sche Quecksilbercyanidlösung reducirt, und dass es etwa um die Hälfte mehr Quecksilber aus den betreffenden Lösungen abscheidet, wie Traubenzucker. Nach meinen ausgedehnten Beobachtungen beträgt die bei guter gemischter Kost von Erwachsenen ausgeschiedene Kreatininmenge im Tagesquantum des Harns 1.8–2.1 g; würde man nun die von Glassmann angegebene Methode auf Harn anwenden, so erhielte man schon bei einem nur Zuckerspuren enthaltenden Harn eine Quecksilberabscheidung, welche 2.7–3 g Zucker vortäuschen würde. Vielleicht ist aber die Methode dadurch brauchbarer zu machen, dass man vor der, erst durch Erhitzen eintretenden Reduction durch Traubenzucker, das Kreatinin durch Behandeln mit kalter, alkalischer Quecksilberjodid-Jodkalium-Lösung zerstört.

Hannover, Chem. Institut der Thierärztlichen Hochschule.

180. S. Ruhemann: Ueber das Tetrazolin. Hrn. Stollé zur Antwort.

(Eingegangen am 16. März 1906.)

Die soeben erschienene Notiz¹⁾ des Hrn. Stollé veranlasst mich zu folgender Erwiderung. Seitdem Stapleton und ich²⁾, gleichzeitig mit Hantzsch und Silberrad³⁾ den Repräsentanten einer Klasse von Verbindungen gewannen, die in dem Diphenyltetrazolin und dem *o*- und *p*-Ditolyltetrazolin bereits seit langer Zeit vorlag⁴⁾, ist das Tetrazolin einer näheren Untersuchung unterworfen worden. Das Verhalten desselben gegen Methyljodid, welches zu zwei Körpern⁵⁾, nämlich dem farblosen Jodid $C_3H_7N_4J$ und dem dunkelblauen Perjodid $C_3H_7N_4J_3$, führte, erregte meine Aufmerksamkeit. Die Thatsache, dass Ersteres, welches durch Jod in das Perjodid übergeht, in Gegenwart von Alkali, unter dem Einflusse der Luft, in eine violette Verbindung verwandelt wird, während Tetrazolin eine solche Reaction nicht zeigt, veranlasste Merriman und mich⁶⁾ zu der Annahme, dass der Körper $C_3H_7N_4J$ seine Entstehung einer Isomerisation in folgendem Sinne verdankt:

¹⁾ Diese Berichte 39, 826 [1906].

²⁾ Trans. chem. Soc. 75, 1131 [1899]. ³⁾ Diese Berichte 33, 58 [1900].

⁴⁾ Ruhemann, Trans. chem. Soc. 55, 242 [1889] und 57, 50 [1890].

⁵⁾ Ruhemann und Stapleton, Trans. chem. Soc. 81, 261 [1902]; Ruhemann und Merriman, ebenda 87, 1768 [1905].

⁶⁾ loc. cit.

Diese Ansicht, welche mit dem Verhalten jener Verbindung im Einklange steht, findet eine Stütze in dem Umstande, dass das salzsaure Tetrazolin gemäss seinem Verhalten gegenüber Platinchlorid in zwei tautomeren Formen zu existiren scheint. Weiterhin spricht für jene Annahme das Verhalten des Dimethyltetrazolins,

Wie ich in einer demnächst in dem englischen Journal erscheinenden Arbeit näher ausführen werde, entsteht aus demselben bei der Einwirkung von Methyljodid grösstentheils das farblose Jodid $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_4\text{J}$, welches durch Jod in das Perjodid $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_4\text{J}_3$ übergeht. Dasselbe ist nicht blau, sondern braun; die alkalische Lösung des Jodids wird ferner durch den Sauerstoff der Luft nicht violett gefärbt. Daraus erhellt, dass die Eigenschaften des Dimethyltetrazolins verschieden sind von denen des Tetrazolins.

Die Annahme einer Umlagerung des Tetrazolins in der angedeuteten Richtung haben Merriman und ich auf die Producte der Einwirkung von Aldehyden auf das Tetrazolin übertragen und dieselben durch die allgemeine Formel: $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{C} \begin{array}{c} \text{N} = \text{N} \\ \text{NH} - \text{N} \end{array} = \text{CH}$ ausgedrückt.

Es braucht nicht daran erinnert zu werden, dass ähnliche Umwandlungen häufig beobachtet wurden; eine solche ist erst jüngst von M. Freund und Lebach¹⁾ bei dem Methylketol nachgewiesen worden, welches mit Aldehyden Verbindungen liefert von der Formel:

Hr. Stollé macht in seiner Notiz darauf aufmerksam, Ruhemann und Merriman hätten übersehen, dass Benzylidentetrazolin bereits vor 3 Jahren von ihm erhalten wurde. Er beruft sich dabei auf folgenden Passus²⁾: »*symm. μ -Dihydrotetrazolin* liefert, in schwach saurer Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt, ein Condensationsproduct vom Schmp. 170° .« Dass dasselbe Benzylidentetrazolin ist, hat er erst jetzt, d. h. nach unserer Publication, durch die Analyse dargethan. Fernerhin folgert er aus dem Umstande, dass die aus der Bildung des Benzylidendiphenyl-*s*-dihydrotetrazins³⁾ aus Benzaldehyd und Diphenyl-*s*-dihydrotetrazin für jenes sich ergebende Constitution:

¹⁾ Diese Berichte 38, 2640 [1905].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 68, 463 [1903].

³⁾ Stollé, Journ. für prakt. Chem. [2] 71, 30 [1905].

zu einem analogen Ausdruck für die aus dem Tetrazolin selbst entstehenden Condensationsproducte führt. Dass ein solcher Schluss nicht berechtigt ist, geht bereits aus dem verschiedenen Verhalten von Tetrazolin und Dimethyltetrazolin gegenüber Methyljodid hervor. Dies ergibt sich auch aus Folgendem. Es wurde bereits erwähnt¹⁾, dass sich auf Zusatz von Piperidin zu einer alkoholischen Lösung von Dimethyltetrazolin und Benzaldehyd selbst nach mehrtägigem Stehen kein fester Körper ausscheidet. Seitdem habe ich jedoch gefunden, dass ein in Alkohol sehr leicht lösliches Condensationsproduct zwar entsteht, aber nur in so geringer Menge, dass ich dasselbe noch nicht weiter untersucht habe. Allein mit Salicylaldehyd reagiert das Dimethyl-tetrazolin viel prompter unter Bildung eines in glänzenden Blättchen krystallisirenden Körpers. Das Verhalten desselben ist jedoch verschieden von demjenigen, welches für die aus Tetrazolin und Salicylaldehyd entstehende Verbindung beschrieben wurde²⁾. Es besitzt nämlich die Formel $C_{11}H_{12}ON_4 \cdot H_2O$, enthält also 1 Mol. Krystallwasser, das erst bei 100° entweicht; von verdünnter Salzsäure wird die Substanz in der Kälte nur schwer aufgenommen, und die Lösung giebt mit Platinchlorid keine Fällung, während *o*-Oxybenzylidentetrazolin, sowie die analogen aus Tetrazolin erhältlichen Condensationsproducte, in verdünnter Salzsäure leicht löslich sind und mit Platinchlorid sofort gelbe Niederschläge der entsprechenden Chloroplatinate geben. Ich möchte ferner erwähnen, dass Bisdiazomethan mit einem Molekül eines Aldehyds, unter dem Einfluss von Piperidin Verbindungen liefert, die man nicht anstehen wird, durch das Symbol

auszudrücken. Dieselben verhalten sich insofern analog den aus Tetrazolin entstehenden Körpern, als sie leicht, selbst durch kochendes Wasser, hydrolysiert werden; ihre Lösungen in verdünnter Salzsäure geben jedoch mit Platinchlorid keine Niederschläge.

Die obigen Thatsachen bestärken mich in der Ansicht, dass die Folgerungen, die Merriman und ich aus dem Studium des Tetrazolins gezogen haben, zutreffen. Es folgt weiter, dass die aus Aldehyden und Tetrazolin entstehenden Verbindungen anders zu formuliren sind, als die aus Diphenyltetrazolin, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} \\ \text{NH} - \text{N} \end{array} = C \cdot C_6H_5$, und seinen Analogen sich bildenden Körper. Drückt man jene durch die von uns angenommene Formel aus, so wird man diesen eine solche zuertheilen, welche die Kohlenwasserstoffbrücke zwischen den Stick-

¹⁾ Ruhemann und Merriman, loc. cit.

²⁾ Ruhemann und Merriman, loc. cit. S. 1775.

stoffatomen enthält. So lange daher Hr. Stollé nicht aus dem Verhalten der in Frage stehenden Verbindungen einwandfreie Gründe für seine Auffassung beibringt, wird man wohl auf Grund obiger Ausführung der unserigen beipflichten.

Gonville & Cains College, Cambridge.

181. J. Bewad: Ueber symmetrische tertiäre α -Dinitroparaffine.

[Aus dem Laborat. für organ. Chemie des Polytechnicums in Warschau.]

(Eingegangen am 12. März 1906.)

Während Dinitroparaffine, deren beide Nitrogruppen am gleichen Kohlenstoffatom haften, längst bekannt sind und beständige, genau untersuchte Körper darstellen, sind Dinitroparaffine mit an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen haftenden Nitrogruppen nur vereinzelt bekannt und wenig untersucht.

Eine Darstellungsmethode von Dinitroparaffinen, die tertiär sind, zwei Nitrogruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen, also in α -Stellung, enthalten und symmetrische Structur besitzen, soll hier beschrieben werden. Solche Dinitroparaffine sind bisher kaum bekannt um so wünschenswerther schien ihre Untersuchung.

Früher¹⁾ wurde gezeigt, dass man in Brom- oder Chlor-Nitroparaffinen Haloid durch Alkoholradicale durch Einwirkung von Zinkalkylen ersetzen kann; so wurde aus Chlorpikrin und Bromderivaten von Nitromethan, Nitroäthan, Nitropropan, *sec.* Nitropropan und Nitrobutan mittels Zinkmethyl und Zinkäthyl eine Reihe von complicirteren primären, secundären und tertiären Mononitroparaffinen dargestellt. Bei diesen Synthesen verbindet sich der Nitroparaffinrest mit Alkyl zu Mononitroparaffinen. Es zeigte sich nun, dass man in Haloïdnitroparaffinen Haloid durch den Nitroparaffinrest ersetzen kann, also zwei Nitroparaffinreste zu verbinden im Stande ist, und dabei von Mononitroparaffinen zu complicirteren Dinitroparaffinen mit symmetrischer Structur, deren beide Nitrogruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen haften, gelangen kann.

Die Synthese solcher Dinitroparaffine findet bei Einwirkung von Bromnitroparaffinen auf molekulares Silber statt. Bis jetzt sind nur die Bromderivate der secundären Nitroparaffine geprüft,

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., N. F., 48, 345—383.