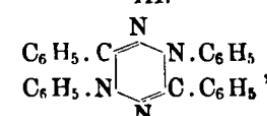
I.



II.

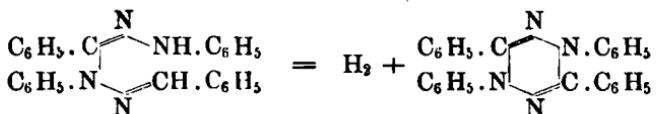


III.



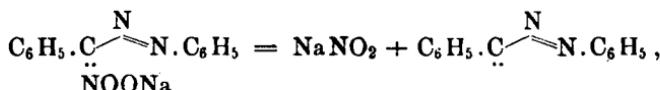
in welchen sowohl die Entstehungsweise aus Phenylnitroformaldehydrazon wie die Reducirbarkeit zu *Benzonitril* und *Anilin* einen gleich guten Ausdruck findet.

Formel I, Bisphenylazostilben darstellend, kommt nicht in Betracht, denn der Körper $C_{26}H_{20}N_4$ ist sehr schwer oxydirbar und zeigt in keiner Weise den Charakter einer ungesättigten Verbindung; zwischen Formel II und III konnte die Synthese entscheiden, denn ein Tetraphenyltetrazolin (III) — nicht aber eine dem Symbol II entsprechende Substanz — sollte sich durch Oxydation des Minunni'schen »Dehydrobenzalphenylhydrazons«¹⁾



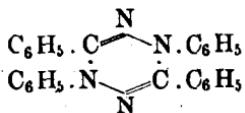
synthetisch darstellen lassen. Wir führten die Oxydation des Minunni'schen Hydrazons aus und überzeugten uns, dass das Product derselben identisch ist mit unserem Körper $C_{26}H_{20}N_4$. Damit ist der selbe zur Genüge als Tetraphenyltetrazolin charakterisiert.

Wie dieses Ringsystem aus dem Phenylnitroformaldehydrazon unter der Einwirkung des Natriummethylats hervorgehen kann, ist leicht einzusehen: das Natriumsalz des Isonitrokörpers (denn dieser wird ja wohl zunächst durch das Alkylat erzeugt) zerfällt in Nitrit und den Molekularrest ($C_{13}N_2H_{10}$)



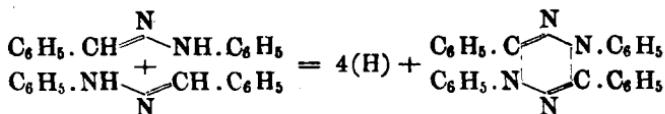
¹⁾ Minunni und Rapp, *Gazz. chim. Ital.* **26**, I, 390 u. 441.

welcher sich sofort zum Tetrazolinderivat



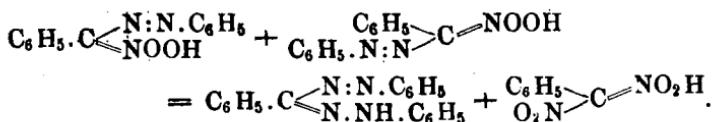
polymerisiert.

Einmal mit diesem wohlcharakterisierten Körper bekannt, konnten wir feststellen, dass er auch bei einer anderen, schon von Ingle und Mann¹⁾ studirten Reaction — nämlich bei der Einwirkung von Jod auf Natrium-Benzaldehydphenylhydrazone — neben dem bereits von den genannten Forschern aufgefundenen α -Benzilosazon und Dibenzaldiphenylhydrotetrazen²⁾ entsteht. Ob er auch hier aus primär erzeugtem (von uns vergeblich unter den Einwirkungsproducten gesuchtem) Dehydrobenzalphenylhydrazone hervorgeht, oder ob er als unmittelbares Oxydationsproduct des Benzaldehydratons,



zu betrachten ist, entzieht sich der Beurtheilung.

Man erhält aus Phenylnitroformaldehydrazon und Natriummethylat bei richtig gewählten Versuchsbedingungen etwa 39 pCt. Tetraphenyltetrazolin; der Rest an Reactionsproducten entfällt auf Benzoësäure und Beuzoësäuremethylester (reichlich 30 pCt.), ein wenig Benzanilid, sehr geringe Mengen einer krytallisierten, bei ca. 109° schmelzenden Base, Natriumnitrit und endlich 1.5 pCt. Phenylformazyl. Letzteres ist wohl als Product der Diazotirung einer Molekel Phenylnitroformaldehydrazon durch eine andere zu betrachten:



Das begleitende Iso-Phenyldinitromethan dürfte durch das Methylat in Natriumnitrit und Benzaldehyd gespalten werden³⁾.

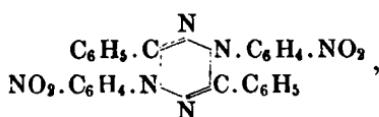
Analog dem Phenylnitroformaldehydrazon verhält sich sein Paranoitroderivat gegen Natriummethylat: man erhält neben Nitrit (und

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 47, 610.

²⁾ Minunni, Gazz. chim. Ital. 22, II, 228; 26, I, 441; v. Pechmann, diese Berichte 26, 1045 [1893].

³⁾ Eine etwas andere Erklärung s. b. O. Schmidt, Dissert. 1898, 123.

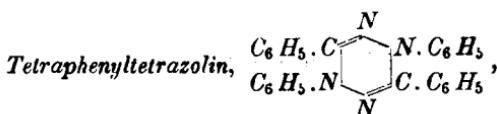
anderen nicht untersuchten Nebenproducten) das Di-*p*-dinitrophenyl-tetrazolin,



das wir als » α « bezeichnen — zum Unterschied von einem Isomeren (β), welches durch Nitrierung des Tetraphenyltetrazolins dargestellt werden kann. Die Stellung der Nitrogruppen im β -Körper ist nicht ermittelt worden.

Experimenteller Theil.

In eine mit Wasser gekühlte Lösung von 0.4 g Phenylnitroformaldehydrazon in 10 ccm Methylalkohol wurde im Verlauf einiger Stunden Natrium-methylatlösung, aus 0.2 g Metall und 5 ccm Holzgeist bereitet, eingetragen. Die sich alsbald dunkelroth färbende Flüssigkeit hatte nach zwölftündigem Stehen 0.1 g chemisch reiner Krystalle von



abgeschieden. Es bildet (z. B. aus einer Mischung von Benzol und Alkohol oder aus erkaltendem Ligroin anschliessend) prachtvoll bernsteingelbe oder auch intensiv goldgelbe, spröde, mehrere Millimeter lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 203—204°. Sehr schwer in Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol, Aceton, kochendem Ligroin, ziemlich schwierig in kaltem Ligroin oder Petroläther löslich.

0.1694 g Sbst.: 0.4988 g CO₂, 0.0809 g H₂O. — 0.1889 g Sbst.: 0.5595 g CO₂, 0.0916 g H₂O. — 0.1266 g Sbst.: 17.2 ccm N (23°, 722.5 mm).

C₂₆H₂₀N₄. Ber. C 80.41, H 5.15, N 14.43.

Gef. » 80.30, 80.77, » 5.31, 5.42, » 14.50.

Mol.-Gew.-Bestimmung. Ebullioskopisch nach Beckmann.

Chloroform = 18.10 g. K = 36.6.

Sbst.	Erhöhung	Mol.-Gew.	
0.1802	0.0885°	407.4	
0.2990	0.149°	401.5	M. Ber. = 388.
0.4280	0.215°	398.3	Gef. = 400.4.
0.5466	0.278°	394.0	

Mol.-Gew.-Bestimmung. Kryoskopisch.

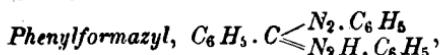
Benzol = 16.47. K = 54.34.

Sbst.	Erniedrigung	Mol.-Gew.	
0.2151	0.185°	388	M. Ber. = 388.
0.3616	0.322°	371	Gef. = 376.
0.5136	0.454°	373	

Die schwach gelbe Farbe der Lösung des Tetraphenyltetrazolins in concentrirter Schwefelsäure geht auf Zusatz von Kaliumbichromat in dunkles Violet über; die Acetonlösung wird auf Zusatz von Salzsäure und etwas Natriumnitrit dunkel violetbraun.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit Jodmethyl und Holzgeist auf 130° erhält man ein Jodmethylat.

Zur Untersuchung der Nebenproducte kamen 11.4 g Phenylnitroformaldehydrazon zur Verarbeitung, welche in Portionen von je 1 g in 15 ccm Methylalkohol gelöst und auf kochendem Wasserbad innerhalb 30 Minuten mit 0.3 g Natrium, gelöst in 7.5 ccm Holzgeist, versetzt wurden. Nachdem sich aus der erkalteten Flüssigkeit bei einem Stehen 3.2 g reines Tetraphenyltetrazolin abgeschieden hatten, fielen aus der Mutterlauge 0.5 g eines rothen Pulvers aus, welches durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol und aus Ligroin in etwa 0.4 g Tetraphenyltetrazolin und 0.1 g



zerlegt werden konnte. Es krystallisierte aus erkaltendem Ligroin in braunrothen, metallisch grün schimmernden verfilzten Nadeln — genau wie ein auf anderem Wege hergestelltes Vergleichspräparat, mit welchem es auch im Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften übereinstimmt¹⁾.

Das alkoholisch-wässrige Filtrat wurde in bekannter Weise in neutrale (2.2 g), saure (1.2 g) und basische (0.2 g) Anteile zerlegt. Als die ersten mit wenig kaltem Aether übergossen wurden, blieb (in ziemlich geringer Menge) ein weißer Körper zurück, welcher aus erkaltendem Alkohol in glänzenden, constant bei 161—161.5° schmelzenden Blättchen krystallisierte, durch heiße, mit etwas Wasser versetzte, concentrirte Schwefelsäure in Benzoësäure und Anilin zerlegt wurde, mithin nur *Benzanilid* sein konnte, mit welchem er auch durch directen Vergleich identifiziert wurde.

Das ätherische, nach Nitrobenzol riechende Filtrat enthielt *Benzoësäuremethylester*; der letztere wurde durch Dampfdestillation gereinigt und am Geruch und an seinen Verseifungsproducten erkannt.

Die sauren Reactionsproducte, im rohen Zustande nach Phenol riechend, bestanden zur Hauptsache aus *Benzoësäure*; die basischen enthielten einen aus erkaltendem Ligroin in schwach grau gefärbten, bei etwa 109° schmelzenden Nadeln krystallisirenden, zur genaueren Untersuchung in unzureichender Menge vorliegenden Körper.

In der wässrigen Lösung, aus welcher alle eben genannten Stoffe zuvor durch Ausäthern entfernt waren, fanden sich in reichlicher Menge salpetrige Säure und Salpetersäure, sowie etwas Ammoniak vor.

¹⁾ Diese Berichte 27, 158 [1894].

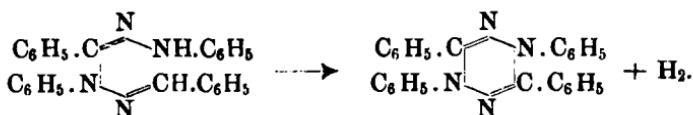
Zinkstaubdestillation des Tetraphenyltetrazolins.

Ein inniges Gemisch von 1 g Tetrazolin und 10 g Zinkstaub wurde in einer einseitig zugeschmolzenen, knieförmig gebogenen Verbrennungs-röhre über eine 6—8 cm lange Schicht Zinkstaub destillirt. Schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur — weit unterhalb Roth-gluth — geht ein nach Ammoniak, Anilin und Benzonitril riechendes Oel über. Es wurde mit Aether gesammelt und basische Anteile — 0.2 g Anilin — durch verdünnte Schwefelsäure entfernt. Als Aetherrückstand hinterbleibt ein Oel, in welchem weder Nitrobenzol noch Benzaldehyd nachweisbar ist und welches sich bei mehrstündigem Kochen mit doppeltnormaler Natronlauge und etwas Alkohol zu einem Gemisch von Benzamid und Benzoësäure (beide rein isolirt) verseifen lässt, mithin nichts anderes als Benzonitril ist. Seine Menge (leider war versäumt, es zu wägen) ist sehr beträchtlich (etwa 0.3—0.4 g). Die verhältnismässig glatt verlaufende Zinkstaubdestillation machte es uns wahrscheinlich, dass die als Anilin und Benzonitril ausgelösten Atomgruppen



im Tetraphenyltetrazolin präformirt sind. Zur Bestätigung dieser Annahme diente die

Synthese des Tetraphenyltetrazolins aus Dehydrobenzalphenylhydrazon¹⁾,



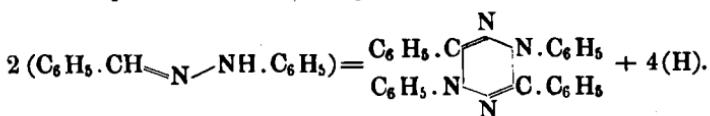
Eine benzolische Lösung des Minunni'schen Dehydrobenzalphenylhydrazens (3 g) versetzte man mit einer Lösung von Natrium (0.45 g) in absolutem Alkohol und dann allmäthlich unter Umschütteln mit benzolischer Jodsolution (1.7 g Jod). Nach anderthalbstündigem Stehen wurde das inzwischen ausgefallene Jodnatrium aus der dunkelrothen Flüssigkeit mit Wasser, unangegriffenes Jod mit Bisulfit entfernt und, nachdem die dann noch suspendirten Krystalle²⁾ abfiltrirt waren, das Benzol abdestillirt. Der zunächst graugrüne und harz-

¹⁾ Es gelang nicht, dasselbe durch Erhitzen von β -Benzoylphenylhydrazin darzustellen, analog der Synthese des Diphenyltetrazolins aus Formylphenylhydrazin, diese Berichte 30, 1263 [1897]; ebensowenig aus Benzotrichlorid, Phenylhydrazin und alkoholischem Kali, vergl. Ruhemann, Journ. chem. Soc. 53, 850.

²⁾ Da sie uns nicht interessirten, wurden sie nicht untersucht; vielleicht bestanden sie aus v. Pechmann's Dibenzaldiphenylhydrotetrazen und Minunni's »drittem Oxydationsproduct« (Gaz. chim. Ital. 26, I, 444).

durchsetzte Rückstand wird durch kochenden Alkohol von färbenden und harzigen Beimengungen befreit, in Benzol gelöst und wieder mit Alkohol gefällt, wobei der Hauptanteil des Ausgangsmaterials zuerkerhalten wird. Aus der zuvor etwas eingeengten Mutterlauge schiessen beim Abkühlen gelbe Krystalle an, welche sich durch mechanische Auslese oder durch wiederholtes Umkristallisiren aus Alkohol-Benzol reinigen lassen. Auf diese Weise wurden im Ganzen 0.08 g¹⁾ (3 pCt.) analysenreines Tetraphenyltetrazolin gewonnen — in jeder Beziehung mit dem aus Phenylnitroformaldehydrazon dargestellten Präparat identisch. Zum Ueberfluss wurde es noch in das sehr charakteristische Dinitroderivat verwandelt (s. unten) und auch dieses durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften scharf agnoscirt.

Directe Oxydation des Benzaldehydrazons zu Tetraphenyltetrazolin.



erfolgt, wenn man Jod bei Gegenwart von Natriumäthylat als Oxydationsmittel benutzt. Der nämliche Oxydationsprocess ist schon von Ingle und Mann studirt worden. Wirstellten fest, dass dabei ausser den von ibnen aufgefundenen Substanzen (Dibenzaldiphenylhydro-tetrazen



und α -Benzilosazon



auch Tetraphenyltetrazolin in nicht ganz unbeträchtlicher Menge (etwa 8 pCt.) erzeugt wird:

Zu einer ätherischen Lösung von 30 g Benzaldehydphenylhydra-zon gab man auf einmal in dünnem Strahl eine Lösung von 4.2 g Natrium in 60 ccm absolutem Alkohol und alsdann unter Umschütteln innerhalb 10 Minuten eine ätherische Lösung von 19.5 g Jod. Nach dreiviertelstündigem, durch öfters Umschwenken unterbrochenem Stehen werden das mittlerweile ausgefallene Jodnatrium durch Wasser, das noch unverbrauchte Jod durch Bisulfit entfernt und dann geringe Mengen eines braungelben Körpers abfiltrirt, der sich nach dem Umkristallisiren aus kochendem Benzol als v. Pechmann's Dibenzaldiphenylhydrotetrazen erweist (durch Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse und Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure).

¹⁾ Im Ganzen ist natürlich mehr entstanden. Vermuthlich wird sich die Ausbeute erheblich verbessern lassen.

Das ätherische Filtrat hinterlässt einen harzigen, braunrothen Rückstand, welcher mit 100 ccm Alkohol erwärmt, heiss abgesaugt und mit 50 ccm warmem Alkohol ausgewaschen wird. Filterrückstand (I), hellgelbe Krystalle, Schmp. 190—200° (7.5 g). Aus dem Filtrat scheiden sich rothbraune Krystalle (II)¹⁾ ab; Schmp. ca. 160° (6.5 g). Beide sind Gemische von Benzilosazon und Tetraphenyltetrazolin; Erstes überwiegt in I, Letzteres in II. Dieses enthält ausserdem noch unverändertes Augangsmaterial und ganz geringe Mengen von Dibenzaldiphenylhydrotetrazen.

I wird in warmem Chloroform gelöst und mit ungefähr dem gleichen Volumen Alkohol versetzt; beim Erkalten krystallisiert der grösste Theil des Benzilosazons mit nur wenig Tetraphenyltetrazolin aus (Ia). Die auf ein Drittel eingeengte Mutterlauge scheidet beim Abkühlen ein Gemisch beider Körper ab, welches wieder in derselben Weise in Krystalle und eine chloroformisch-alkoholische Lösung zerlegt wird; die Krystalle werden mit Ia, die Lösung mit der früheren Mutterlauge vereinigt. Concentriert man die beiden Flüssigkeiten auf die Hälfte ihres Volumens, so krystallisiert das Tetraphenyltetrazolin schon in der Hitze in fast reinem Zustand in Form glitzernder, goldgelber Nadeln aus. Man saugt sie vor dem Erkalten ab und überlässt das Filtrat in einer flachen Schale freiwilliger Verdunstung; am Rand scheiden sich dann vollständig reine, mehrere Millimeter lange und leicht auslesbare Krystalle von Tetraphenyltetrazolin ab, während auf dem Boden eine Mischung von diesem und Benzilosazon als hellgelbes Krystallpulver hinterbleibt, welches wiederum der Behandlung mit Chloroform und Alkohol zu unterziehen ist. Das Osazon wird durch Alkohol zur Hauptsache ausgefällt, das Tetrazolin bleibt grössten-theils in Lösung.

Die Behandlung von II erfolgt in ähnlicher Weise wie die von I. Der Trockenrückstand der letzten Mutterlaugen enthält in diesem Fall etwas unverändertes Benzaldehydphenylhydrazen und ganz kleine Mengen Dibenzaldiphenylhydrotetrazen; man entfernt sie durch etwas kochenden Alkohol und zerlegt das Zurückbleibende wie oben durch Chloroform und Alkohol.

Die Reinheit des Tetraphenyltetrazolins, von welchem insgesamt 2.3—2.4 g isolirt wurden, controllire man ausser durch den Schmelzpunkt durch die Lösungsfarbe gegenüber concentrirter Schwefelsäure, welche rein gelb sein muss. Zur Beseitigung von Beimengungen empfiehlt es sich, die heisse Benzollösung mit dem ungefähr doppelten Volumen Alkohol zu versetzen und diese Operation eventuell einige

¹⁾ Die Mutterlauge war für uns ohne Interesse, da sie kaum Tetraphenyltetrazolin enthält.

Male zu wiederholen. Fremdkörper pflegen in der Mutterlauge zu verbleiben.

Den Schmelzpunkt des α -Benzilosazons fanden wir etwas anders wie Ingle und Man¹⁾ und wie Biltz²⁾: bei sehr raschem Erhitzen bei 218°, bei mässig schnellem Tempo bei 214—215° (uncorr.). Hält man die Temperatur längere Zeit auf 205—210°, so kann man das Präparat auch schon innerhalb dieses Intervalls zum Schmelzen bringen. β -Benzilosazon verflüssigt sich nach unseren Beobachtungen³⁾ — sehr rasch erhitzt — bei 235—236°⁴⁾ (uncorr.).

β -Dinitrotetraphenyltetrazolin, $C_{26}H_{18}(NO_2)_2N_4$.

Giebt man zur heissen Lösung von 1 g Tetraphenyltetrazolin in 35—40 ccm Eisessig tropfenweis 1.5 g einer Mischung von 1 Gewichtstheil concentrirter Salpetersäure und 3 Gewichtstheilen Eisessig, so färbt sie sich zunächst dunkelblaugrün, nimmt bald einen schmutzigen Ton an, um schliesslich braunroth zu werden unter gleichzeitiger Abscheidung von 0.6 g braunrother, glänzender Krystalle. Die lauwarm abgesaugte und wiederum fast zum Sieden erhitze Lösung setzt nach Zusatz weiterer 0.5 g obiger Salpetersäuremischung nochmals 0.28 g des nämlichen Körpers ab. — Derselbe kann auch durch Erwärmen der eisessigsauren Lösung des Tetrazolins mit Amylnitrit dargestellt werden.

Aus kochendem Xylo, in welchem das Nitroproduct, sich leicht löst, krystallisiert es beim Erkalten reichlich in kurzen, braunrothen, glänzenden Nadelchen, welche schnell erhitzt bei 310°, langsam erhitzt, tiefer (bis zu 299°) [uncorr.] schmelzen und von Alkohol, Eisessig, Amylalkohol, Aceton schwer gelöst werden. Concentrirt Schwefelsäure nimmt die Krystalle mit grünstichig gelber, auf Zusatz von wenig Bichromat dunkelgrünbraun, durch mehr Chromat hellgrün werdender Farbe auf.

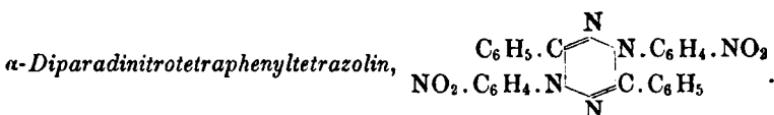
0.1783 g Sbst.: 0.4292 g CO_2 , 0.0634 g H_2O . — 0.1078 g Sbst.: 17.7 ccm N (18°, 725 mm). — 0.1099 g Sbst.: 18.2 ccm N (20°, 722 mm).

$C_{26}H_{18}N_6O_4$. Ber. C 65.28, H 3.76, N 17.57.
Gef. » 65.56, » 3.95, » 18.04, 17.95.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 67, 606. ²⁾ Ann. d. Chem. 305, 172.

³⁾ Vgl. Pickel, Ann. d. Chem. 232, 230 und Biltz, ibid. 305, 173.

⁴⁾ Zur Darstellung des Benzilmonophenylhydrazons (Schmp. 134°, uncorr.) verfahre man wie beim Osazon, d. h. man trage in die alkoholische, warme Lösung von 1 g Benzil (1 Mol.) allmählich 1.6 g feingepulvertes Phenylhydrazinchlorhydrat (reichlich 2 Mol.) ein, erwärme aber nicht 6—8 Stunden (Vorschrift für das Osazon), sondern nur $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde. Das Hydrazon wird direct fast rein erhalten. Vgl. Bülow, Ann. d. Chem. 236, 197.



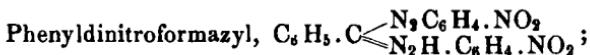
Die Suspension von je 1 g Phenylnitroformaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazen, $C_6H_5 \cdot C(NO_2) : N_2H \cdot C_6H_4(NO_2)$ ¹⁾, in 20 ccm Methylalkohol wird ganz allmählich innerhalb mehrerer Stunden mit 7.6 ccm = 3 Mol. Natriummethylat (1 Na:25 CH₃.OH) versetzt. Aus der zunächst klaren, gelbbraunen Flüssigkeit krystallisiren nach einigem Stehen feine rothe Nadelchen aus (0.35 g). Sie wurden erst mit einer unzureichenden Menge Xylol ausgekocht und dann aus einem grösseren Volumen desselben Lösungsmittels umkrystallisiert. Die beim Erkalten anschüssenden, feinen, stark schimmernden, rothen Nadeln schmelzen noch nicht bei 300°, sind in Benzol, Xylol, Aceton schwer löslich und werden von concentrirter Schwefelsäure mit hellgelber, auf Zusatz von Bichromat in schmutziges Grün gelb umschlagender Farbe aufgenommen.

0.1482 g Sbst.: 0.3534 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.1224 g Sbst.: 19.6 ccm N (16°, 721 mm).

$C_{26}H_{18}N_6O_4$. Ber. C 65.27, H 3.76, N 17.57.

Gef. » 65.04, » 3.94, » 17.66.

In der (nicht näher untersuchten) Mutterlauge befinden sich Nitrit, Benzoësäureester und vielleicht



man erhält nämlich auf Zusatz von Wasser ein violettes, beim Reiben grünen Schimmer zeigendes Pulver, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe auflöst und seinem ganzen Verhalten nach wohl die genannte Formazylverbindung sein könnte.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnieums.

¹⁾ S. Dissert. von Grob, Zürich 1899.