

50-proz. wäßr. Alkohol vor der Messung durch Zusatz einiger Tropfen *n*-Natronlauge alkalisch gemacht.

	$c = 0.5 \%$	$l = 1 \text{ dm}$	$t = 19^\circ$
Rechtsdrehende Säure (in Form des Na-Salzes)	$\alpha: +0.08^\circ$	$[\alpha]_D: +160^\circ$	$[M]_D: +1109^\circ$
Linksdrehende Säure (in Form des Na-Salzes)	$\alpha: -0.05^\circ$	$[\alpha]_D: -100^\circ$	$[M]_D: -693^\circ$

Nach diesen Daten ist es uns also gelungen, die Azokomplexsäure in ihre aktiven Komponenten zu zerlegen; die von uns erhaltene rechtsdrehende Säure ist optisch reiner als ihr Antipode.

Bei der weiteren Untersuchung wird es sich darum handeln, Aldimin- und Azochromlacke aufzufinden, die leicht löslich sind und weniger starke Farbe zeigen, als die von uns geprüften Verbindungen, um so möglichst genaue Drehwerte in dieser Körperklasse zu erhalten.

121. Richard Kuhn und Dietrich Jerchel: Über Invertseifen, VII. Mittell.: Tetrazoliumsalze.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 16. April 1941.)

An den von M. Hartmann und H. Kaegi¹⁾ dargestellten „sauren Seifen“ vom Typ $R \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N^+ \begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{smallmatrix} X^-$ (R = Fettsäureradikal, R_1, R_2, R_3 = beliebige Alkylreste, X = beliebiges Anion) hat 1928 Doerr¹⁾ in Basel die Entdeckung gemacht, daß es sich um eine neue Klasse von Desinfektionsmitteln handelt.

Einige Jahre später wurde unter dem Namen „Zephirol“ ein Desinfektionsmittel in den Handel eingeführt, das ein Gemisch von quartären Salzen der allgemeinen Formel $R \cdot N^+ \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix} Cl$ (R = C_8H_{17} bis $C_{18}H_{37}$) darstellt. Es fehlt

jedoch in der betreffenden Patentliteratur meist eine zahlenmäßige Angabe ihrer Wirksamkeit gegenüber verschiedenen Bakterien. Einblicke in den Wirkungsmechanismus der Invertseifen sind in der I. Mitteilung der vorliegenden Untersuchungsreihe²⁾ angebahnt worden. Aus den folgenden Arbeiten (II—V. Mittell.³⁾) ergab sich, daß — weitgehend unabhängig von der Art und Bindungsweise des elektrisch positiv geladenen Atoms — bei einer gewissen Länge der Alkylreste R ein Maximum des Desinfektionsvermögens beobachtet wird, dessen Höhe bei den einzelnen Verbindungstypen sehr ähnlich ist. Nur Benztriazoliumsalze (VI. Mittell.⁴⁾) waren befähigt, in noch höherer Verdünnung das Wachstum verschiedener pathogener Erreger zu unterdrücken.

Es war daher von Interesse, Invertseifen darzustellen, bei denen eine noch größere Häufung von N-Atomen in der Nähe der Ladung vorliegt. Eine Reihe von Tetrazoliumsalzen, die in dieser Absicht dargestellt wurden, sollen hier beschrieben werden.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **41**, 127 [1928].

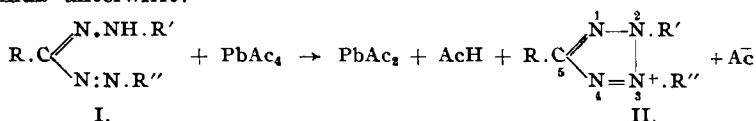
²⁾ B. **73**, 1080 [1940].

³⁾ B. **73**, 1092, 1095, 1100, 1105 [1940].

⁴⁾ B. **73**, 1109 [1940].

Nach H. v. Pechmann und P. Runge⁵⁾ lassen sich Formazyilverbindungen (Formazane, I) durch Quecksilberoxyd sowie durch Amylnitrit + alkohol. Salzsäure in Tetrazoliumsalze (II) verwandeln. Im allgemeinen erhält man nach diesem Verfahren, worauf schon E. Wedekind und L. Stauve⁶⁾ hinwiesen und was in Übereinstimmung mit eigenen Erfahrungen steht, schwierig zu reinigende Tetrazoliumsalze in unbefriedigenden Ausbeuten.

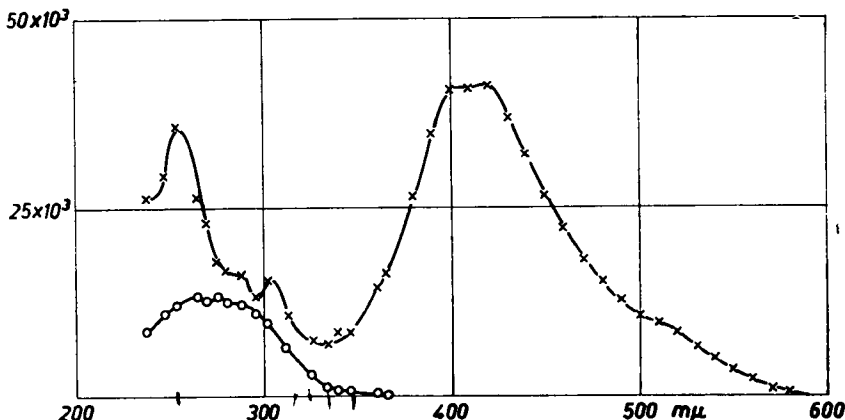
Es gelingt nun, diese Salze in vorzüglicher Ausbeute und Reinheit zu gewinnen, wenn man die Formazane mit Bleitetraacetat dem dehydrierenden Ringschluß unterwirft:



Als Lösungsmittel verwenden wir reines Chloroform. Die Reaktion verläuft unter Verschwinden der roten Farbe der Formazane ohne äußere Wärmezufuhr unter Anstieg der Temperatur. Die folgenden Beispiele zeigen, daß die Ausbeuten an farblosem Tetrazoliumsalz mit zunehmender Länge des Alkylrestes R nicht abnehmen.

Tetrazoliumchlorid (II)	Schmp.	Ausbeute
R = CH ₃ , R' = R'' = C ₆ H ₅	271°	81 % d. Th.
R = C ₆ H ₁₃ , R' = R'' = C ₆ H ₅	220°	72 % d. Th.
R = C ₁₁ H ₂₃ , R' = R'' = C ₆ H ₅	141°	83 % d. Th.

Das Absorptionsspektrum eines Tetrazoliumsalzes ist neben demjenigen des zugehörigen Formazans in Abbild. 1 dargestellt.

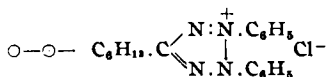
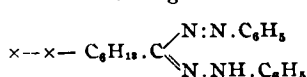


Abbild. 1. Absorptionsspektren.

Abszissen: Wellenlängen in mμ

Ordinaten: $x = \frac{2.30}{c \times d} \log_{10} \frac{J_0}{J}$ (c in Mol/l, d in cm)

Lösungsmittel: absol. Alkohol.



⁵⁾ B. 27, 2920 [1894].

⁶⁾ B. 31, 1746 [1898].

Die wäßrigen Lösungen der Tetrazoliumsalze, bei denen R eine lineare Kette von mindestens 6 C-Atomen darstellt, schäumen und fällen Eiweißstoffe, wenn der p_H -Wert der Lösung größer als der des isoelektrischen Punktes des Proteins ist. Die folgenden Tropfenzahlen der 1-proz. Lösungen in Wasser bei 20° seien als Maß der *Capillaraktivität* angeführt:

Wasser	43.8
5- <i>n</i> -Hexyl-2.3-diphenyl-tetrazoliumchlorid	46.4
5- <i>n</i> -Undecyl-2.3-diphenyl-tetrazoliumchlorid	75.7

Bei der Prüfung an *Milchsäurebakterien*, für die wir Hrn. Dr. E. F. Möller zu danken haben, wurden für die Tetrazoliumsalze annähernd dieselben Werte gefunden wie für Lauryl-dimethyl-benzyl-ammoniumbromid (Tafel 1).

Tafel 1. Einwirkung auf Milchsäurebakterien.

Substanz	Vollständige Hemmung	Ungehemmt. Wachstum
Standard*)	1:400000	1:1600000
2.3-Diphenyl-5- <i>n</i> -undecyl-tetrazoliumchlorid	1:400000	1:1000000
2-Phenyl-3- α -naphthyl-5- <i>n</i> -undecyl-tetrazoliumchlorid ...	1:300000	1:1500000
2-Phenyl-3- <i>n</i> -bromphenyl-5- <i>n</i> -undecyl-tetrazoliumchlorid .	1:200000	1:400000

*) Lauryl-dimethyl-benzyl-ammoniumbromid.

Die mit *Staphylokokken*, *Paratyphus B.*, *Coli.*, *Diphterie*- und *Friedländer*-Bakterien ausgeführten Versuche verdanken wir Frl. Dr. M. v. Czernucki-Hrebeljanowitsch am Hygienischen Institut der Universität Heidelberg (Prof. Dr. E. Rodenwaldt). Die in Tafel 2 angeführten Beispiele zeigen, daß die bactericide Wirksamkeit der bisher geprüften Tetrazoliumsalze an diejenige der Benztriazoliumsalze nicht heranreicht.

Tafel 2. Tötungsgrenzen (T) und Wachstumsgrenzen (W).

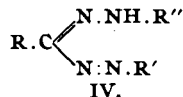
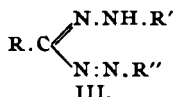
Substanz	Test	Staph.	Parat. B.	Coli	Dipht.	Friedländer
2.3-Diphenyl-5- <i>n</i> -undecyl-tetrazoliumchlorid	T	1: 38400	1: 19200	1: 2400	1:19200	1:19200
	W	1:409600	1:102400	1:12800	1:38400	1:25600
2-Phenyl-3- α -naphthyl-5- <i>n</i> -undecyl-tetrazoliumchlorid	T	1: 38400	—	—	—	—
	W	1: 76800	—	—	—	—
2-Phenyl-3- <i>p</i> -bromphenyl-5- <i>n</i> -undecyl-tetrazoliumchlorid	T	1: 2400	—	—	—	—
	W	1: 4800	—	—	—	—

Die als Ausgangsmaterial benötigten Formazane wurden nach dem Verfahren von E. Bamberger und O. Billeter⁷⁾ durch Kupplung von Aldehyd-aryl-hydrazonen mit Diazoniumsalzen gewonnen⁸⁾. Hierbei ergab sich die Gelegenheit zur Frage der *Isomerieverhältnisse* der Formazane einen Bei-

⁷⁾ Helv. chim. Acta 14, 231 [1931].

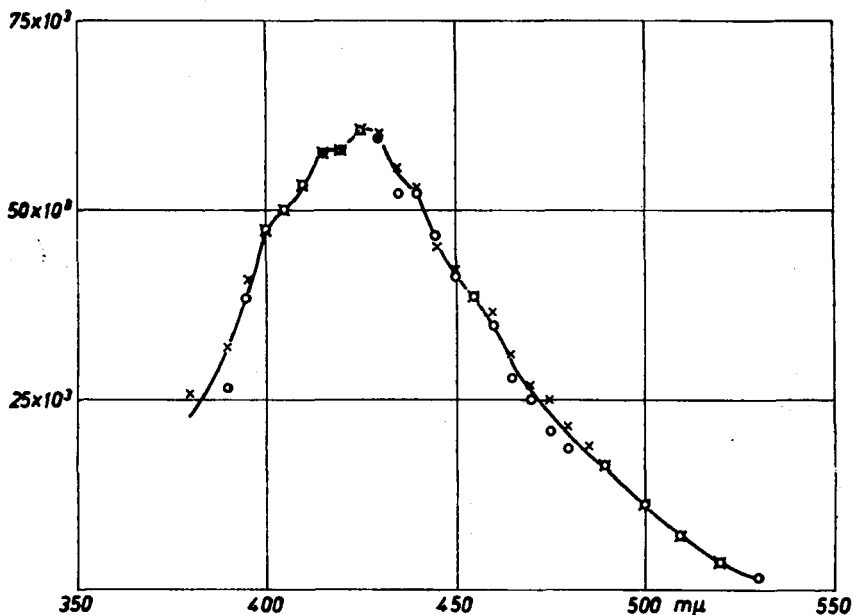
⁸⁾ Zum Mechanismus des Kupplungsvorganges vergl. M. Busch u. H. Pfeiffer, B. 59, 1162 [1926].

trag zu liefern. Nach H. v. Pechmann⁹⁾ sollten Formazane, denen auf Grund der Synthese die beiden Formeln III und IV zukommen, „trotz großer Ähnlich-



keit nicht identisch oder tautomer sondern isomer sein“. R' war Phenyl, R'' Toly. Die Schmelzpunkte unterschieden sich aber höchstens um 2°. M. Busch und R. Schmidt¹⁰⁾, bei denen R' Phenyl und R'' *p*-Brom-phenyl war, kamen ebenfalls zu dem Schluß, daß die beiden Isomeren III und IV existieren: sie „scheinen sich auch in Lösung nicht leicht ineinander umzulagern, selbst in siedendem Xylol trat keine Veränderung ein“. Die Schmelzpunkte differierten auch in diesem Fall nur um 2°.

Durch Kupplung von Laurinaldehyd-*p*-nitro-phenyl-hydrazone mit diazotiertem Anilin erhielten wir ein Formazan (III, R = *n*-Undecyl, R' = *p*-Nitro-phenyl, R'' = Phenyl) vom Schmp. 108—109°. Das aus Laurinaldehyd-phenylhydrazone und diazotiertem *p*-Nitrilanilin erhaltene Formazan schmolz ebenfalls bei 108—109° (Mischprobe: 107—109°). Die Absorptionsspektren (Abbild. 2) lassen ebenfalls keine Verschiedenheit erkennen. Dasselbe gilt für die Debye-Scherrer-Diagramme beider Präparate, für deren Aufnahme wir Hrn. Dr. R. Brill-Oppau zu danken haben.



Abbild. 2. Absorptionsspektren.

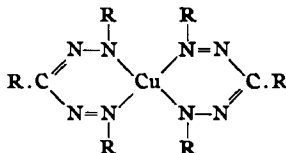
x—x— Formazan aus Laurinaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazone und diazotiertem Anilin.
o—o— Formazan aus Laurinaldehyd-phenylhydrazone und diazotiertem *p*-Nitrilanilin.

⁹⁾ B. 27, 1685 [1894].

¹⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 181, 182 [1931].

Laurinaldehyd-*p*-brom-phenyl-hydrazon und diazotiertes Anilin lieferten ein Formazan vom Schmp. 52—53°, das sich mit dem aus Laurinaldehyd-phenylhydrazon und diazotiertem *p*-Brom-anilin erhaltenen vom Schmp. 53° als identisch erwies (Mischprobe 52°).

Die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Formazane kann, ähnlich wie bei den in dieser Hinsicht genauer untersuchten Diazoamino-Verbindungen, darauf beruhen, daß sich von den beiden theoretisch erwarteten Isomeren III und IV das experimentell nicht faßbare sehr leicht in das stabile Isomere umlagert. Man wird aber auch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen haben, daß das H-Atom der Formazane nicht nur dem R' benachbarten N-Atom oder nur dem R'' benachbarten N-Atom zugehört, sondern durch *Chelierung* beiden zugleich (Ringbildung und Wasserstoffbrücke). In dieser Richtung verdient unsere Beobachtung angeführt zu werden, daß das rote *N*-Phenyl-*N'*-*p*-nitro-phenyl-*C*-undecyl-formazan und andere Formazane in alkoholischer Lösung mit Kupferacetat schön krystallisierende Kupferkomplexe von grünschwarzer Farbe liefern, die als Nebenvalenzverbindungen (Chelate) der folgenden Formel aufzufassen sind:



Beschreibung der Versuche.

2.3-Diphenyl-5-methyl-tetrazoliumchlorid: 5g *N,N'*-Diphenyl-*C*-methyl-formazan¹¹⁾ (Schmp. 125°) wurden in 30ccm trockenem Chloroform gelöst und mit der Lösung von 10 g Bleitetraacetat bei 20° versetzt. Die tiefrote Farbe verschwand sofort. Nach einigem Stehenlassen wurde das Lösungsmittel verdampft, in 100 ccm Wasser aufgenommen und von wenigen Tröpfchen eines rotbraunen Öles abfiltriert. Durch Salzsäure wurde die Hauptmenge des Bleis als Chlorid ausgefällt. Hierauf wurde verdampft, in wenig Methanol aufgenommen und vom Rest des Bleichlorids abfiltriert. Nach dem Verjagen des Methanols hinterblieb das Tetrazoliumchlorid als sofort erstarrendes Öl. Ausb. 4.6 g (81% d. Th.). Zur Analyse wurde in Aceton-Alkohol gelöst und mit Äther bis zur Trübung versetzt. Die Substanz wurde so in schneeweißen Nadelchen vom Zers.-Pkt. 271° (Kofler) erhalten.

3.493 mg Subst.: 7.86 mg CO₂, 1.55 mg H₂O. — 2.114 mg Subst.: 0.384 ccm N₂ (21°, 745 mm). — 3.259 mg Subst.: 1.684 mg AgCl.

C₁₄H₁₃N₄Cl (272.2). Ber. C 61.63, H 4.81, N 20.54, Cl 13.01.

Gef. „ 61.37, „ 4.97, „ 20.67, „ 12.78.

Bitterer Geschmack. In Wasser, Methanol und Äthanol leicht löslich, in Aceton schwerer; in Petroläther und Äther fast unlöslich. Substanz ist hygroskopisch, zur Analyse wurde 24 Std. bei 100° über P₂O₅ im Vak. getrocknet. Im Dunkeln trocknen, da die Substanz durch Licht in der Hitze noch leichter gelb wird als in der Kälte.

2.3.5-Triphenyl-tetrazoliumchlorid: 1 g *N,N',C*-Triphenyl-formazan¹²⁾ (Schmp. 173°) lieferte bei der Oxydation mit der ber. Menge

¹¹⁾ E. Bamberger u. O. Billeter, *Helv. chim. Acta* **14**, 231 [1931].

¹²⁾ H. v. Pechmann, *B.* **27**, 1690 [1894].

Bleitetraacetat 0.6 g 2.3.5-Triphenyl-tetrazoliumchlorid vom Zers.-Pkt. 263° (Kofler) in langen schneeweißen Nadeln. Nach H. v. Pechmann und P. Runge liegt der Schmp. bei 243°.

N.N'-Diphenyl-*C*-carbäthoxy-formazan: Diese Verbindung (Schmp. 114.5°) ist von E. Bamberger und E. W. Wheelwright¹³⁾ aus Acetessigester und diazotiertem Anilin erhalten worden. Nach eigenen Versuchen ist es schwierig, die reine Formazylverbindung auf diesem Wege zu gewinnen. Es wurde daher der folgende Weg eingeschlagen, der sich als leicht durchführbar und ergiebig erwies.

14.8 g (0.1 Mol) Glyoxylsäure-äthylester-äthylhalbacetal¹⁴⁾ werden mit 10.8 g Phenylhydrazin versetzt, wobei bald unter starker Wärmetwicklung Kondensation eintritt. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch. Aus siedendem Alkohol erhält man in quantitativer Ausbeute das Phenylhydrazon des Glyoxylsäure-äthylesters in glänzenden Plättchen vom Schmp. 133° (Kofler). L. J. Simon und G. Chavanne¹⁵⁾ finden den Schmp. 131°.

19 g (0.1 Mol) des Phenylhydrazons werden mit dem Diazoniumsalz aus 9.3 g Anilin unter Zusatz von 30 g kryst. Natriumacetat in 150 ccm Alkohol bei 0—10° gekuppelt. Das ausfallende rote Öl, dessen Abscheidung durch Zusatz von Wasser vervollständigt wird, nimmt man in Äther auf und trocknet über Pottasche. Beim Verdampfen hinterbleibt ein rotes Öl, das man in der eben erforderlichen Menge heißen Alkohols aufnimmt. Aus diesem scheidet sich das Formazan in granatroten Nadeln vom Schmp. 110° (Kofler) ab. Ausb. 10 g. Der Schmelzpunkt änderte sich durch zwei weitere Krystallisationen nicht mehr.

2.3-Diphenyl-5-carbäthoxy-tetrazoliumchlorid: 3 g *N.N'*-Diphenyl-*C*-carbäthoxy-formazan wurden in Chloroform mit der ber. Menge Bleitetraacetat versetzt. Das in üblicher Weise isolierte Tetrazoliumsalz krystallisierte aus Methanol-Äther in farblosen Nadeln vom Zers.-Pkt. 198—200° (Kofler). H. v. Pechmann und P. Runge geben 195—198° an.

N.N'-Diphenyl-*C-n*-hexyl-formazan: 20.4 g (0.1 Mol) *n*-Heptylaldehyd-phenylhydrazon¹⁶⁾ (Sdp.₁₄ 176—178°) wurden unter den für Glyoxylsäureäthylester-phenylhydrazon angegebenen Bedingungen mit der Diazoniumsalz-Lösung aus 9.3 g Anilin gekuppelt. Dabei entstand ein rotes Öl, aus dem sich nach Anreiben mit Alkohol 25 g *N.N'*-Diphenyl-*C-n*-hexyl-formazan in tiefroten Nadeln vom Schmp. 76° (Kofler) gewinnen ließen. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

4.325 mg Sbst.: 11.728 mg CO₂, 3.05 mg H₂O. — 3.186 mg Sbst.: 0.511 ccm N₂ (21°, 752 mm).

C₁₈H₁₈N₄ (308.2). Ber. C 73.98, H 7.86, N 18.17. Gef. C 73.96, H 7.89, N 18.53.

Das Absorptionsspektrum ist in Abbild. 1 dargestellt.

2.3-Diphenyl-5-*n*-hexyl-tetrazoliumchlorid: 5 g *N.N'*-Diphenyl-*C-n*-hexyl-formazan lieferten bei der Oxydation mit 8 g Bleitetraacetat in trockenem Chloroform 4 g 2.3-Diphenyl-5-hexyl-tetrazolium-

¹³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 65, 125 [1902].

¹⁴⁾ Für die Überlassung danken wir dem Werk Höchst der I. G. Farbenindustrie A.-G.

¹⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 148, 905 [1906].

¹⁶⁾ H. Reisenegger, B. 16, 663 [1883]. Unser Präparat wurde aus Önanthol von Schimmel & Co. hergestellt.

chlorid in langen farblosen Nadeln (aus Methanol-Äther) vom Zers.-Pkt. 220° (Kofler). Getrocknet wurde 24 Stdn. bei 100°/3 mm über P₂O₅.

3.445 mg Sbst.: 8.41 mg CO₂, 2.03 mg H₂O. — 2.995 mg Sbst.: 0.435 ccm N₂ (19°, 745 mm). — 2.986 mg Sbst.: 1.260 mg AgCl.

C₁₃H₂₃N₄Cl (342.7). Ber. C 66.53, H 6.67, N 16.34, Cl 10.35.

Gef. „ 66.58, „ 6.59, „ 16.64, „ 10.54.

Das Absorptionsspektrum ist aus Abbild. 1 zu ersehen.

N-Phenyl-*N'*-*p*-nitrophenyl-*C*-undecyl-formazan: 12.6 g Phenyl-hydraxon des Laurinaldehyds¹⁷⁾ (Sdp.₃ 193—195°) wurden unter den üblichen Bedingungen der Umsetzung mit der Diazoniumverbindung des *p*-Nitranilins unterworfen. Aus diesem Ansatz ließen sich 16 g kryst. Formazan erhalten. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert und so glänzende rote Plättchen vom Schmp. 108—109° (Kofler) erhalten. Der Schmelzpunkt änderte sich bei weiteren Umkrystallisationen nicht mehr.

3.895 mg Sbst.: 9.750 mg CO₂, 2.750 mg H₂O. — 2.903 mg Sbst.: 0.428 ccm N₂ (21°, 741 mm).

C₂₄H₃₃O₂N₅ (423.3). Ber. C 68.04, H 7.86, N 16.54. Gef. C 68.27, H 7.30, N 16.69.

Beim Versetzen der alkohol. Lösung des *N*-Phenyl-*N'*-*p*-nitrophenyl-formazans mit in Alkohol gelöstem Kupferacetat bildete sich sofort die tief grüne Kupferverbindung. Nach längerem Stehenlassen schieden sich herrliche grünscharze Nadelchen vom Schmp. 131° aus.

3.020 mg Sbst.: 0.405 ccm N₂ (21°, 750 mm). — 11.640 mg Sbst.: 0.950 mg CuO.

C₄₈H₆₄O₄N₁₀Cu (908.1). Ber. N 15.42, Cu 7.00. Gef. N 15.37, Cu 6.52.

N-*p*-Nitrophenyl-*N'*-phenyl-*C*-*n*-undecyl-formazan: 10 g *p*-Nitro-phenylhydraxon des Laurinaldehyds (Schmp. 84° (Berl)) wurden in 100 ccm Dioxan gelöst und unter Zusatz von 10 g kryst. Natriumacetat in 50 ccm Alkohol mit dem Diazoniumsalz aus 3 g Anilin bei +10° in Reaktion gebracht.

Es entstanden 8 g des tiefroten Formazans. Bei der Krystallisation aus Alkohol erhielten wir harte rote Nadeln vom Schmp. 108—109°. Auch durch weitere Krystallisation aus Alkohol und Essigester veränderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr.

3.442 mg Sbst.: 8.60 mg CO₂, 2.40 mg H₂O. — 3.030 mg Sbst.: 0.440 ccm N₂ (22°, 760 mm).

C₂₄H₃₃O₂N₅ (423.3). Ber. C 68.04, H 7.86, N 16.54. Gef. C 68.14, H 7.80, N 16.80.

Das Gemisch dieses Präparates mit *N*-Phenyl-*N'*-*p*-nitrophenyl-formazan schmolz bei 107—109° (Kofler).

Die Absorptionsspektren der beiden Verbindungen sind aus Abbild. 2 zu ersehen.

N,N'-Diphenyl-*C*-*n*-undecyl-formazan: 27.5 g Laurinaldehyd-phenylhydraxon lieferten 29 g *N,N'*-Diphenyl-*C*-undecyl-formazan in tiefroten Nadelchen (aus Alkohol) vom Schmp. 61° (Kofler).

3.593 mg Sbst.: 10.040 mg CO₂, 2.675 mg H₂O. — 2.970 mg Sbst.: 0.391 ccm N₂ (21°, 740 mm).

C₂₄H₃₄N₄ (378.3). Ber. C 76.14, H 9.06, N 14.80. Gef. C 76.21, H 8.33, N 14.88.

2,3-Diphenyl-5-*n*-undecyl-tetrazoliumchlorid: 5 g *N,N'*-Diphenyl-*C*-*n*-undecyl-formazan wurden mit 6.5 g Bleitetraacetat in Chloroform versetzt, wobei sehr rasch unter Erwärmung Entfärbung eintrat. Nach Verdampfen des Chloroforms wurde in Alkohol aufgenommen und das

¹⁷⁾ Aldehyd von Schimmel & Co.

Blei mit alkohol. Salzsäure gefällt. Aus dem Filtrat hinterblieben 4.5 g (83% d. Th.) sofort krystallisierendes Tetrazoliumchlorid. Zur Analyse wurde in Methanol mit etwas Tierkohle behandelt und aus Essigester umkrystallisiert. Glänzende Blättchen vom Zers.-Pkt. 141° (Kofler).

3.514 mg Sbst.: 8.933 mg CO₂, 2.415 mg H₂O. — 3.061 mg Sbst.: 0.370 ccm N₂ (21°, 740 mm). — 3.777 mg Sbst.: 1.260 mg AgCl.

C₃₄H₃₃N₄Cl (412.7). Ber. C 69.78, H 8.06, N 13.57, Cl 8.59.

Gef. „ 69.33, „ 7.69, „ 13.67, „ 8.25.

N-Phenyl-*N'*-*p*-bromphenyl-*C*-*n*-undecyl-formazan: 15.2 g Phenylhydrazon des Dodecylaldehyds wurden mit 9.5 g diazotiertem *p*-Bromanilin in bekannter Weise umgesetzt. Es entstanden 21 g Formazan. Aus Äthanol krystallisierten dunkelrote Nadelchen vom Schmp. 53° (Kofler).

3.750 mg Sbst.: 8.69 mg CO₂, 2.48 mg H₂O. — 3.265 mg Sbst.: 0.345 ccm N₂ (22°, 755 mm).

C₃₄H₃₃N₄Br (457.2). Ber. C 62.99, H 7.27, N 12.25. Gef. C 63.20, H 7.40, N 12.15.

N-*p*-Bromphenyl-*N'*-phenyl-*C*-*n*-undecyl-formazan: Aus 28 g *p*-Bromphenylhydrazon des *n*-Dodecylaldehyds konnten durch Umsetzung mit der Diazoverbindung aus 7.5 g Anilin 23 g krystallisiertes rohes Formazan erhalten werden. Zur Analyse wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Rote Nadeln vom Schmp. 52—53° (Kofler).

3.935 mg Sbst.: 9.060 mg CO₂, 2.505 mg H₂O. — 2.863 mg Sbst.: 0.308 ccm N₂ (18°, 753 mm).

C₃₄H₃₃N₄Br (457.2). Ber. C 62.99, H 7.27, N 12.25. Gef. C 62.79, H 7.12, N 12.50.

Das Gemisch dieses Präparates mit *N*-phenyl-*N'*-*p*-bromphenyl-*C*-undecyl-formazan hatte den Schmp. 52°.

2-Phenyl-3-*p*-bromphenyl-5-*n*-undecyl-tetrazoliumchlorid: In üblicher Weise wurden 5 g *N*-Phenyl-*N'*-*p*-bromphenyl-formazan der Oxydation mit Bleitetraacetat unterworfen. Es entstanden 4 g eines gelben Öles, welches nach 14-tägigem Stehenlassen im Kühlschrank zñm Teil in Nadelsternchen krystallisierte. Der Schmp. lag etwa bei 60° (Kofler).

3.430, 3.393 mg Sbst.: 0.332, 0.328 ccm N₂ (21°, 753 mm).

C₃₄H₃₃N₄BrCl (491.6). Ber. N 11.39. Gef. N 11.13, 11.12.

N-Phenyl-*N'*-α-naphthyl-*C*-*n*-undecyl-formazan: 16.3 g Laurinaldehyd-phenylhydrazon wurden mit dem Diazoniumsalz aus 8.6 g α-Naphthylamin umgesetzt. Durch Umkrystallisation aus Äthanol konnten aus den 17 g des krystallinischen Rohproduktes rote glänzende Krystalle vom Schmp. 60° (Kofler) erhalten werden.

3.990 mg Sbst.: 11.45 mg CO₂, 3.08 mg H₂O. — 3.288 mg Sbst.: 0.371 ccm N₂ (21°, 783 mm).

C₃₈H₃₆N₄ (428.3). Ber. C 78.45, H 8.47, N 13.08. Gef. C 78.26, H 8.64, N 12.98.

2-Phenyl-3-α-naphthyl-5-*n*-undecyl-tetrazoliumchlorid: 4.3 g *N*-Phenyl-*N'*-α-naphthyl-*C*-undecyl-formazan wurden in Chloroform mit 5.5 g Bleitetraacetat oxydiert. Die Entfärbung trat hier nicht vollkommen ein. In guter Ausbeute wurde ein bräunliches glasig erstarrendes Öl mit den Eigenschaften der Tetrazoliumsalze erhalten. Zur Analyse konnte es durch mehrfaches Fällen aus Alkohol mit Äther gereinigt werden.

3.270 mg Sbst.: 0.344 ccm N₂ (22°, 750 mm). — 3.409 mg Sbst.: 1.135 mg AgCl.

C₃₈H₃₆N₄Cl (462.8). Ber. N 12.10, Cl 7.66. Gef. N 12.01, Cl 8.24.

Hrn. W. Schulz und Hr. R. Hofmann danken wir für die präparative Unterstützung dieser Arbeit.