

neu angesetzt, von einander vollständig unabhängiger Versuche noch die Sicherheit erhöht, so möchte ich es dahingestellt sein lassen, ob man hierin einen Mangel der Methode erblicken soll.

Zum Schluss ergreife ich freudig die Gelegenheit, um Hrn. Prof. E. Blasius meines ebenso aufrichtigsten, wie wärmsten Dankes für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Unterstützung durch werthvolle Rathschläge bei ihrer Ausführung zu versichern.

Hrn. cand. phil. Fritz Weigert bin ich gleichfalls für die Unterstützung durch Anfertigung von Zeichnungen zu Dank verpflichtet.

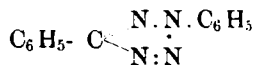
Berlin, im Februar 1898.

87. Edgar Wedekind:

I. Ueber die Bildungsweisen des *p*-1-Nitrodiphenyltetrazols.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 23. Febr.: mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Vor etwa 1½ Jahren wurde gelegentlich der Synthese des Diphenyltetrazols¹⁾ mitgetheilt, dass es zur Aufklärung der Isomerieverhältnisse der Tetrazolderivate wünschenswerth sei, eine Anzahl phenylirter Abkömmlinge dieses Stickstoff-Kohlenwasserstoffs darzustellen, und zwar möglichst nach verschiedenen Methoden; es sollte dadurch einerseits festgestellt werden, ob dieselben mit bereits bekannten Derivaten isomer oder identisch sind, andererseits, ob schon bei der Darstellung Isomere auftreten oder nicht. Gleichzeitig wurde beabsichtigt, durch Elimination eines Benzolkernes im Diphenyltetrazol zu einem Phenyltetrazol zu gelangen, um zu untersuchen, ob dieses mit dem Bladin'schen labilen Körper identisch oder metamer ist. Nach den beim Abbau der Diphenyl- und Triphenyl-Tetrazoliumbasen gemachten Erfahrungen, die zum freien Tetrazol und Diphenyltetrazol führten, war es hierzu erforderlich, den mit Kohlenstoff²⁾ verbundenen Benzolkern



in einen labilen, der Oxydation zugänglichen Zustand zu bringen; zu

¹⁾ E. Wedekind, diese Berichte **29**, 1848.

²⁾ Durch Verbrennung des *N*-Phenylrestes würde man zum *C*-Phenyltetrazol gelangen, das identisch ist mit der Lossen'schen Benzenyltetrazolsäure (Ann. d. Chem. **263**, 78): $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{NH} \\ \text{N}:\text{N} \end{array}$. Schmp. 212–213°.

diesem Zweck sind, wie bereits früher¹⁾ hervorgehoben, die Benzol-substituenten OH, SO₃H und NH₂ besonders befähigt.

Um ein derartig substituirtes Diphenyltetrazol zu gewinnen, konnten beide zur Muttersubstanz führende Wege eingeschlagen werden, nämlich der Abbau der Tetrazoliumverbindungen und die Oxydation der Guanazykörper²⁾. Da zahlreiche Versuche, die Gruppen OH und SO₃H einzuführen, negativ ausfielen, blieb nur noch der Substituent NH₂ übrig, der aber nur indirect aus der Nitrogruppe erhältlich ist. Es gelang nach beiden Methoden, das gewünschte Nitrodiphenyltetrazol darzustellen, und zwar nach der zweiten in solchen Ausbeuten, das es zu den Abbauzwecken verwerthet werden konnte; beide Präparate waren identisch, Auftreten von isomeren Nebenproducten konnte nicht nachgewiesen werden.

Nach der ersten Methode entsteht der genannte Nitrokörper aus einem Triphenyltetrazoliumsalz, welches im Benzolkern³⁾ I eine Nitrogruppe in der *p*-Stellung, und im Benzolkern III eine labilmachende Hydroxylgruppe enthält. Ein solches *p*-I-Nitro-*p*-III-Oxytriphenyltetrazoliumhydroxyd. $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} : \text{N} \cdot (\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \end{array}$, verliert bei

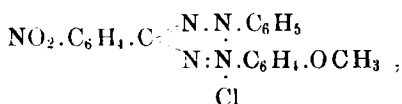
der Oxydation den Phenylrest III und liefert *p*-I-Nitrophenyltetrazol, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} : \text{N} \end{array}$; * durch alkalische Reduction entsteht

aus demselben Ausgangsmaterial ein Formazybenzol, welches gleichzeitig eine Nitro- und eine Hydroxyl-Gruppe enthält:



das *p*-I-Nitro-*p*-III-Oxyformazybenzol.

Das Nitrooxytriphenyltetrazoliumhydroxyd seinerseits wurde gewonnen durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure unter Druck aus dem *p*-I-Nitro-*p*-III-Methoxytriphenyltetrazoliumchlorid.



unter Chlormethylabspaltung.

¹⁾ Diese Berichte 30, 445.

²⁾ E. Wedekind, diese Berichte 30, 446.

³⁾ Analog der Bezeichnungsweise bei den Guanazyverbindungen nenne ich in dem System, Ph I-C $\begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{Ph II} \\ \text{N} : \text{N} \cdot \text{Ph III} \end{array}$ den aus dem Benzaldehyd stammenden Benzolkern I, den mit dem Phenylhydrazin eingeführten Kern II, und den endlich mit der Diazoverbindung hereingebrachten Kern III; demgemäss ist die Benennung der Tetrazolderivate.

p-Nitrobenzaldehyd und Auflösen in 2 L. Alkohol bei 50–60°. 2. eine alkoholische Diazolösung aus 24.6 g *p*-Anisidin, 53 g concentrirter Salzsäure, 180 g Alkohol und 41.1 g Nitritlösung (1:2), und 3. 360 g alkoholischer Kalilauge (1:5).

Lösung 3 wird in eine Kältemischung gestellt, zu dieser lässt man Lösung 1, die wegen der Schwerlöslichkeit des Hydrazons eine Temperatur von 40–50° besitzen muss, und gleichzeitig Lösung 2 in gleichmässigem Tempo zufließen unter Mitwirkung einer Turbine.

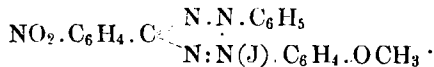
Man erzielt so, unter Vermeidung allzugrosser Alkoholmengen, die gewünschte Reactionstemperatur von etwa 30°.

Nach dreistündigem Stehen wird angesäuert, abgesaugt, gewaschen und ein weiterer Antheil durch Abdestilliren des Alkohols im Filtrat gewonnen. Ausbeute 65 g Rohproduct. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform und Alkohol erhält man glänzende braune Nadeln vom Schmp. 199°.

$C_{20}H_{17}N_5O_3$. Ber. N 18.66. Gef. N 18.79.

Lösung in organischen Solventien, wie Chloroform und Aceton tiefroth, in concentrirter Schwefelsäure tiefgrün¹⁾ und in alkoholischer Salzsäure marineblau; concentrirte Salpetersäure löst unter momentaner Entfärbung; unlöslich in Alkohol und Ligroin; eine warme Eisessiglösung wird durch Zinkstaub sofort entfärbt.

p-I-Nitro-*p*-III-Methoxytriphenyltetrazoliumjodid.



6 g des eben beschriebenen, reinen Körpers werden in 70 g Chloroform gelöst, mit der nöthigen Menge alkoholischer Salzsäure (26-procentig) versetzt und bis zur Entfärbung mit salpetriger Säure behandelt. Dann wird in heisses Wasser gegossen, das Chloroform verdampft, mit Thierkohle gekocht, und nach dem Filtriren zur Trockne verdampft. Der spröde Rückstand, das Chlorid darstellend, konnte nicht krystallisirt erhalten werden, seine wässrige Lösung lieferte aber mit Jodkalium gefällt ein schönes eigelbes Jodid, das aus viel heissem Wasser krystallisirte und zur Analyse im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde:

$C_{20}H_{16}N_5O_3J$. Ber. N 13.97. Gef. N 1.43.

Sinterungspunkt 139–140°, Schmp. 166–168°. In der Kälte in den meisten Solventien schwerlöslich.

Zur Weiterverarbeitung genügt das rohe, glasartige Chlorid, von dem man annähernd dieselbe Menge erhält, wie Formazylverbindung angewandt wurde.

¹⁾ Reine Nitroformazylkörper geben sonst rothe Färbungen. Oxydivate blaue und grüne Färbungen.

Zur Darstellung des

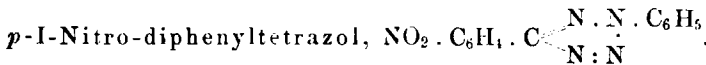
p-I-Nitro-*p*-III-Oxytriphenyltetrazoliumchlorids,



wurden je 4 g Oxydationsproduct mit 40—50 g rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre 2 Stunden auf 140—150° erhitzt; zu diesem Zweck genügt ein Oelbad. Nach dem Erkalten ist der Rohrinhalt zum grössten Theil krystallinisch erstarrt. Beim Oeffnen entweicht Chlormethyl. Man spült mit dem doppelten Volumen Wasser aus, zerreibt das am Boden befindliche Harz in einer Achatschale, und krystallisirt nach gründlichem Waschen alles aus heissem Wasser mehrmals um. Die Ausbeute ist wechselnd, aber befriedigend. Die Substanz wird bei 100° getrocknet und bildet hellgelbe Nadelchen.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{O}_3\text{Cl}$. Ber. N 17.69. Gef. N 17.32.

Beginnendes Sintern ungefähr bei 170°; bei 208—209° wird der Körper schwarz und dickflüssig, bei 233° schäumt er vollkommen auf. Die Verbindung verhält sich wie ein nitriertes Phenol und ähnlich dem früher eingehend beschriebenen *p*-Monooxytriphenyltetrazoliumchlorid¹⁾; in verdünnter wässriger Lösung entstehen mit Platinchlorid und Goldchlorid charakteristische Niederschläge, Bromwasser ruft selbst in starker Verdünnung Fällung eines intensiv gelb gefärbten Polybromids hervor; Alkalien, Alkalicarbonate und Ammoniak lösen mit rothgelber Farbe, die beim Ansäuern unter langsamer Ausfällung der Substanz verschwindet. Bei der Neigung zur Dissociation muss man beim Lösen in Wasser und Alkohol etwas Salzsäure zugeben; in organischen Solventien kalt ziemlich schwer löslich.



I. Methode.

3 g des oben beschriebenen Chlorids werden in 1½ L heissem Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt und heiss vom gebildeten Chlorsilber abfiltrirt. Nachdem noch, um eventuell sich ausscheidendes Nitrat wieder in Lösung zu bringen, mit etwa 1 L warmen Wassers verdünnt ist, werden noch einige Cubikcentimeter concentrirter Salpetersäure zugegeben und bei 60° mit einer Lösung von 7 g Permanganat unter Zuhülfenahme einer Turbine oxydirt. Man lässt über Nacht stehen, und falls die Lösung dauernd roth gefärbt ist, wird mit Alkohol entfärbt, heiss vom Braunstein decantirt und derselbe mehrmals mit siedendem Wasser ausgewaschen. Nach dem Einengen auf ein kleines Volumen wird ausge-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1852.

äthert, getrocknet und verdunstet. Es hinterbleibt eine gelblich-weiße Masse, die zur Analyse mehrmals aus siedendem Aceton umkrystallisiert wird; so gereinigt, bildet der Körper ein weißes, krystallinisches Pulver vom constanten Schmelzpunkt 199—200°.

$C_{13}H_9N_5O_2$. Ber. N 26.21. Gef. N 26.39.

Die Ausbeute bleibt hinter der theoretischen zurück.

II. Methode.

3 g fein zerriebenes *p*-Nitroguanazylbenzol werden in einem Erlenmeyer-Kölbchen, in welchem sich ein Thermometer befindet, mit 55 g concentrirter Salpetersäure übergossen und vorsichtig auf 30—40° erwärmt, wobei die anfangs dunkel gefärbte Masse bald eine ziegelrothe Farbe annimmt; um eine plötzliche Reaction zu verhindern, ist ein Kühlgefäß zur Hand. Die Temperatur steigt unter deutlicher Gasentwicklung freiwillig; nachdem sich gegen 50° die Haupteinwirkung bemerkbar gemacht hat, erhitzt man schliesslich noch langsam bis 70°. Die Reaction ist beendet, wenn keine rothen Flöckchen mehr sichtbar sind, dann wird abgekühlt, mit der 4—5-fachen Menge Wasser versetzt und der gebildete Niederschlag gründlich ausgewaschen. Durch Lösen in Aceton, Füllen mit Wasser und Aufkochen wird der Körper rein und krystallinisch erhalten, jedoch haftet ihm immer ein Stich in's Gelbliche an. Der Schmelzpunkt ist ebenfalls 199—200°.

$C_{13}H_9N_5O_2$. Ber. N 26.21. Gef. N 25.81.

Das Nitrodiphenyltetrazol besitzt keine charakteristischen Reactionen, es unterscheidet sich von seiner Muttersubstanz besonders durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol und durch geringere Neigung zum Krystallisiren. Löslich in Aceton, Eisessig, Chloroform und Benzol, bedeutend weniger in Aether, Alkohol und Ligroin. Sehr beständig; schwer löslich in concentrirter Salpetersäure, mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirbar zur entsprechenden Aminobase.

p-I-Nitro-*p*-III-Oxyformazylbenzol¹⁾,



6 g Nitrooxytriphenyltetrazoliumchlorid werden mit etwa 300 ccm warmen Wassers übergossen, mittels verdünntem Ammoniak in Lösung gebracht und bei ca. 60° so lange langsam mit gelbem Schwefelammonium versetzt, bis die dunkelroth gefärbte Flüssigkeit deutlich darnach riecht. Nach einiger Zeit wird angesäuert, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und bei 100° getrocknet. Man erhält etwa 6 g

¹⁾ Auch in diesem Falle (vergl. diese Berichte 29, 1855 und 28, 1694) konnte die Oxyverbindung nicht durch directe Einwirkung von Diazophenol auf Nitrobenzaldehydrazon erhalten werden.

Rohproduct. Die Reinigung erfolgt durch Extraction mit siedendem Alkohol und Fällen des Extractes mit Wasser. Der getrocknete Niederschlag wird nunmehr in viel siedendem Chloroform gelöst und nach dem Abkühlen fractionirt mit niedrig siedendem Ligroin gefällt.

Feine braunrothe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 194°.

$C_{19}H_{15}N_5O_3$. Ber. N 19.39. Gef. N 19.03.

Lösung in concentrirter Schwefelsäure dunkelgrün, in concentrirter Salpetersäure farblos; in heissen, verdünnten Alkalien, in warmem Alkohol sowie in den übrigen Solventien mit Ausnahme von Ligroin ziemlich leicht löslich.

Einwirkung von Salpetersäure auf *p*-Nitrobenzalamidoguanidin.

Behandelt man in der beim Nitrodiphenyltetrazol angegebenen Weise (II. Methode) Nitrobenzalamidoguanidin vorsichtig mit concentrirter Salpetersäure, indem man für etwas niedrigere Temperatur sorgt, so verschwindet sofort die rothe Farbe und nach dem Ausfällen mit Wasser erhält man ein gelbes, wohl charakterisirtes Product. Dasselbe wird durch mehrmalige Krystallisation aus heissem Wasser in gelben Nadelchen vom Schmp. 248—249° erhalten.

Analyse: Berechnet für Dinitrobenzalamidoguanidin.

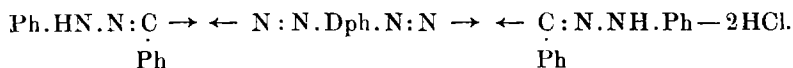
$C_8N_6H_3O_4$. Ber. N 30.17. Gef. N 30.97.

88. Edgar Wedekind: Ueber den halbseitigen Ersatz einer Diazogruppe im Diphenyltetrazochlorid durch Wasserstoff.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von
Hrn. W. Markwald.)

Gelegentlich einer an anderer Stelle¹⁾ veröffentlichten Mittheilung über die durch Einwirkung von Diphenyltetrazochlorid auf Acetessigester erhaltenen Cycloformazyilverbindungen wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass das Tetrazochlorid auf Körper mit einem reactionsfähigen Wasserstoffatom am Kohlenstoff, wie Benzalphenylhydrazon, unter zweimaliger Verkettung einwirke:



(In diesem Schema ist Dph = $.C_6H_4.C_6H_4$ und Ph = C_6H_5 .)

¹⁾ E. Wedekind, Ann. d. Chem. 295. 331.