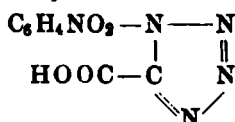


## 201. J. A. Bladin: Ueber das Tetrazol.

(Eingegangen am 13. April.)

Weil das Triazol, wie ich<sup>1)</sup> unlängst gezeigt habe, durch Oxydation der Amidophenyltriazolcarbonsäure durch Permanganat in alkalischer Lösung und nachheriges Austreiben der Kohlensäure aus der so gebildeten Triazolcarbonsäure mit guter Ausbeute dargestellt werden kann, so habe ich versucht, auch das Tetrazol auf demselben Wege darzustellen. In der That kann diese Verbindung so leicht erhalten werden.

## Nitrophenyltetrazolcarbonsäure,



10 g Phenyltetrazolcarbonsäure<sup>2)</sup> wurden so lange mit 100 g rauchender Salpetersäure gekocht, als nitrose Dämpfe weggingen, und die Lösung dann in Schneewasser gegossen. Dabei schied sich die Nitrosäure als ein weisser, voluminöser, amorpher Niederschlag aus, der beim Trocknen bei 100° C. krystallinisch wurde. Ausbeute 10 g. Zur Reinigung kann die Säure aus Eisessig, worin sie ziemlich löslich ist, umkrystallisirt werden. Daraus krystallisirt dieselbe bald in farblosen, blätterigen Krystallen, bald in farblosen Nadeln. Jene verwittern an der Luft und enthalten 1 Mol. Essigsäure, diese dagegen, die nicht verwittern, 1 Mol. Wasser, das bei 100° C. entweicht. Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben:

	Berechnet		Gefunden
C <sub>8</sub>	96	40.9	41.5 pCt.
H <sub>5</sub>	5	2.1	2.5 „
N <sub>5</sub>	70	29.8	30.0 „
O <sub>4</sub>	64	27.2	— „
	235	100.0	

Die Essigsäurebestimmung gab:

	Berechnet	Gefunden
für C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> .CN <sub>4</sub> .CO <sub>2</sub> H + CH <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> H		
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	20.3	20.2 pCt.

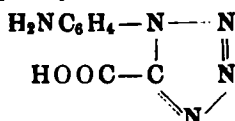
Eine Wasserbestimmung gab:

	Berechnet	Gefunden
für C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> .CN <sub>4</sub> .CO <sub>2</sub> H + H <sub>2</sub> O		
H <sub>2</sub> O	7.1	7.2 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 741.<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2908.

Sowohl die Blätter als auch die Nadeln schmelzen unter starker Gasentwicklung bei 175° C. zu einem gelben Oel. Entzündet verpufft die Verbindung.

Amidophenyltetrazolcarbonsäure,

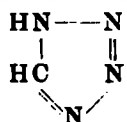


10 g der Nitrophenyltetrazolcarbonsäure wurden portionenweise in eine warme Lösung von 40 g Zinnchlorür in 60 g rauchender Salzsäure eingetragen. Eine heftige Reaction tritt dabei ein. Die Lösung wurde dann mit Wasser versetzt, wobei sich die Amidosäure allmählich als ein rein weisses Krystallpulver ausschied. Ausbeute 7 g. Der Körper kann durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Schwefelsäure gereinigt werden. So erhalten, verliert derselbe nichts bei 110° C.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>8</sub>	96	46.8	— pCt.
H <sub>7</sub>	7	3.4	— „
N <sub>5</sub>	70	34.2	34.2 „
O <sub>2</sub>	32	15.6	— „
	205	100.0	

Die Verbindung schmilzt unter völliger Zersetzung bei 196° C.

Tetrazol,



7 g Amidophenyltetrazolcarbonsäure wurde in 56 g 50 procentiger Natronlauge unter Erwärmen aufgelöst; bei gewöhnlicher Temperatur löst sich die Amidosäure nicht in starker Natronlauge, weil das in langen Nadeln krystallisirende Natriumsalz darin ziemlich schwer löslich ist. Die warme Lösung wurde dann mit concentrirter warmer Kaliumpermanganatlösung (ca. 35—40 g Permanganat) portionsweise versetzt. Die Permanganatlösung wurde sogleich entfärbt.

Als die Flüssigkeit nicht mehr entfärbt wurde (nach zweistündigem Stehenlassen), wurde das überschüssige Permanganat durch Alkohol zerstört und das Mangansuperoxyd abfiltrirt und ausgewaschen. Das gelbe Filtrat wurde dann concentrirt; beim Erkalten schied sich ein gelber Körper in geringer Menge aus, welcher abfiltrirt wurde. (In dem abfiltrirten Mangansuperoxyd befindet sich eine nicht unerhebliche Menge dieses Körpers, der beim Auflösen des Mangansuperoxydes in schwefliger Säure als schwach gelbe Flocken zurückbleibt). Das

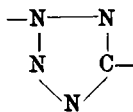
Filtrat wurde darauf durch Salpetersäure angesäuert, fast zum Sieden erwärmt und mit Silbernitratlösung versetzt. Dabei fiel ein fast farbloses Silbersalz aus, das genau ausgewaschen wurde. Nach dem Aufschlännen in Wasser wurde es mit etwas Salzsäure erwärmt, das gebildete Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockniss abgedunstet. Dabei blieb eine gelbliche krystallinische Masse zurück. Der so erhaltene Körper ist Tetrazol. Die zuerst gebildete Tetrazolcarbonsäure hat beim Erwärmen der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung deutlich Kohlensäure verloren und ist in das Tetrazol übergegangen. Zur Reinigung kann der Körper aus Alkohol umkrystallisirt werden.

	Berechnet		Gefunden	
C	12	17.1	17.4	pCt.
H <sub>2</sub>	2	2.9	3.5	"
N <sub>4</sub>	56	80.0	80.1—79.8	"
	70	100.0		

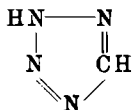
Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich, in Aether, Benzol und Toluol schwer löslich. Sie krystallisirt aus Toluol in glitzernden Blättchen, aus Alkohol in zu Blättchen vereinigten harten Krystallen. Sie sublimirt schon vor dem Schmelzen; beim Trocknen bei 100° C. kann daher kein constantes Gewicht erhalten werden. Schmelzpunkt 155°. Sie röthet blaues Lakmuspapier und giebt mit Metallsalzen Niederschläge. Die Silber- und Kupfersalze verpuffen heftig beim Erhitzen, das Kupfersalz mit schwachem Knalle. Basische Eigenschaften besitzt der Körper nicht<sup>1)</sup>.

Upsala, Universitätslaboratorium, April 1892.

<sup>1)</sup> Ich will nicht unerwähnt lassen, dass möglicherweise die von mir dargestellten Tetrazolverbindungen von dem anderen denkbaren Tetrazolkern,



deriviren, und dass somit das oben beschriebene Tetrazol die Formel



hat. Ich werde auf diesen Gegenstand zurückkommen.