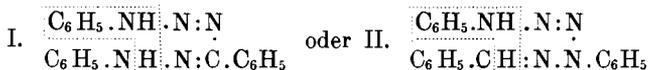




Unter Zugrundelegung von Schema II ist wiederum ein zweifacher Verlauf denkbar, je nachdem das am Kohlenstoff oder das am Stickstoff stehende Wasserstoffatom des Benzalphenylhydrazons die Addition an das Diazobenzolimid vermittelt. Das Zwischenprodukt konnte sein:



Austritt von Anilin würde, wie leicht ersichtlich, zu einem und demselben Diphenyltetrazol führen. Man konnte erwarten, für den Fall I durch Kondensation von Diazobenzolimid mit Benzaldiphenylhydrazon, für Fall II mit Benzophenonphenylhydrazon zu analogen Zwischenkörpern zu gelangen, doch trat in beiden Fällen keine Reaktion ein. Die Schließung des Fünfringes schafft also bei diesen Synthesen erst die chemische Energie, welche zur Öffnung des Stickstoffdreiringes erforderlich ist.

Es sei daran erinnert, daß in der Thieleschen Synthese des Aminotetrazols aus Carbamidimidazid<sup>1)</sup> schon ein Übergang von einem Derivat des Stickstoffwasserstoffs zur Tetrazolgruppe vorliegt; doch ist die Analogie der beiden Synthesen nicht so groß, als es auf den ersten Augenblick scheinen möchte, denn die Bildung des Aminotetrazols beruht auf einer Erweiterung des Azidringes zum Tetrazol-system. Bei unserer Synthese werden aber von den drei Stickstoffatomen des Phenylazids nur zwei zum Aufbau des Tetrazols verwendet.

#### Experimenteller Teil.

Diphenyl-tetrazol. 6 g Diazobenzolimid und 10 g Benzalphenylhydrazon werden mit einer Lösung von 1.2 g Natrium in 25 ccm absolutem Alkohol im Einschlußrohr 15 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Die Ausgangsmaterialien werden völlig aufgebraucht; das Diphenyltetrazol krystallisiert aus. Das filtrierte, mit etwas Alkohol gewaschene Produkt ist nahezu rein. Aus der Mutterlange wurden beim Verdünnen noch kleine Mengen erhalten. Gesamtausbeute 9 g = 75 % der Theorie. Zur Reinigung ist Krystallisation aus Methylalkohol geeignet. In der Mutterlauge findet sich eine reichliche Menge Anilin.

0.1931 g Sbst.: 0.4962 g CO<sub>2</sub>, 0.0796 g H<sub>2</sub>O. — 0.1454 g Sbst.: 32.9 ccm N (14°, 726 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 70.27, H 4.50, N 25.22.  
Gef. » 70.08, » 4.61, » 25.41.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **270**, I [1892]; Hantzsch und Vagt, ebenda **314**, 339 [1901].

Wir fanden an unserem Präparat den Schmelzpunkt bei 101.5—102° konstant, während Wedekind für das aus Oxytriphenyltetrazoliumhydroxyd<sup>1)</sup> wie auch aus Guanazylobenzol<sup>2)</sup> erhaltene Diphenyltetrazol den Schmp. 106—107° angegeben hatte. Der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Wedekind verdanken wir eine Probe seiner Substanz, welche uns eine sichere Identifizierung der beiden Präparate ermöglichte. Bei einer Nachprüfung fand auch Hr. Wedekind den niedrigeren Schmelzpunkt.

Brom-diphenyl-tetrazol. Äquivalente Mengen Diazobenzolimid und Benzal-*p*-bromphenylhydrazon wurden nach der oben beschriebenen Methode kondensiert. Bromdiphenyltetrazol bildet schwach gelbliche, prismatische Krystalle, die in Alkohol schwerer löslich sind als Diphenyltetrazol und bei 122° schmelzen. In der Mutterlauge konnte nur Anilin, kein Bromanilin nachgewiesen werden.

0.2415 g Sbst.: 0.4621 g CO<sub>2</sub>, 0.0689 g H<sub>2</sub>O. — 0.1929 g Sbst.: 33.6 ccm N (19°, 698 mm). — 0.3732 g Sbst.: 0.2340 g AgBr.

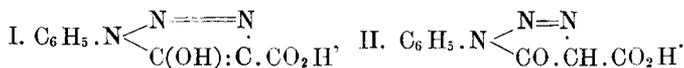
C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>Br. Ber. C 51.82, H 2.99, N 18.60, Br 26.59.

Gef. » 52.18, » 3.19, » 18.43, » 26.68.

### 326. Otto Dimroth: Verhätten von Diazoverbindungen gegen Keto-Enol-Desmotrope.

(Eingeg. am 2. Mai 1907; mitget. in der Sitzung v. Hrn. J. Meisenheimer.)

Aus Benzoldiazoniumchlorid und 1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol wurden vor einiger Zeit gleichzeitig zwei Isomere erhalten<sup>3)</sup>, von denen das eine ziegelrot gefärbte jedenfalls als Azoverbindung angesprochen werden muß, während die Natur des zweiten, farblosen Isomeren noch nicht erkannt ist. Man durfte event. hoffen, in dieser Frage Aufklärung zu erlangen, wenn man Benzoldiazoniumchlorid auf die beiden Desmotropen, Phenyloxytriazol einerseits, Phenyltriazolon andererseits reagieren ließ, oder statt dessen, da das Phenyltriazolon selbst nicht existenzfähig ist, auf die entsprechenden Carbonsäuren, 1-Phenyl-5-oxytriazolcarbonsäure (Formel I) und 1-Phenyl-5-triazoloncarbonsäure (Formel II), die gut charakterisiert und genügend stabil sind.



Es ergab sich, daß die Enolsäure glatt unter Abspaltung von Kohlendioxyd ausschließlich die rote Azoverbindung gibt, während die

<sup>1)</sup> Diese Berichte **29**, 1846 [1896].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **30**, 449 [1897].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **335**, 86 [1904].