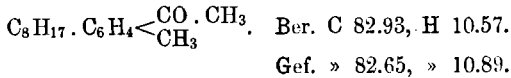


bis auch wirklich keine Salzsäure mehr entweicht. Die entstandene dunkelrothbraune Flüssigkeit muss zuerst im Vacuum destillirt werden, ehe man die Fractionirung bei gewöhnlichem Druck vornehmen kann. Es geht dabei das Keton als schwach gelbe Flüssigkeit über, deren Siedepunkt nicht genau festgestellt werden konnte, weil nicht genügend Material vorhanden war.



161. Edgar Wedekind: Ueber den Abbau des Diphenyltetrazols zum Bladin'schen *N*-Phenyltetrazol.

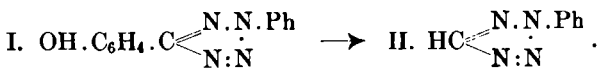
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 23. April.)

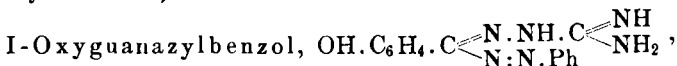
Der bereits früher<sup>1)</sup> in Aussicht genommene Abbau des stabilen Diphenyltetrazols zu einem Phenyltetrazol, das entweder ein neues, der stabilen Reihe angehöriges Derivat oder aber mit dem Bladin'schen labilen Körper identisch sein konnte, gelangt durch Elimination des mit Kohlenstoff verbundenen Benzolkerns.

Unter den für die Labilisirung<sup>2)</sup> des letzteren geeigneten Substituenten wurde zunächst die Hydroxylgruppe gewählt, da sie — wenigstens in die Ausgangsmaterialien — direct einführbar ist.

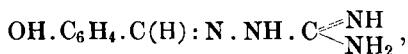
Das Abbauproblem sollte demnach auf Grund folgenden Schemas gelöst werden.



Das hierzu erforderliche Oxydiphenyltetrazol (I) sollte nach der Guanazol-Methode<sup>3)</sup> aus einem



gewonnen werden, das seinerseits durch Kuppelung mit Diazoniumchlorid aus Oxybenzalamidoguanidin,



erhältlich schien.

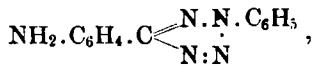
<sup>1)</sup> E. Wedekind, diese Berichte **29**, 1848 und **31**, 473.

<sup>2)</sup> Einen der Oxydation zugänglichen Zustand bewirken  $\text{SO}_3\text{H}$ , OH und  $\text{NH}_2$  (diese Berichte **31**, 474).

<sup>3)</sup> Diese Berichte **30**, 450.

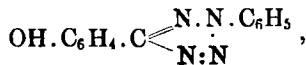
Die in dieser Richtung angestellten Versuche waren aber ergebnislos, da der zuletzt genannte Körper und das aus ihm durch Verkettung mit Diazoniumchlorid gewonnene Product nicht die erwartete Zusammensetzung zeigten. Trotzdem es später gelang, das *o*-Oxybenzalamidoguanidin in Gestalt seines Acetats<sup>1)</sup> zu isoliren und mit Diazoniumsalzen in Reaction zu bringen, so zeigten doch diese Körper beim Weiterverarbeiten, namentlich bei der Behandlung mit conc. Salpetersäure<sup>2)</sup>, so anormale Erscheinungen, dass zur Erreichung des angedeuteten Zweckes auf den Substituenten NH<sub>2</sub> zurückgegriffen werden musste.

Dieser ist nun indirect mit Hilfe des kürzlich eingehend beschriebenen *p*-I-Nitrodiphenyltetrazols<sup>3)</sup> leicht einföhrbar; letzteres geht durch saure Reductionsmittel in *p*-I-Aminodiphenyltetrazol,



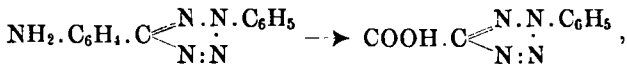
über, eine schön krystallisirende Base, deren Salze sich sämmtlich durch eine auffallende Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnen.

Gleichwohl lässt sich das Chlorhydrat in normaler Weise diazotiren, wie aus den vorgenommenen Kuppelungen mit Naphtylamin und *B*-Salz hervorgeht. Kocht man die Diazolösung, so erfolgt Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl unter Bildung von *p*-I-Oxydiphenyltetrazol,



eine Substanz, die sich wie ein complicirtes Phenol verhält.

Trotz der Schwerlöslichkeit des Nitrats der Aminobase lässt sich dasselbe in warmer salpetersaurer Suspension durch Permanganat oxydiren, ohne dass Zerstörung des offenbar sehr stabilen Ring-skelettes einträte; unter Verlust des amidirten Benzolkerns, der bis zur Carboxylgruppe verbrannt wird:



bildet sich eine Phenyltetrazolcarbonsäure, die in allen ihren Eigenschaften mit der Bladin'schen<sup>4)</sup> Säure — erhalten durch Verseifung des Phenylcyanetetrazols — identisch befunden wurde. Durch Er-

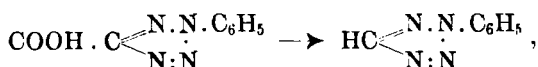
<sup>1)</sup> Inzwischen wurde auch die freie Base gewonnen und auf Oxyguanazylobenzol weiter verarbeitet, das in einer besonderen Abhandlung beschrieben werden soll.

<sup>2)</sup> Es bildet sich hierbei eine sehr explosive Substanz, deren Zusammensetzung sich nicht ermitteln liess.

<sup>3)</sup> E. Wedekind, diese Berichte 31, 473 ff.

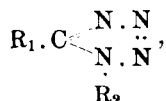
<sup>4)</sup> Bladin, diese Berichte 18, 2908.

hitzen über ihren Schmelzpunkt ging sie, den Angaben dieses Forschers entsprechend, unter Kohlensäureabspaltung:



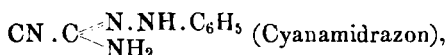
in das ebenfalls von Bladin beschriebene *N*-Phenyltetrazol über, welches ein nicht destillirbares, in der Hitze zur Zersetzung neigendes Oel darstellt.

Aus dem geschilderten Abbau ergibt sich, dass die früher gehegte Erwartung, dass dem stabilen Diphenyltetrazol ein ebenfalls stabiles Phenyltetrazol entspricht, und dass somit zwei isomere Reihen von Tetrazolderivaten existiren, nicht zutreffend ist, denn auch aus dem sehr beständigen Diphenyltetrazol entsteht der labile Bladin'sche Körper. Für die Constitution des letzteren ist insofern ein neuer Beweis erbracht, als aus seiner Bildungsweise erhellt, dass die Tetrazolderivate nicht der ursprünglichen Bladin'schen Auffassung<sup>1)</sup>:



sondern den von Andreocci<sup>2)</sup> auf Grund seiner Formel des Dicyanphenylhydrazins und den von Widman<sup>3)</sup> gelieferten Beweismitteln entsprechen, nämlich dem Schema:  $\text{R}_1 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{R}_2 \\ \searrow \text{N} : \text{N} \end{array}$ .

Auch das von Bamberger<sup>4)</sup> und de Gruyter seiner Constitution nach aufgeklärte Dicyanphenylhydrazin,



lässt nur Tetrazolabkömmlinge der zuletzt genannten Art zu.

Es erübrigt jetzt nur noch, den Zusammenhang der Lossen'schen Benzenyltetrazotsäure vom Schmp. 212—213° (*C* Phenyltetrazol) mit den bisher beschriebenen Derivaten des Tetrazols zu erweisen, eine Aufgabe, die bereits im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen ist.

Im Folgenden seien die zum Abbau des Diphenyltetrazols führenden Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. S. Michelsohn anstellte, kurz beschrieben:

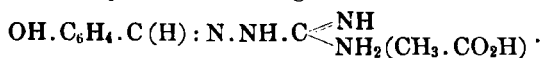
<sup>1)</sup> Bladin, Ueber Triazol und Tetrazolverbindungen, Upsala 1893.

<sup>2)</sup> Regia Universita degli Studi di Roma. Ricerchi eseguiti nell' Anno Scolastico 1890—91, § 469.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2617.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 2385.

*o*-Oxybenzalamidoguanidinacetat,



11.2 g Amidoguanidinnitrat werden in möglichst wenig Wasser gelöst, sodass gerade in der Kälte nichts ausfällt. Hierzu giebt man unter beständigem Schütteln 10 g Salicylaldehyd; sobald eine deutliche Emulsion eingetreten ist, ausserdem noch soviel concentrirte Kalilauge, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Wenn die entstandene Lösung nicht mehr nach Salicylaldehyd riecht, wird mit concentrirter Essigsäure angesäuert und unter Kühlung an den Gefässwandungen gekratzt. Das langsam ausfallende, krystallinische Pulver wird nach dem Trocknen in warmem Benzol suspendirt und durch allmähliche Zugabe von heissem Alkohol in Lösung gebracht. Nach 24 Stunden haben sich glänzende, in der Regel farblose Krystalle gebildet, die nach wiederholtem Umkrystallisiren den constanten Schmp. 191—192° zeigten. Ein unreiner Antheil kann durch Fällen der Mutterlauge mit Ligroïn erhalten werden. Robausbeute 80—90 pCt., Reinausbeute 65—75 pCt. der berechneten.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$ . Ber. C 50.4, H 5.8, N 23.5.

Gef. » 50.9, » 5.9, » 23.8.

Die Substanz verhält sich wie ein Salz, löst sich leicht in warmem Wasser und Alkohol, ist hingegen schwerlöslich in Benzol, Aceton, Chloroform und Ligroïn. Beim Uebersättigen mit Kalilauge und Einleiten von Kohlensäure entsteht ein weisser Niederschlag, der jedenfalls die freie Base darstellt.

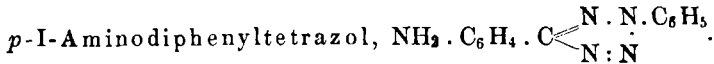
Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine Grünfärbung. Mit Schwefelsäure und Alkohol erhitzt tritt Geruch von Essigester auf. Trotz der salzartigen Eigenschaften reagirt der Körper mit Diazoniumchloriden; werden 8 g in concentrirter wässriger Lösung mit einer aus der berechneten Menge Anilin bereiteten Diazolösung zusammengebracht, so bildet sich sofort ein rother, gallertartiger Niederschlag, der, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bei 176—177° schmilzt. Die ausgeführten Analysen ergaben einen geringeren Stickstoffgehalt, als sich für Oxyguanazybenzol berechnet.

Behandelt man das so gewonnene Product in der früher<sup>1)</sup> für Guanazyverbindungen angegebenen Weise mit concentrirter Salpetersäure bei einer Temperatur von 85°, so tritt starke Entwicklung von nitrosen Dämpfen ein: der ätherische Extract der mit Wasser versetzten Flüssigkeit hinterlässt rothe Krystalle.

Versetzt man aber die auf dem Wasserbade concentrirte Lösung mit Kalilauge, so fallen beim Abkühlen schöne goldgelbe Krystalle heraus, die, aus wenig heissem Wasser gereinigt, in zolllangen, gelb-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 450.

braunen Spiessen anschiessen. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da die geringsten Mengen im Schmelzröhrchen beim Erhitzen mit lautem Knall explodiren. Dies complicirte, nicht analysirbare Nitroderivat wird durch Schlag nicht zur Explosion gebracht.



3 g fein zerriebenes Nitrodiphenyltetrazol werden in kleinen Portionen in eine Auflösung von 6.5 g Zinnchlorür in 8 g concentrirter Salzsäure eingetragen. Man lässt etwa 48 Stunden stehen, giebt nach Bedarf noch etwas Zinnchlorür und Salzsäure hinzu und erwärmt das langsam sich hell färbende Gemenge noch einige Stunden. Man verdünnt darauf etwas mit Wasser, giebt Alkali im Ueberschuss hinzu, und schüttelt mehrere Male mit Chloroform aus. Der Extract wird über Natriumsulfat getrocknet und verdampft; der Rückstand wird in siedendem Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

$\text{C}_{13}\text{N}_5\text{H}_{11}$ . Ber. N 29.53. Gef. N 29.42.

Farblose Prismen aus Aether oder aus verdünntem Aceton vom Schmp. 156°. Die Ausbeute beträgt 70—75 pCt. der theoretischen.

Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, warmem Benzol und warmem Aether, schwerlöslich in Ligroïn und Eisessig, unlöslich in Wasser.

#### Salze des Aminodiphenyltetrazols.

Das salzsaure Salz wird durch Erwärmen der Base mit überschüssiger concentrirter Salzsäure dargestellt: nach dem Erkalten bilden sich schöne, farblose, lange Nadeln, die in Wasser so gut wie unlöslich sind.

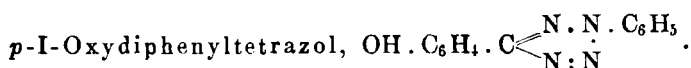
Das Nitrat, durch Behandeln der Base mit der berechneten Menge Salpetersäure hergestellt, bildet kleine, farblose Krystalle, die wenig löslich sind in Wasser.

Das Acetat krystallisirt aus der Lösung der Base in Eisessig in schönen, sternförmig gruppirten Nadeln.

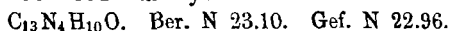
Das Sulfat, durch Lösen der Base in concentrirter Schwefelsäure gewonnen, kann aus sehr viel siedendem Wasser umkrystallisirt werden. Schwach grau gefärbte Prismen vom Schmp. 224—225°.

$\text{C}_{13}\text{N}_5\text{H}_{13}\text{SO}_4$ . Ber. N 20.89. Gef. N 21.03.

Zur Darstellung der Diazoverbindung wird das Sulfat oder Chlorhydrat in einer verdünnten Mineralsäure suspendirt und in der Kälte mit Natriumnitrit bis zur Jodstärkereaction behandelt: mit salzsaurem  $\beta$ -Naphthylamin gekuppelt, entsteht ein orangerother Azokörper, mit  $\beta$ -Naphthylamindisulfosäure eine intensiv roth gefärbte Lösung.

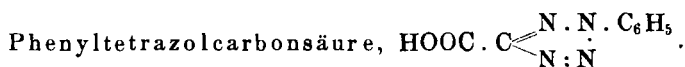


1.1 g Aminodiphenyltetrazol wird mit 1.4 g concentrirter Salzsäure und der 3—4-fachen Menge Wasser übergossen und bei 0° mit 1 g Natriumnitritlösung (1:2) diazotirt, bis eine Probe mit Natriumacetat keine Fällung mehr giebt. Vom Ungelösten — im Wesentlichen Chlorhydrat der angewandten Base — wird abfiltrirt und das Filtrat so lange gekocht, bis der bald entstehende gelbliche Niederschlag sich nicht mehr vermehrt. Derselbe wird nach gründlichem Auswaschen aus sehr viel siedendem Wasser bis zum constanten Schmelzpunkt 190—191° umkrystallisirt.



Glänzende, farblose Nadeln aus Aether, die sich in Alkalien und in warmem Ammoniak leicht lösen und mit Säuren wieder ausfallen. Löslich in Benzol, Alkohol, warmem Aether, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwerlöslich in kaltem Wasser, in concentrirter Salpetersäure und in Ligroin. In einer wässrigen Lösung des Natriumoxydiphenyltetrazols entsteht mit Bromwasser ein gelblich-weisser Niederschlag, der sich auf Zugabe von Alkali nicht mehr löst.

Kocht man das Diazoniumchlorid der Aminobase in alkoholischer Lösung, so scheint Diphenyltetrazol gebildet zu werden, es konnte dies jedoch wegen Mangel an Substanz nicht mit Sicherheit festgestellt werden.



2.6 g Aminodiphenyltetrazol werden mit 3—4 g concentrirter Salpetersäure, die vorher mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt sind, bis zur möglichst vollständigen Lösung gekocht, indem man noch allmählich die 5—6-fache Wassermenge der ursprünglichen verdünnten Säure hinzugiebt. Man giesst hierauf schnell in ein geräumiges Gefäß, wobei kein erheblicher Niederschlag sich bilden darf, und versetzt noch warm portionenweise mit einer Lösung von 12 g Permanganat in 200 ccm Wasser, wobei zweckmässig mit einer Turbine gerührt wird.

Ist bis zum nächsten Morgen die rothe Farbe stehen geblieben, so wird mit Alkohol entfärbt, einmal aufgekocht und der gebildete Braunstein durch Decantiren 10—15 Mal mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis eine Probe des letzten Filtrats mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr giebt. Die vereinigten Filtrate werden auf ein kleines Volumen concentrirt und abermals mit Permanganat geprüft; tritt keine Entfärbung ein, so wird Alkohol zugegeben und wieder wie oben verfahren. Entfärbt sich das Oxydationsmittel, so bleibt die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss desselben wiederum 12 Stunden

stehen. Im Filtrat vom Braunstein wird der Ueberschuss der Säure mit Ammoniak neutralisirt, aber nur so weit, dass die Lösung noch schwach sauer reagirt. Hierauf wird mit einer Lösung von Silbernitrat die gebildete Phenyltetrazolcarbonsäure als Silbersalz in weissen Flocken gefällt.

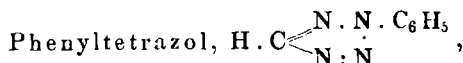
Das Silbersalz wird ausgewaschen und mit verdünnter Salzsäure bei Wasserbadtemperatur zersetzt und wiederholt mit wenig salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht: die concentrirten Auszüge lassen beim Erkalten farblose Krystalle der freien Säure ausfallen, die aus wenig Wasser bis zum constanten Schmelzpunkt  $137-138^{\circ}$  umkrystallisirt werden. Die Ausbeute beträgt 50–60 pCt. der berechneten.

$C_8H_6N_4O_2$ . Ber. C 50.5, H 3.2, N 29.47.

Gef. » 50.2, » 3.4, » 29.57.

Die Substanz wird zur Analyse im Exsiccator bis zur Gewichtconstanz getrocknet, wobei ein Molekül Krystallwasser entweicht. Auch die sonstigen Eigenschaften der Säure, ihre Beständigkeit gegen concentrirte Salzsäure, die gegen  $150^{\circ}$  beginnende Gasentwicklung, die Löslichkeit in Alkohol, die Schwerlöslichkeit in Aether, die Schmelzbarkeit in siedendem Wasser entsprechen den Angaben Bladin's<sup>1)</sup>, von welchem auch der Methyl- und Aethyl-Ester, das Kaliumsalz, das Kupfersalz und das explosible Silbersalz dargestellt sind.

Das freie



entsteht durch Erhitzen der Carbonsäure im Oelbade auf  $150-170^{\circ}$ . Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung wird das gebildete Oel mittels Aether von etwa unzersetzter Säure getrennt. Das Phenyltetrazol ist in Wasser schwerlöslich, mit Wasserdämpfen flüchtig und besitzt einen an Nitrobenzol erinnernden, aromatischen Geruch; bei Versuchen, es zu destilliren, tritt Verpuffung ein unter Entwicklung von eigenthümlich riechenden Dämpfen.

Basische Eigenschaften sind, wie schon Bladin hervorhob, ebenso wenig zu beobachten, wie saure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2908.