

fatlösungen und Schwefeldioxyd. (Das Feld ist in der Zeichnung schraffiert.) In allen übrigen Feldern bestehen Gleichgewichte nicht, sondern es findet in ihnen Reaktion statt. In ihnen können nur die folgenden Stoffe bezw. Systeme neben einander bestehen, ohne zu reagieren:

- Feld I :  $\text{PbS}, \text{PbSO}_4, \text{SO}_2$   
 » II $\alpha$ :  $\text{PbS}, \text{PbO (fest)} \text{SO}_2$   
 » II $\beta$ :  $\text{PbS}, \text{PbO (mit PbSO}_4 \text{ gesättigt)}, \text{SO}_2$   
 » II $\delta$ :  $\text{PbS}, \text{PbO (fest)}, \text{SO}_2$   
 » II $\gamma$ :  $\text{PbS}, \text{PbO.PbSO}_4 \text{ (an PbO gesättigt)}, \text{SO}_2$   
 » III:  $\text{PbS}, \text{Pb}, \text{SO}_2$ .

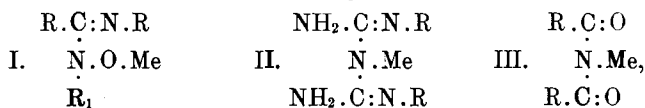
Wichtig für die ganze Frage ist die Kenntnis des Schmelzdiagrammes für das System  $\text{PbSO}_4\text{-PbO}$ . Wir hoffen, dasselbe demnächst aufnehmen zu können. Die Lage des eutektischen Punktes in der schematischen Zeichnung ist nur eine willkürlich angenommene.

#### 404. H. Ley und F. Müller: Über zwei neue Klassen Metallsalze bildender Imidbasen. Beitrag zur Theorie der inneren Metallkomplexsalze.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 3. Juni 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

1. Kürzlich wurde darauf hingewiesen<sup>1)</sup>, daß hinsichtlich der Fähigkeit zur Bildung äußerst wenig dissoziierter und abnorm farbiger Schwermetallsalze ein bemerkenswerter Parallelismus besteht zwischen gewissen ausgesprochen basischen Acylhydroxylaminen, z. B. den Oxyamidinen (I), und den Biguaniden (II), die, wie durch die eingehenden Arbeiten von Rathke<sup>2)</sup>, Emich<sup>3)</sup> u. a. seit langem bekannt ist, als sehr starke Basen dennoch befähigt sind, äußerst beständige Schwer-



metallsalze zu bilden, denen, wie den Salzen der früher beschriebenen Acylhydroxylamine, die normale Form  $\text{MeAc}_2$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$  etc.,  $\text{Ac} =$  Anion der Biguanide) zukommt, und unter denen die roten Cuprisalze am besten charakterisiert sind.

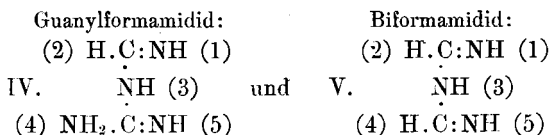
<sup>1)</sup> Diese Berichte **40** [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **12**, 777 [1879].

<sup>3)</sup> Wiener Monatsh. **12**, 17.

Ein Vergleich der Biguanide II mit den Säureimiden III in denen die einfachen und doppelten Bindungen in gleicher Weise um die mittlere Imidgruppe angeordnet sind, macht es sehr wahrscheinlich, daß in den Metallsalzen beider Verbindungsklassen das Metall an Stelle des Wasserstoffatoms der zentralen Imidgruppe steht, wie in Formel II ausgedrückt ist und wofür später auch ein weiterer direkter Beweis erbracht werden soll.

Wir haben nun zunächst die Frage beantwortet, welche Gruppen im Molekül des Biguanids und seiner Derivate notwendig sind, um dem zentralen Wasserstoffatom der Imidgruppe die Fähigkeit der Substituierbarkeit durch gewisse Metallatome zu verleihen. Wie wir fanden, lassen sich sowohl eine als auch beide Aminogruppen des Biguanids durch eingliedrig-neutrale Radikale, z. B. Phenylgruppen, ersetzen, ohne daß das zentrale Wasserstoffatom seiner Substituierbarkeit durch Schwermetalle verlustig geht. Die in Betracht kommenden Verbindungen leiten sich von zwei neuen Verbindungsklassen ab, nämlich vom



und sind als 2.4.5-Triphenyl-guanylamidid und 2.4.5-Triphenyl-biamidid zu bezeichnen; wobei das aus den Formeln IV und V wohl ohne weiteres verständliche Orientierungsschema zu Grunde gelegt worden ist.

Beide Verbindungen sind ausgesprochene Basen, die in wäßriger Lösung nicht hydrolysierte Chlorhydrate liefern und dabei die Fähigkeit besitzen, äußerst wenig dissoziierte und beständige Schwermetallsalze von abnormer Farbe zu bilden.

Die Kobaltosalze beider Imidbasen sind intensiv gelb und in organischen Medien wie Chloroform leicht löslich; es soll bemerkt werden, daß auch das Kobaltsalz des Biguanides von ähnlicher Farbe ist. Die ebenfalls sehr charakteristischen Nickelsalze sind gelblich.

Das Kupfersalz der ersten Base ist merkwürdiger Weise fast farblos, während das Salz der Biformamididbase von brauner Farbe ist.

Sämtliche Salze sind äußerst beständig und vertragen z. B. Erwärmen mit Natron; durch Säuren werden sie verhältnismäßig leicht zersetzt, wodurch sie sich von den Metallverbindungen der Biguanidbasen unterscheiden, die bekanntlich mit Säuren beständige Salze bilden.

Somit stellen sich die Biformamidide und Guanylfornamidide als eigenartige amphotere Elektrolyte dar, bei denen vornehmlich die

Basisnatur ausgebildet, die Säurefunktion aber im Vergleich zu jener außerordentlich schwach ist; denn wie vorläufige Versuche ersehen ließen, sind die Alkalisalze dieser Imidbasen, wenn überhaupt darstellbar, in wäßriger Lösung jedenfalls so gut wie vollständig hydrolytisch gespalten.

2. Die überraschenden Eigenschaften der Schwermetallsalze dieser Imidbasen werden erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß bestimmte im Anion d. h. Säurereste des Metallsalzes vorhandene Radikale, z. B. Amid- und höchstwahrscheinlich auch Hydroxyl- und ähnliche Gruppen, auf das Metallatom einen ähnlichen Einfluß ausüben können wie bei eigentlichen Komplexsalzen die für sich existenzfähigen Ammoniak-, Wasser- etc. Moleküle, und daß jene Metallsalze dadurch den Charakter undissoziierter Komplexsalze erlangen. Derartige »innere Metallkomplexsalze« liegen auch in den Metallverbindungen der beiden Imidbasen vor, deren Kenntnis diese Arbeit vermittelt hat. Die zwei resp. einwertigen Gruppen  $(:NH)(:N.R)$  resp.  $(NH.R)(NH_2)$  üben auf das an Stickstoff gebundene Metall noch eine gewisse Anziehung aus, die man durch die Theorie der Nebenvalenzen im Sinne Werners plausibel machen kann.

Für die Biformamidmetallbase würden somit u. a. folgende Formeln in Betracht kommen:

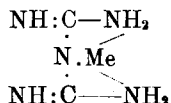


Bei den Guanylformamididsalzen werden sowohl die  $(:NH-)$  resp.  $(:N.R-)$  als auch die  $(NH_2-)$  resp.  $(NH.R-)$  Gruppen einen Einfluß auf das Metall ausüben, der für die beiden Gruppen höchst wahrscheinlich verschieden ist, eine Annahme die, wie wir zeigen werden, auch der experimentellen Prüfung unterzogen werden kann. Wenn wir vorläufig von der Diskussion sämtlicher Möglichkeiten absehen, so können wir für die Metallsalze der Guanylformamididreihe u. a. folgende Formeln aufstellen:



Durch diese Formeln soll zunächst die Beständigkeit d. h. die geringe Metallionenkonzentration in der Lösung dieser »Salze« plausibel gemacht werden; ferner, falls man sich der früher für andere innere Metallkomplexsalze, z. B. die Kupfersalze der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminosäuren, aufgestellten Formeln erinnert, auch die abnorme Lichtabsorption, die den Lösungen aller dieser Salze eigen ist.

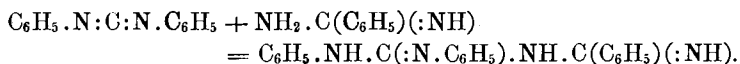
Schließlich sind ähnliche Formeln auch für die Biguanidmetallverbindungen aufzustellen, u. a. z. B.:



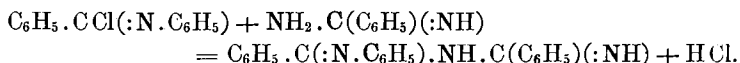
oder eine analoge Formel, in der auch die Wirkungen der (:NH-) Gruppen auf das Metallatom durch entsprechende Nebenvalenzen zum Ausdruck gebracht sind. Durch die Gegenwart der beiden NH<sub>2</sub>- resp. NH-R-Gruppen in den Biguanidsalzen, die höchst wahrscheinlich in beträchtlich festerer Bindung mit dem Metallatom sind als die (:NH-) resp. (:N.R-) Gruppen wird auch die schon erwähnte wesentlich größere Beständigkeit der Biguanidmetallsalze im Gegensatz zu den Guanylformamidid- und Biformamididsalzen erklärlich. Mit einem weiteren Studium dieser eigenartigen Salze in physikochemischer Richtung sind wir beschäftigt, und bis zum Abschluß dieser Untersuchungen sollen auch die weiteren Spekulationen über die Konstitution dieser »Salze« verschoben werden, im besonderen auch die Frage, ob etwa die von Werner<sup>1)</sup> und Pfeiffer<sup>2)</sup>, sowie besonders von Tschugaeff<sup>3)</sup> befürwortete Annahme einer ringförmigen Struktur im Falle dieses inneren Metallkomplexsalzes diskutabel ist.

3. Was die Synthese der neuen Imidbasen betrifft, so entstehen diese nach zwei sehr allgemeiner Anwendung fähigen Methoden, nämlich:

1. Durch Kondensation von Carbodiphenylimid mit Benzamidin:



2. Durch Einwirkung von Benzanilid-imidchlorid auf Benzamidin:



Bei der ersten Reaktion entsteht unter Umständen noch ein Nebenprodukt durch Zusammentritt von zwei Molekülen Carbodiphenylimid und einem Molekül Benzamidin, dessen noch nicht klargestellte Konstitution im experimentellen Teil kurz erörtert werden soll.

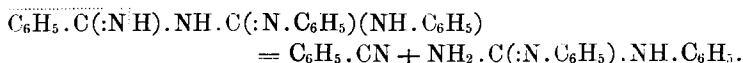
Daß in der Tat Verbindungen mit der Atomgruppierung C.NH.C vorliegen, wird schon in Analogie mit anderen ähnlichen Reaktionen sehr wahrscheinlich. Für die Guanylformamididbase wurde die angenommene Konstitution direkt bewiesen durch eine Abbaureaktion:

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 61 [1907].

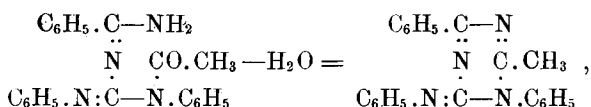
<sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 1065 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 3197 [1906].

beim Behandeln mit alkoholischem Kali spaltet sich nämlich die Imidbase primär in Diphenylguanidin und Benzonitril im Sinne der Gleichung:



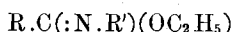
Für die angenommene Konstitutionsformel spricht ferner die Tatsache, daß sich die Base beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid unter Verlust von zwei Molekülen Wasser in eine Verbindung überführen läßt, die wahrscheinlich auf Grund ihrer auffallenden Beständigkeit von einem *symm.* Dihydrotriazin,  $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{N} \quad \text{CH} \\ | \quad \quad | \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{NH} \end{array}$ , von bestehender Konstitution abzuleiten ist. Die Entstehung ist wahrscheinlich folgendermaßen zu formulieren:



wobei die Imidbase in der tautomeren Form reagiert<sup>1)</sup>.

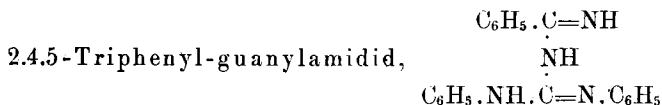
Die Verbindung ist auffallenderweise intensiv gelb und besitzt ebenfalls basische Eigenschaften. Obige Reaktion, die noch genauer studiert werden soll, hat ihr Analogon in der Bildung von Triazin-derivaten aus Biguaniden und Fettsäuren<sup>2)</sup>.

Eine andere Methode zur Darstellung substituierter Biformanuide wurde in der Reaktion zwischen substituierten Iminoäthern



und Amidinen gefunden; wir gedenken darüber in Kürze zu berichten.

### Experimentelles.



Das verwendete Carbodiphenylimid wurde kurz vor dem Gebrauch im Vakuum destilliert, das freie Benzanidin aus dem käuflichen Chlorhydrat durch Behandeln mit konzentrierter Natronlauge und Aufnehmen in Äther hergestellt. Eine ätherische Lösung von 1 Mol. Benzanidin, die mit Natriumsulfat scharf getrocknet war, wurde mit

<sup>1)</sup> Die Diskussion über die Tautomerieverhältnisse der Guanylamidide und Biamidide soll bis auf später verschoben werden.

<sup>2)</sup> Nencki, diese Berichte 9 [1876]. Bamberger und Dieckmann, ebenda 25, 525 [1892].

1 Mol. Carbodiphenylimid versetzt, worauf sich die Flüssigkeit erwärmte und alsbald eine gelbliche Farbe annahm. Nach eintägigem Stehen schieden sich aus der Lösung feine, gelbliche Nadeln ab, die zum größten Teile aus dem erwarteten Reaktionsprodukt bestehen, dem geringe Mengen des intensiv gelben Nebenprodukts beigemischt sind, von dem noch weiter unten die Rede sein wird. Zur Reinigung und Trennung wird das Rohprodukt wiederholt aus Alkohol umkristallisiert, in dem die gelbe Verbindung schwerer löslich ist.

0.1645 g Sbst.: 0.4623 g CO<sub>2</sub>, 0.0825 g H<sub>2</sub>O. — 0.1720 g Sbst.: 27.75 ccm N (22.5°, 743.5 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 76.43, H 5.73, N 17.84.

Gef. » 76.64, » 5.61, » 17.81.

Die Base bildet schwach gelbliche Nadeln, die bei 142° schmelzen und sich in Alkohol, Chloroform und Benzol zu auffallend stark gelben Lösungen lösen. Die alkoholisch wäßrige Lösung reagiert schwach alkalisch. Die Molekulargröße wurde in Benzol obiger Formel entsprechend gefunden.

Lösungsmittel: 13.50 g Benzol.

Substanz: 0.2559 0.4861

Siedeerhöhung: 0.170 0.305.

Mol.-Gew. gef.: 301 318. Mol.-Gew. ber. 314.

Chlorhydrat. Wird die gelbe alkoholische Lösung der Base mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so entfärbt sich die Lösung momentan und scheidet Krystalle des Chlorhydrats aus.

0.2245 g Sbst.: 0.0915 g AgCl.

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>Cl. Ber. Cl 10.14. Gef. Cl 10.08.

Das Salz bildet weiße, feine Nadeln, die bei 252° unter Zersetzung schmelzen und löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. Die Lösungen reagieren neutral. Das Sulfat der Base scheidet sich aus der alkoholischen Lösung derselben beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure in Form farbloser, langer Nadeln ab.

Schwermetallsalze. Diese zum Teil äußerst charakteristischen Verbindungen entstehen durch Einwirkung der Metallacetate auf die freien Imidbasen. Das Kobaltsalz wird durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit der äquivalenten Menge einer wäßrigen Lösung von Kobaltacetat in der Kälte dargestellt. In der Wärme bildet sich Kobaltohydroxyd oder ein mit diesem verunreinigtes Salz. Die Lösungen färben sich zunächst tiefrot und scheiden nach kurzer Zeit eine gelbe Krystallmasse ab, die, mit Alkohol gewaschen, rein ist.

0.5280 g Sbst.: 0.0472 g Co. — 0.3620 g Sbst.: 0.0295 g Co.

C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>Co. Ber. Co 8.61. Gef. Co 8.94, 8.15.

Das tiefgelbe Salz löst sich leicht in Chloroform mit rotbrauner Farbe, weniger in Benzol, kaum in Alkohol. Beim Erwärmen des

in Alkohol suspendierten Salzes mit verdünnter Salzsäure bildet sich eine rote Lösung und gleichzeitig scheiden sich Krystalle des Chlorhydrates der Base aus.

Kupfersalz. Das unter gleichen Bedingungen wie das vorige Salz dargestellte Cuprisalz fiel in Form von gelb-grauen, fast weißen, nadelförmigen Krystallen aus, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Chloroform, Benzol und Essigäther nur sehr wenig löslich sind.

0.3544 g Sbst.: 0.0437 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ . — 0.4921 g Sbst.: 0.0572 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{Cu}$ . Ber. Cu 9.25. Gef. Cu 9.80, 9.24.

Das analog dargestellte Nickelsalz bildet feine, gelbrote, fleischfarbene Nadeln, die sich mit rotbrauner Farbe in Benzol lösen.

Spaltung der Base. 2 g der Imidbase wurden mit einer Lösung von ca. 3 g Kali in 50 ccm Alkohol etwa drei Stunden lang gekocht, wobei zuerst deutlich Geruch nach Benzonitril, später solcher nach Ammoniak auftrat, und die Lösung sich zuletzt dunkel färbte. Die erkaltete Reaktionsflüssigkeit wurde in Wasser eingegossen, worauf sich weiße Krystallnadeln von Diphenylguanidin ausschieden, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei  $147^\circ$  lag.

0.1810 g Sbst.: 30.8 ccm N ( $16^\circ$ , 756 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$ . Ber. N 19.92. Gef. N 19.74.

Die Verbindung zeigt die in der Literatur<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften; zur ferneren Identifizierung wurde das von Hofmann<sup>2)</sup> beschriebene charakteristische, in Blättchen krystallisierende Golddoppelsalz dargestellt. In dem Filtrat vom Diphenylguanidin konnte die durch Verseifung des Benzonitrils entstehende Benzoesäure durch Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse leicht nachgewiesen werden.

#### Die Überführung in das Triazinderivat

gelingt leicht auf folgende Weise: fein gepulverte Base wurde mit etwas mehr als einem Mol. Essigsäureanhydrid auf freier Flamme erwärmt, bis Reaktion eingetreten und eine dunkelrote Lösung entstanden ist. Nach etwa  $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen wird mit Alkohol versetzt, worauf Ausscheidung der Verbindung erfolgt.

0.2024 g Sbst.: 28.8 ccm N ( $11.5^\circ$ , 744.5 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4$ . Ber. N 16.58. Gef. N 16.60.

Die Verbindung bildet gelbe, blättrige Krystalle, die sich mit tiefrotgelber Farbe in Benzol, Chloroform und Aceton leicht auflösen, in kaltem Alkohol aber schwer löslich sind. Gegen Säuren und Alkalien ist der Stoff auch in der Wärme sehr beständig. Mit Metallacetaten findet keine Salzbildung statt.

<sup>1)</sup> Rathke, diese Berichte **12**, 772 [1879].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **67**, 129.

Das Chlorhydrat der Base scheidet sich aus der alkoholischen Lösung derselben auf Zusatz von Salzsäure allmählich in Form kompakter Krystallnadeln ab.

Verbindung  $C_{33}H_{28}N_6$ .

Ein Derivat des Triazins ist vielleicht auch die gelbe Substanz, die, wie einleitend bemerkt, als Nebenprodukt bei der Darstellung der Guanylamidibase erscheint und die sich, wie später gefunden wurde, als Hauptprodukt bildet, wenn 2 Mol. Carbodiphenylimid auf 1 Mol. Benzanimidin einwirken. Wir beschreiben vorläufig diese sehr charakteristische Verbindung und behalten uns ein eingehenderes Studium sowie die Diskussion der anderen Konstitutionsmöglichkeiten vor. Bringt man die beiden Stoffe in dem genannten Verhältnis in ätherischer Lösung zusammen, so tritt unter Erwärmen intensive Gelbfärbung auf, und nach einiger Zeit scheiden sich citronengelbe Krystalle aus, die wiederholt aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert wurden.

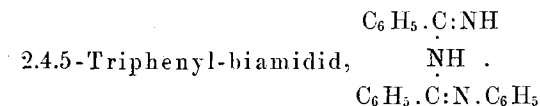
0.1645 g Sbst.: 0.4723 g  $CO_2$ , 0.0823 g  $H_2O$ . — 0.1506 g Sbst.: 22.5 ccm N (22°, 741 mm). — 0.1150 g Sbst.: 17.5 ccm N (23.5°, 742 mm).

$C_{33}H_{28}N_6$ . Ber. C 77.96, H 5.53, N 16.53.

Gef. » 78.30, » 5.60, » 16.49, 16.69.

Die Verbindung bildet gelbe, bei 236° schmelzende Krystalle, die in Alkohol und Äther schwer löslich, in heißem Benzol und Chloroform leicht löslich sind.

Wird die alkoholische Lösung mit konzentrierter Salzsäure versetzt, so scheiden sich farblose Nadeln des Chlorhydrats ab, die mit Natronlauge die gelbe Base wieder zurückbilden. Mit Kupfer- und Kobaltacetat reagiert die Base nicht. Bemerkenswert ist ferner die große Beständigkeit der Verbindung, die besonders für eine cyclische Konstitution spricht: die Verbindung löst sich in heißer konzentrierter Schwefelsäure ohne Zersetzung, die alkoholische Lösung kann mit Kali mehrere Stunden gekocht werden, ohne daß eine wesentliche Spaltung erfolgt.



Zu einer mit Natriumsulfat gut getrockneten Lösung von 2 Mol. Benzanimidin wurde eine ätherische Lösung von 1 Mol. Benzanilidimidchlorid zugefügt, worauf unter schwachem Erwärmen Gelbfärbung der Lösung auftrat und sich nach einiger Zeit ein bald krystallinisch erstarrendes Öl abschied. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit heißem Wasser digeriert, um das gebildete Benzanimidinchlorhydrat in Lösung zu bringen. Der in Wasser unlösliche Anteil wird sodann in warmem Alkohol gelöst und mit etwas Natronlauge versetzt, um etwa geringe Mengen gebildeten Chlorhydrats der Base



zu zersetzen. Aus der Lösung krystallisiert nach dem Erkalten die Verbindung in gelblich gefärbten Krystallen aus, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol oder Essigäther und Ligroin gereinigt werden.

0.1571 g Sbst.: 0.4536 g  $\text{CO}_2$ , 0.0811 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1772 g Sbst.: 21.80 ccm N (22°, 754 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3$ . Ber. C 80.35, H 5.68, N 13.96.

Gef. » 80.50, » 5.77, » 13.84.

Die Base bildet schwach gelbliche, fast weiße Krystalle, die bei 152° schmelzen und sich in Alkohol, Benzol und Essigäther verhältnismäßig leicht und auffallender Weise mit satter, gelber Farbe lösen. Die Löslichkeit in Wasser und Ligroin ist gering. Die alkoholisch-wäßrige Lösung zeigt deutlich alkalische Reaktion.

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Benzol.

Lösungsmittel: 13.94 g Benzol,

Substanz: 0.1566 g, 0.3449 g,

Siedeerhöhung: 0.105°, 0.227°,

Mol.-Gewicht gef.: 289 294 Mol.-Gewicht ber.: 299.

Das Chlorhydrat wurde wie bei der ersten Base hergestellt und bildet fast farblose Nadeln, die sich in viel Alkohol lösen und so umkrystallisiert werden können.

0.2538 g Sbst.: 0.1063 g AgCl.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3$ , HCl. Ber. Cl 10.58. Gef. Cl 10.43.

Das umkrystallisierte Salz schmilzt bei 250° unter Zersetzung.

Schwermetallsalze: Kupfersalz. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit wäßrigem Kupferacetat tritt dunkelbraune Färbung auf, und nach einiger Zeit scheiden sich glänzende, braune, nadelförmige Krystalle aus, die verhältnismäßig leicht löslich in Chloroform und Benzol, aber unlöslich in Essigäther und Alkohol sind.

0.1219 g Sbst.: 14.2 ccm N (25°, 747 mm).

$(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3)_2\text{Cu}$ . Ber. N 12.77. Gef. N 12.76.

Das analog erhaltene Nickelsalz stellt gelbe, seidenglänzende Krystalle dar, die in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich sind und durch Salzsäure gespalten werden.

0.2060 g Sbst.: 0.0227 g NiO.

$(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3)_2\text{Ni}$ . Ber. Ni 8.95. Gef. Ni 8.66.

Das Kobaltsalz wurde in Form gelber Krystalle erhalten, die in Alkohol und Benzol löslich sind.