

Natronlauge oder Ammoniak im Rohr auf 150—170° bleibt gewöhnlich ein Theil der Verbindung unverändert (Schmelzpunkt 234°); so oft auch die Bedingungen betreffend Höhe der Temperatur und Dauer des Erhitzens gewechselt wurden, niemals konnte die Bildung eines Isomeren beobachtet werden.

Aus diesen Versuchen kann man schliessen, dass das Dimethylglyoxim bezüglich seiner Beständigkeit dem β -Diphenylglyoxim an die Seite zu stellen ist, welches bekanntlich sich in die α - oder γ -Modification nicht zurückverwandeln lässt.

Dem β -Diphenylglyoxim wird auf Grund seines chemischen Verhaltens sowohl von Hantzsch¹⁾ als auch von Beckmann²⁾ die Configuration eines Antiglyoxims zugesprochen, während Hantzsch³⁾ lediglich aus Analogiegründen bei dem Dimethylglyoxim die Synthese der Oximhydroxyle annimmt.

Hrn. C. Schwabe danke ich für seine werthvolle Hülfe.

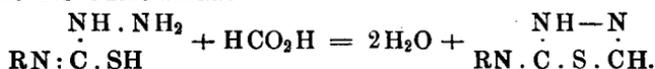
Jena, December 1894.

18. Martin Freund und Hans Hempel: Ueber Abkömmlinge des Tetrazols.

[Mittheilung aus dem I. chem. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

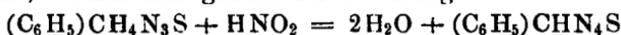
Die 4-Alkylsulfosemicarbazide liefern, wie Pulvermacher⁴⁾ vor Kurzem gezeigt hat, bei der Behandlung mit organischen Säuren Derivate des Thiobiazolins



Es schien nicht ohne Interesse, zu prüfen, ob jene Semicarbazide der salpetrigen Säure gegenüber in analoger Weise reagiren. Wir haben die betreffenden Versuche zunächst in der Phenylreihe durchgeführt und beobachtet, dass eine Lösung des 4-Phenylsulfosemicarbazids in verdünnter Salzsäure⁵⁾ auf Zusatz von Kaliumnitrit einen Körper von der Zusammensetzung



abscheidet, welcher also gemäss der Gleichung



entstanden ist.

¹⁾ Diese Berichte 23, 25.

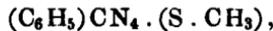
²⁾ Ann. d. Chem. 247, 15.

³⁾ Diese Berichte 26 1690.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 2312.

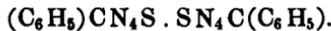
⁵⁾ Die 4-Alkylsulfosemicarbazide besitzen nicht, wie Pulvermacher angiebt, neutralen Charakter, sondern lösen sich in Mineralsäure und bilden damit Salze.

Dieser Körper (A) ist sowohl in Säuren, wie auch in Ammoniak und Soda unlöslich; in verdünntem Alkali löst er sich bei gelindem Erwärmen und kann bei baldigem Zusatz einer Säure unverändert abgeschieden werden. Erwärmt man jedoch die alkalische Lösung einige Zeit, so fällt beim Ansäuern eine mit der angewandten Substanz (A) isomere Verbindung (B) aus, welche man bequemer durch halbstündiges Kochen von A mit Soda darstellen kann. Dieselbe löst sich schon in der Kälte in verdünntem Ammoniak und Soda leicht auf und verdankt ihre stark sauren Eigenschaften einer Mercapto-Gruppe, deren Anwesenheit auf verschiedenen Wegen erwiesen werden konnte. Erstens spaltet die aus dem Silbersalz durch Einwirkung von Jodmethyl gewonnene Verbindung,



welche neutralen Charakter besitzt, bei der Digestion mit Salzsäure Mercaptan ab.

In Uebereinstimmung hiermit befindet sich ferner das Verhalten der Substanz B gegen Oxydationsmittel. Durch Salpetersäure, salpetrige Säure, Eisenchlorid und Wasserstoffsperoxyd entsteht das Disulfid,



Wird aber die Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung ausgeführt, so erhält man als Hauptproduct das Kaliumsalz einer Sulfonsäure von der Formel

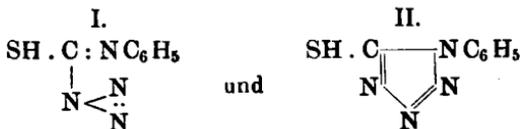


welches durch Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von Schwefeldioxyd in die Verbindung



übergeht. Letztere entsteht auch direct aus B beim Oxydiren mit Permanganat.

Mit dem Nachweis der Mercapto-Gruppe im Moleküle der Verbindung B kommen für letztere nur folgende beiden Formeln in Frage:

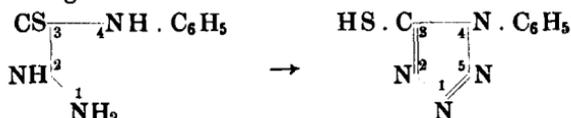


Die erste Formel entspricht einem Derivate der Stickstoffwasserstoffsäure, und es wäre deshalb zu erwarten, dass diese sich leicht aus dem Körper abspalten liesse. Demgegenüber hat aber keiner der angestellten Versuche den geringsten Anhalt für die Anwesenheit der Gruppe (N^{I}) gegeben.

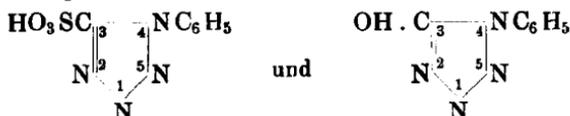
Aus diesem Grunde glauben wir annehmen zu dürfen, dass die zweite Formel den richtigen Ausdruck für die Constitution der Verbindung darstellt. Alsdann gehört dieselbe in die durch die Arbeiten

von Bladin¹⁾, Lossen²⁾ und Thiele³⁾ bekannt gewordene Klasse der Tetrazolverbindungen.

Eine einheitliche Bezeichnung dieser Körper fehlt noch, und wir möchten deshalb vorschlagen, unter Beibehaltung des von Bladin eingeführten Namens »Tetrazol« die den Ring bildenden Atome in derselben Weise fortlaufend zu numeriren, wie dies bei den Semicarbaziden geschehen ist, und das neu eintretende Atom mit der Zahl 5 zu belegen.



Verbindung B wäre demnach: 4-Phenyl-tetrazol-3-thiol, die daraus erhaltenen Körper



als 4-Phenyltetrazol-3-sulfonsäure resp. 4-Phenyl-tetrazol-3-ol zu bezeichnen. — Diese Art der Zählung befindet sich in Uebereinstimmung mit derjenigen, welche Bamberger⁴⁾ zur Unterscheidung isomerer Triazolderivate gewählt hat. Die aus den früheren Untersuchungen bekannt gewordenen Abkömmlinge des Tetrazols sind danach leicht zu benennen.

Wie schon vorhin erwähnt, entsteht das 4-Phenyl-tetrazol-3-thiol aus der Verbindung A beim Kochen mit Soda. Dieser Uebergang ist kein glatter, denn die Ausbeute beträgt nur etwa 50 pCt. Da es ferner nicht gelungen ist, B in A wieder zurückzuverwandeln, haben wir zuerst geglaubt, dem bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Semicarbazid ausfallenden Product (A) die Constitution



ertheilen zu müssen.

Gegen diese Annahme sprechen aber folgende Beobachtungen: Bringt man die alkoholische Lösung von A mit alkoholischem, ammoniakalisch gemachtem Silbernitrat zusammen, so fällt sofort ein Salz. Behandelt man dieses mit Jodmethyl, so entsteht kein der Verbindung A entsprechendes Methylderivat, sondern es wird der Methylester des Mercaptans gebildet. Weitere Versuche haben gezeigt,

¹⁾ Diese Berichte 18, 1544 und 2907; 25, 1511.

²⁾ Ann. d. Chem. 263, 37.

³⁾ Ann. d. Chem. 270, 10.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 2392.

dass Verbindung A überhaupt kein eigenes Silbersalz zu bilden im Stande ist, sondern sofort das Salz des 4-Phenyl-tetrazol-3-thiole liefert. Dementsprechend wird auch beim Kochen der alkoholischen Lösung von A mit etwas Quecksilberoxyd das Quecksilbersalz des Isomeren B gebildet. Die durch Silbernitrat herbeigeführte Umlagerung geht so momentan und so glatt vor sich, dass man hierin einen Grund gegen die oben geäußerte Ansicht über die Constitution der Verbindung A erblicken dürfte.

Eine befriedigende Erklärung für das Verhalten der letzteren bietet aber die Formel



derzufolge die Substanz als 4-Phenyl-3-sulfo-tetrazolin zu bezeichnen ist.

Nach der für die Constitution der Verbindungen A und B geltend gemachten Auffassung würde hier ein Beispiel vorliegen, dass Formen, die man als tautomer zu betrachten gewohnt ist, als gesonderte Isomere existiren können¹⁾.

Experimenteller Theil.

4-Phenyl-3-sulfo-tetrazolin, (C₆H₅)CSN₄H.

Das von Pulvermacher entdeckte und näher beschriebene 4-Phenylthiosemicarbazid ist eine Base. Wird dieselbe mit mässig verdünnter Salzsäure übergossen und schwach erwärmt, so geht sie, ohne sich zu lösen, zum grössten Theil in das Chlorhydrat über. Zur Reinigung wurde die zerdrückte Masse mit Wasser schwach erwärmt, vom Rückstand abfiltrirt und letzterer noch mehrmals in gleicher Weise behandelt, bis fast Alles in Lösung gegangen war. Durch Zusatz von sehr concentrirter Salzsäure zu dieser Lösung schied sich das Chlorhydrat in derben Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 169° zeigen. In Alkohol ist es leicht, in reinem Wasser sehr schwer löslich, geht aber auf Zusatz weniger Tropfen Salzsäure in Lösung.

Das Chlorid wurde in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, mit Eis gekühlt und dazu eine gleichfalls gekühlte Kaliumnitritlösung allmählich zugegeben. Sofort bildet sich ein weisser, dicker, käsig-flockiger, sehr lichtempfindlicher Niederschlag, welcher abgesogen und mit Wasser gewaschen wurde. Wird die Herstellung des Körpers ohne zu kühlen ausgeführt, so finden Nebenreactionen statt, welche die

¹⁾ Analoge Versuche mit anderen 4-Alkylsulfosemicarbaziden sowie mit dem nicht substituirten Sulfosemicarbazid (Schmp. 215—218°) sind im Gange.

sonst ziemlich gute Ausbeute verschlechtern. — Der Körper ist in Wasser nicht, in siedendem Alkohol mässig löslich und scheidet sich daraus in derben Nadeln ab, welche sich bei 142—145° C., je nach der Schnelligkeit des Erwärmens, sehr heftig zersetzen.

Selbst das reine Material ist lichtempfindlich; 3—4 Stunden dem Sonnenlicht ausgesetzt, war ein völlig weisses Präparat über die ganze Oberfläche stark gebräunt. — In Aether beim Erwärmen ziemlich leicht löslich.

In Soda ist der Körper in der Kälte oder bei geringem Erwärmen nicht löslich. In Natronlauge löst er sich bei schwachem Erwärmen; war die Temperatur nicht zu hoch gestiegen, so scheiden ihn Säuren aus der alkalischen Lösung unverändert ab.

Analyse: Ber. für $C_7H_6N_4S$.

Procente: C 47.19, H 3.37, N 31.46, S 17.98.

Gef. » » 47.40, » 3.79, » 30.99, » 18.04.

Fügt man zur warmen, alkoholischen Lösung ein wenig alkoholisches Ammoniak, so krystallisirt die Substanz unverändert aus. Setzt man aber eine alkoholische, ammoniakalische Silberlösung hinzu, so scheidet sich das Silbersalz des isomeren Mercaptans ab.

Analyse: Ber. für $C_7H_5N_4SAg$.

Procente: Ag 37.68.

Gef. » » 38.5.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl entsteht daraus nämlich das weiter unten näher beschriebene 4-Phenyl-tetrazol-3-methylthiol (Schmp. 84°), und beim Erhitzen des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoffwasser im Druckgefäss auf 60—70° wird das Mercaptan gebildet. Sowohl im wässrigen Filtrat waren reichliche Mengen desselben vorhanden, und ebenso liess sich dasselbe aus dem Rückstand mit Alkohol extrahiren.

4-Phenyl-tetrazol-3-thiol, $(C_6H_5)CN_4(SH)$.

Digerirt man das 4-Phenyl-3-sulfo-tetrazolin etwa eine halbe Stunde mit Natronlauge bei 50—60°, oder kocht mit Soda bis Lösung eingetreten ist, so fällt beim Uebersättigen mit Säuren das 4-Phenyl-3-thiol-tetrazol aus. Zur Herstellung desselben in grösserem Maassstabe wurde stets die Digestion mit Soda angewandt und so lange gekocht, bis fast völlige Lösung erreicht war. Der geringe, ungelöst bleibende Rückstand ist Diphenylsulfoharnstoff, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in den charakteristischen Blättchen vom Schmp. 150° erhalten wurde. Bei der Digestion macht sich nämlich Entwicklung von Senföl bemerkbar, neben welchem gleichzeitig, wie aus dem Geruch zu erkennen ist, Anilin auftritt. Beide vereinigen sich bei fortgesetztem Erhitzen zu Diphenylsulfoharnstoff. Beim Uebersättigen des kalten Filtrats tritt Entwicklung von Schwefel-

wasserstoff ein und es scheidet sich das neue Product ab, von welchem etwa 50 pCt. des Ausgangsmaterials gewonnen wurden.

Das 4-Phenyl-tetrazol-3-thiol ist in Ammoniak, Soda und Alkali schon in der Kälte leicht löslich; in siedendem Wasser ist es ziemlich leicht, in kochendem Alkohol und in kaltem Aether sehr leicht löslich. Aus Wasser, dem einige Tropfen Alkohol zugesetzt sind, krystallisirt es in feinen, sich verfilzenden Nadeln, die sich bei 147—150° zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_7H_6N_4S$.

Procente: C 47.19, H 3.37, N 31.46, S 17.78.

Gef. » » 47.20, » 3.72, » 31.15, » 17.78.

Durch Lösen in kalter Schwefelsäure oder durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird der Körper nicht verändert.

Silbersalz, $(C_6H_5)CN_4S Ag$.

Die alkoholische Lösung des Mercaptans wurde mit einer ammoniakalischen, alkoholischen Lösung von Silbernitrat versetzt. Dabei schied sich sofort ein weisser Niederschlag ab, der filtrirt und mit Alkohol gewaschen wurde.

Analyse: Ber. für $C_7H_5N_4S Ag$.

Procente: Ag 37.68.

Gef. » » 37.76.

4-Phenyl-tetrazol-3-methylthiol, $(C_6H_5)CN_4(SCH_3)$.

Das eben beschriebene Silbersalz wurde mit der berechneten Menge Jodmethyl und etwas Aether 3—4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt und das ätherische Filtrat langsam verdunstet, wobei sich würfelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 84° abschieden.

Andererseits wurden gleiche Moleküle des 4-Phenyl-3-thioltetrazols, von Natriumäthylat und von Jodmethyl in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde erwärmt. Der beim Eindampfen erhaltene Rückstand wurde mit Wasser behandelt und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des letzteren hinterblieben wieder dieselben würfelförmigen Krystalle, welche aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 84° herauskamen. Die auf diesen beiden verschiedenen Wegen erhaltenen Methyl-derivate sind also identisch.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_4S$.

Procente: C 50.00, H 4.17, N 29.16.

Gef. » » 50.39, » 4.27, » 29.15.

Durch concentrirte Salzsäure wird der Methyl-ester bei längerem Erhitzen auf 130—140° gespalten. Beim Oeffnen des Rohres machte sich starker Geruch nach Mercaptan bemerkbar, während sich im Reactionsproduct gleichzeitig Anilin nachweisen liess.

4-Phenyltetrazol-3-sulfonsaures Kalium, $(C_6H_5)CN_4 \cdot SO_3K$.

Das 4-Phenyl-tetrazol-3-thiol wurde in viel Wasser mittels der gerade hinreichenden Menge Potasche gelöst und allmählich, unter geringer Kühlung, 2 $\frac{1}{2}$ procentige Kaliumpermanganatlösung so lange hinzugegeben, bis eine Probe ein röthlich gefärbtes Filtrat lieferte. Als dann wurde das überschüssige Permanganat mit etwas Alkohol zerstört und filtrirt. Nach dem Eindampfen des Filtrats wurde der Rückstand mit siedendem Alkohol aufgenommen, nochmals eingedampft, der durch abermaliges Behandeln mit siedendem Alkohol erhaltene Auszug eingengt und der Krystallisation überlassen. Dabei schied sich das 4-Phenyltetrazol-3-sulfonsaure Kalium aus, welches aus Alkohol umkrystallisirt, bei 242° schmolz.

Analyse: Ber. für $C_7H_4N_5SO_3K$.

Procente: C 31.82, H 1.89, N 21.21, S 12.12, K 14.77.

Gef. » » 31.97, » 2.18, » 20.94, » 12.17, » 14.91.

4-Phenyl-tetrazol-3-ol, $(C_6H_5)CN_4(OH)$.

Der nach der obigen Beschreibung bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltene Alkohol-Auszug enthält, besonders wenn die mit Permanganat übersättigte Lösung einige Zeit stehen bleibt, ein zweites Kaliumsalz, das aber in Alkohol so leicht löslich ist, dass es erst beim völligen Eindampfen des von den Krystallen des 4-Phenyltetrazol-3-sulfonsauren Kalium abgesaugten Filtrats in festem Zustande erhalten wurde. Umkrystallisirt wurde dies Kaliumsalz aus Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. für $C_7H_5N_4OK$.

Procente: K 19.50.

Gef. » » 19.2.

Das 4-Phenyl-3-ol-tetrazol wurde durch Fällen der wässrigen Lösung jenes Kalisalzes mittels Mineralsäuren erhalten. Aus sehr verdünntem Alkohol schied es sich in feinen, verfilzten Nadeln ab, deren Schmelzpunkt zu 185—186° gefunden wurde.

Analyse: Ber. für $C_7H_5N_4O$.

Procente: C 51.85, H 3.70, N 34.56.

Gef. » » 51.51, » 4.05, » 34.15.

Derselbe Körper wurde erhalten, als das Kaliumsalz der Sulfosäure mit rauchender Salzsäure auf 100° erhitzt wurde. Das Rohr enthielt derbe Säulen, welche, aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt, Nadeln bildeten, die diesmal aber nicht verfilzt erschienen. Der Schmelzpunkt lag bei 188°.

Analyse: Ber. für $C_7H_5N_4O$.

Procente: N 34.56.

Gef. » » 34.33.

Die geringen Unterschiede zwischen diesem Product und dem bei der Oxydation des Mercaptans direct erhaltenen Präparat dürften von

einer grösseren Unreinheit des letzteren herrühren. Der Körper löst sich in verdünnter Soda leicht auf. In Alkohol ist er leicht, in kochendem Wasser ziemlich schwer löslich.

Disulfid, $(C_6H_5)CN_4S \cdot S \cdot CN_4(C_6H_5)$.

Kocht man 4-Phenyl-tetrazol-3-thiol mit verdünnter Salpetersäure, so tritt eine heftige Reaction ein und es scheidet sich ein sehr bald erstarrendes Oel ab. Dasselbe Product lässt sich aus dem Mercaptan auch durch Einwirkung von salpetriger Säure, oder durch Erhitzen mit Eisenchlorid oder Wasserstoffsperoxyd gewinnen. Die Verbindung ist in heissem Alkohol nicht allzu leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in flachen, oft rhombischen Individuen aus, welche in Wasser unlöslich sind und sich bei 145—148° zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_8S_2$.

Procente: C 47.45, H 2.82, N 31.63, S 18.06.

Gef. » 47.53, » 2.94, » 31.33, » 17.90.

Das Disulfid ist in Ammoniak, Soda und Alkali in der Kälte unlöslich, geht aber beim Erwärmen mit diesen Agentien leicht in Lösung. Dabei tritt jedoch Reduction zum Mercaptan ein, welches beim Ansäuern ausfällt. Ob der zu jener, anscheinend sehr glatten Reaction erforderliche Wasserstoff durch Zerfall eines Theiles des Disulfids geliefert wird, haben wir nicht untersucht. Die Reduction des Disulfids zum Mercaptan tritt auch ein, wenn man zur warmen, alkoholischen Lösung des ersteren ammoniakalische Silberlösung hinzufügt. Das so erhaltene Silbersalz lieferte nämlich bei der Einwirkung von Jodmethyl wieder bei 84° schmelzendes 4-Phenyl-3-methylthiol-tetrazol.

19. C. Haeusermann und Ed. Martz: Berichtigung.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Die Thatsache, dass die von V. Meyer¹⁾ resp. von V. Meyer und Soudborough²⁾ erkannten Gesetzmässigkeiten bei der Bildung aromatischer Säuren bis jetzt so gut wie keine Ausnahme aufweisen, hat uns veranlasst, das von uns s. Z. beschriebene Product der Einwirkung von Alkohol und Salzsäure auf die Dinitroterephthalsäure³⁾ $COOH: NO_2: COOH: NO_2 = 1:3:4:5$ von Neuem darzustellen und zu untersuchen. Hierbei hat sich gezeigt, dass unsere frühere Angabe bezüglich der Zusammensetzung dieses Productes unrichtig ist, indem unter den beschriebenen Bedingungen nicht, wie wir mitgetheilt hatten, der Diäthyl-, sondern der Monoäthylester entsteht.

¹⁾ Diese Berichte 27, 510.

²⁾ Diese Berichte 27, 1580. 3146.

³⁾ Diese Berichte 26, 2983.