

$C_{18}H_{15}ON$ . Ber. C 82.7, H 5.7.

Gef. » 82.4, » 5.4.

Piperonylen-*p*-methoxy-acetophenon,  $CH_2O_2:C_6H_5.CH$   
 $:CH.CO.C_6H_4.OCH_3$ , aus Piperonal und Methoxyacetophenon, bildet  
 hellgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 129°.

$C_{17}H_{11}O_4$ . Ber. C 72.3, H 4.9.

Gef. » 71.9, » 5.1.

Cinnamyliden-methyl-benzyl-keton,  $C_6H_5.CH:CH.CH:CH$   
 $.CO.CH_2.C_6H_5$ . Phenylacetone gibt mit Zimtaldehyd in alkalischer  
 Lösung ein Kondensationsprodukt, das, aus Alkohol umkrystallisiert,  
 in gelben Nadeln vom Schmp. 119° erhalten wird.

$C_{18}H_{16}O$ . Ber. C 87.1, H 6.5.

Gef. » 86.9, » 6.7.

## 292. K. A. Hofmann und H. Hock:

### Diazoamido-tetrazolsäure.

[Mitteilung a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. Juni 1910.)

Wie aus den früheren Mitteilungen von Hofmann<sup>1)</sup>, Hock und  
 Roth hervorgeht, wird Aminoguanidin-nitrat durch Natrium-  
 nitrit ohne Säurezusatz in das äußerst beständige Guanyl-diazo-  
 guanyl-tetrazen,



übergeführt.

Läßt man aber das Natriumnitrit in Gegenwart von freier Essig-  
 säure auf Aminoguanidinnitrat unter Kühlung einwirken, so erhält  
 man ein Natriumsalz von der Formel  $C_2N_{11}H_2.Na + 2H_2O$ .

Die nähere Untersuchung, über die wir hier berichten wollen, hat  
 gezeigt, daß diesem Natriumsalz eine sehr beständige dreibasische  
 Säure entspricht, die wir als Diazoamido-tetrazolsäure,  $HN_4C$   
 $.N:N.NH.CN_4H$  erkannten. Diese Säure ist so stark, daß sie die  
 gebräuchlichen Indicatoren rötet und mit Lauge in Gegenwart von  
 Phenolphthalein glatt zum sekundären Salz titriert werden kann. Be-  
 sonders gut krystallisieren das sekundäre orangegelbe Natriumsalz  
 $C_2N_{11}HNa_2 + H_2O$ , das gelbe Bariumsalz  $(C_2N_{11})_2Ba_3 + 8H_2O$  und  
 das grüne Kupferammoniumsalz  $(C_2N_{11})_2Cu_3, 2NH_3$ . Bei gewöhnlicher

<sup>1)</sup> Diese Berichte 43, 682, 1087 [1910].

Temperatur sind diese Salze wie die freie Säure monatelang beständig; über 250° erhitzt, zerfallen sie mit sehr kräftiger Explosion.

Die Aufklärung der Konstitution gelang durch Spaltung mit Zinnchlorür-Salzsäure, wobei neben Amido-tetrazol das Tetrazylhydrazin erhalten wurde, sowie durch den Aufbau aus Amidotetrazol mittels halbseitiger Diazotierung in Gegenwart von Natriumacetat.

Der Bildungsvorgang führt aus dem Aminoguanidin zunächst zu dem sogenannten Diazoguanidin von Thiele  $(\text{HN:})(\text{H}_2\text{N})\text{CN}_3$ , das dann in Amidotetrazol übergeht. Auf dieses wirkt die salpetrige Säure halbseitig diazotierend und liefert schließlich das schwerlösliche, primäre Natriumsalz der Diazoamidotetrazolsäure.

Zur Darstellung des primären Natriumsalzes  $\text{C}_2\text{N}_{11}\text{H}_3\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$  löst man 10 g Aminoguanidinnitrat, 5 g Natriumacetat, 7 ccm Eisessig in 50 ccm Wasser, kühlt mit Eis und setzt dann 7 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser hinzu. Läßt man diese gelbe Lösung einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur verweilen, so scheidet sich das Natriumsalz in gelben Klümpchen aus, die aus haarfeinen, zentrisch gruppierten, blaßgelben Nadeln bestehen.

Besonders rein und fast farblos in atlasglänzenden, radial vereinten Nadeln erhält man das Salz aus dem Filtrat der zuerst entstandenen, durch eine gelbe Beimengung gefärbten Fällung. Ausbeute 4.5 g. Aus 80-proz. Spirit unter Zusatz von einigen Tropfen Lauge kann man das Salz umkrystallisieren. Zur Analyse wurde im Vakuum über Phosphorperoxyd getrocknet.

0.0800 g Sbst. nach Dumas mit Kupferoxyd-Bleichromat 46.8 ccm N bei 18° und 716 mm. — 0.1136 g Sbst. mit 1 ccm  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und 50 ccm Wasser 30 Min. lang gekocht: 24.8 ccm N bei 18° und 716 mm, Rückstand 0.0334 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.1198 g Sbst. ebenso 25.2 ccm N bei 16° und 711 mm, Rückstand 0.0345 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_2\text{N}_{11}\text{H}_3\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. N 64.43, Na 9.62, N<sub>4</sub> 23.43.

Gef. » 64.65, » 9.52, 9.33, » 23.73, 23.27.

Das beim Kochen mit angesäuertem Wasser entweichende Gas riecht nach Cyan und ist im übrigen reiner Stickstoff. Zurückbleibt Amidotetrazol, das als Amidotetrazolsilber gewogen wurde: gefunden 1.1 Mol. Amidotetrazolsilber auf 1 Mol. des Natriumsalzes.

Diese Zersetzung entspricht also der Spaltung von Diazoamidotetrazol,  $\text{HN}_4\text{C.N:N.NH.CN}_4\text{H}$ , in Amidotetrazol und Diazotetrazol, das dann in der von Thiele und Marais<sup>1)</sup> beobachteten Weise größtenteils in Stickstoff und Cyan zerfällt.

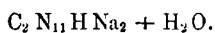
Permanganat und verdünnte Schwefelsäure liefern nach schließlichem Kochen mehr als 7 Atome Stickstoff pro 1 Mol.: gefunden 50.75% N, berechnet für die freie Säure  $\text{C}_2\text{N}_{11}\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$   $\text{N}_7 = 49.24\%$ .

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 273, 146.

Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit  $\beta$ -Naphthol und Lauge auf  $40^\circ$  tritt langsam eine goldgelbe Färbung auf,  $\beta$ -Naphthylamin in salzsaurer Spritlösung wird allmählich rotgelb,  $\alpha$ -Naphthylamin gelbrot gefärbt. Mit Resorcin-Schwefelsäure tritt in der Wärme violette Färbung auf, die beim Eingießen in Ammoniakwasser leuchtend rot wird.

Dieses primäre Natriumsalz reagiert gegen Lackmus stark sauer und wird von Natronlauge mit gelber Farbe leicht aufgelöst. Beim Krystallisieren im Vakuum über Schwefelsäure entstehen orangerote, zentrisch gruppierte Spieße des sekundären Salzes, die im Vakuum über Phosphorpentoxyd unter Wasserverlust blaßgelb werden.

0.1030 g Sbst.: 0.0384 g  $\text{CO}_2$ , 0.0154 g  $\text{H}_2\text{O}$  mit Kupferoxyd-Bleichromat verbrannt. — 0.0915 g Sbst. nach Dumas 54.2 ccm N bei  $21^\circ$  und 704 mm. — 0.0803 Sbst. mit 1 ccm verd.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und 60 ccm Wasser gekocht: 17.7 ccm N bei  $20^\circ$  und 708 mm; Rückstand 0.0462 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.2167 g Sbst. ebenso behandelt: 45.6 ccm N bei  $18^\circ$  und 709 mm.



Ber. C 9.88, H 1.32, N 63.41, Na 23.05, Na 18.93.

Gef. » 10.16, » 1.66, » 63.71, » 23.92, 23.03. » 18.66

Dieses Salz löst sich in Wasser mit gelber Farbe auf und reagiert noch schwach sauer. Die molekulare Leitfähigkeit für eine Lösung von 0.8 g Sbst. auf 100 ccm Wasser wurde bei  $17.1^\circ$  zu  $\mathcal{A} = 105.1$  gefunden, während eine Chlorkaliumlösung von gleicher Molzahl pro l  $\mathcal{A} = 118.3$  zeigt. Das Salz ist also in wäßriger Lösung weitgehend in Ionen gespalten.

Die freie Säure erhält man aus den Natriumsalzen durch Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure bei niederer Temperatur in doppeltbrechenden, atlasglänzenden, fast farblosen, dünnen Lamellen, die so viel Wasser ansaugen, daß die Flüssigkeit zu einem Magma gesteht.

Nach scharfem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd entspricht die Zusammensetzung der Formel  $\text{C}_2\text{N}_{11}\text{H}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$ ; gefunden 77.61 % N, berechnet 77.39 % N.

Läßt man zu der Säure in Gegenwart von Phenolphthalein  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge fließen, so tritt Rotfärbung ein, wenn eben mehr als 2 Mol. Kalilauge auf 1 Mol. Säure vorhanden sind.

Zu der freien Säure kann man auch direkt gelangen, wenn man 10 g Amidoguanidinnitrat mit 50 ccm Wasser und 8 ccm Eisessig löst, abkühlt und dann mit 8.5 g Kaliumnitrit in 30 ccm Wasser versetzt. Die im Laufe von ca. 12 Stunden ausgeschiedenen blaßrötlichgelben, feinen, verfilzten Kryställchen sind alkalifrei und entsprechen bis auf eine färbende, spurenweise Beimengung dem vorhergehenden Präparat.

Das Bariumsalz  $(\text{C}_2\text{N}_{11})_2\text{Ba}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  fällt aus der alkalisch gemachten Lösung des Natriumsalzes durch Zusatz von Chlorbarium als gelbes Pulver nieder, das, aus viel heißem Wasser umkrystallisiert, schwefelgelbe Tafeln

von rhombischem Umriß bildet, die schnell verwittern, indem sie Krystallwasser verlieren.

0.1005 g Sbst.: 0.0783 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.0927 g Sbst.: 0.0725 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.0880 g Sbst. nach Dumas 28.0 ccm N bei 19° und 700 mm red. — 0.1015 g Sbst. nach Dumas 32.4 ccm N bei 19° und 698 mm red. — 0.0968 g Sbst., mit verdünnter Salzsäure gekocht, 12.5 ccm N bei 17° und 700 mm red.

(C<sub>2</sub>N<sub>11</sub>)<sub>2</sub>Ba<sub>3</sub> + 8H<sub>2</sub>O. Ber. Ba 45.17, N 33.76, N<sub>8</sub> 12.28.  
Gef. » 45.86, 46.03, » 34.26, 33.98, » 14.00.

Aus dieser Analyse folgt, daß Diazoamidotetrazol als dreibasische Säure wirken kann, und daß unsere Substanz verschieden ist von dem Bariumsalz C<sub>2</sub>N<sub>10</sub>OBa + 4H<sub>2</sub>O, das Thiele und Marais<sup>1)</sup> mittelbar aus Diazotetrazolnatrium erhalten haben. Bei trockenem Erhitzen explodiert das Salz nicht auffallend stark. Der beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entweichende Stickstoff entspricht der zerfallenen Diazogruppe und der teilweisen Aufspaltung des diazotierten Tetrazolringes in Stickstoff und Cyan.

Ammoniak-Kupfersalz des Diazoamidotetrazols, mitbearbeitet von A. Thal.

Aus der alkalischen Lösung der Natriumsalze fällt überschüssiges Kupferacetat einen dunkelolivgrünen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit schwach essigsauerm Wasser dunkelgrün amorph ist, aber in Berührung mit Ammoniakwasser sehr bald übergeht in dunkelgrüne Platten von rhombischem Umriß, pleochroitisch von grün nach hellbraun, parallel den Diagonalen auslöschend. Wasser löst nur wenig auf mit grüner Farbe. Im Vakuum über Phosphorpentoxyd findet keine Gewichtsabnahme statt.

0.1462 g Sbst.: 0.0419 g CO<sub>2</sub>. — 0.0627 g Sbst. nach Dumas 33.2 ccm N bei 18° und 707 mm red. — 0.0819 g Sbst., mit Schwefelsäure zersetzt: 0.0338 g CuO. — 0.1584 g Sbst., mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht 20 Min.: 26.2 ccm N, 17° und 708 mm.

(C<sub>2</sub>N<sub>11</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>, 2NH<sub>3</sub>. Ber. C 8.26, N 57.85, N<sub>8</sub> 19.28, Cu 32.85.  
Gef. » 7.82, » 57.78, » 18.14, » 32.97.

Dieses Salz ist beim Aufbewahren im trocknen Zustand wie auch unter Wasser monatelang vollkommen beständig, explodiert aber durch stärkere Reibung, durch Schlag oder Erhitzen mit furchtbarer Heftigkeit. Mengt man 1 Teil mit 1 Teil Kaliumchlorat und etwas Gummilösung, so erhält man fest zusammenhängende Stücke, die lufttrocken ebenso haltbar sind wie die Knallquecksilber-Mischungen, diese aber an Explosionskraft bedeutend übertreffen; z. B. liefern 0.2 g unserer Substanz auf 1 mm starkem Aluminiumblech eine Ausbauchung von 0.25 ccm, während dieselbe Menge Knallquecksilber keinen meßbaren Eindruck hinterläßt. Nur der hohe Preis des Amidoguanidins steht der Verwendung dieses Stoffes als Initialzündler entgegen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 273, 154.

Sättigt man die ammoniakalische Lösung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff und dampft danach zur Trockne, so entsteht zwar neben Schwefelkupfer viel Amidotetrazolsäure, aber ein beträchtlicher Teil der Säure entgeht der Zersetzung, wie die Explosivität des nachfolgenden Silberniederschlags erweist.

Das Silbersalz,  $C_2N_{11}H_2OAg_2$ , wird rein erhalten, wenn man die gelbe alkalische Lösung unserer Säure mit verdünnter Salpetersäure eben ansäuert, wobei die Farbe nach blaßgelb umschlägt, und dann Silbernitratlösung im Überschuß zugibt.

Man wäscht zunächst mit Wasser, dann mit 5-prozentigem Ammoniakwasser und schließlich mit 3-prozentiger Salpetersäure. Das vakuumtrockne Pulver explodiert beim Erhitzen oder durch starke Reibung sehr heftig mit hellem Schlag, pflanzt aber die eigene Explosion nur unvollständig fort.

0.2006 g Sbst.: 0.0452 g  $CO_2$ , 0.0204 g  $H_2O$ . — 0.0471 g Sbst.: 0.0326 g AgCl.

0.1748 g Sbst. mit 3 ccm rauchender Salzsäure auf 70 ccm Wasser 30 Minuten lang gekocht, lieferten 21.9 ccm N, 17°, 702 mm red.

0.0990 g Sbst. ebenso behandelt: 13.1 ccm N, 17°, 702 mm red.

$C_2N_{11}HA g_2 + H_2O$ . Ber. C 5.81, H 0.72, Ag 52.22, N<sub>4</sub> 13.56.

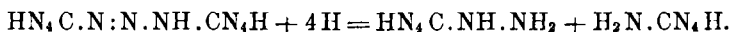
Gef. » 6.14, » 1.13, » 52.08, » 13.62, 14.16.

Dieses aus unserem Natriumsalz bezw. der zugehörigen Säure restlos entstehende Silbersalz liefert also beim Kochen mit verdünnter Salzsäure ebenfalls nahezu vier Atome Stickstoff. Dabei tritt ein Geruch nach Blausäure auf, aber es entsteht keine Spur von Stickstoffwasserstoffsäure.

Wäscht man das Silbersalz nur mit Ammoniakwasser und nicht mit verdünnter Salpetersäure, so hinterbleibt das tertiäre Silbersalz mit 61.5% Silber, gefunden, gegen 62.31% Silber berechnet.

Für die Auffassung, daß die unseren Salzen entsprechende, auch im freien Zustand beständige Säure das bisher unbekannte Diazoamidotetrazol  $HN_4C.N:N.NH.CN_4H$  sei, spricht zunächst die stark saure, dreibasische Natur dieser Säure sowie die Beständigkeit gegen salpetrige Säure. Löst man z. B. in Lauge, setzt Nitrit zu und säuert dann unter Kühlung an, so fällt alsbald die unveränderte Säure wieder aus. Auch läßt sich die Säure aus einer mit salpetrigen Dämpfen gesättigten Spritlösung beim Abdunsten unverändert zurückgewinnen. Es kann sich demnach nicht um das Amidoazotetrazol handeln, da dessen Amidogruppe noch weiter diazotierbar sein müßte.

Entscheidend für die Konstitutionsbestimmung ist die Darstellungsweise aus reiner Amidotetrazolsäure durch halbseitige Diazotierung sowie die Spaltung mittels Zinnchlorür-Salzsäure in Amidotetrazol und Tetrazylylhydrazin nach der Gleichung:



Löst man Amido-tetrazolsäure 1.6 g mit Natriumacetat 2 g und Eisessig 1 ccm in 30 ccm Wasser und fügt in der Kälte die Lösung.

von 0.6 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser hinzu, so erhält man auch bei fortwährender Eiskühlung schon nach einer Stunde eine gelbe Lösung und eine blaßgelbliche Fällung, die sich nach allen Reaktionen als identisch erwies mit dem vorher beschriebenen primären Natriumsalz.

Zur Aufspaltung unter Reduktion löst man 2 g des primären Natriumsalzes in 20 ccm 20-prozentiger Salzsäure in der Kälte, gibt 5 g Zinnchlorür hinzu und läßt schließlich 10 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur verweilen. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt Benzaldehyd ein krystallines Pulver, das aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, mit dem Benzal-tetrazylylhydrazin von Thiele<sup>1)</sup> übereinstimmte: gefunden vierseitige rechteckige Prismen bis würfelförmige Tafeln, doppeltbrechend parallel der Längsrichtung auslöschend, Schmp. 235° unter Gasentwicklung.

### 293. S. M. Losanitsch: Über Elektrosynthesen. V.<sup>2)</sup>

[Aus dem I. Chem. Institut der Universität Belgrad.]

(Eingegangen am 2. Juni 1910.)

Versuche mit Methylal. — Wenn Methylal der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt wird, so bilden sich unter Gasentwicklung aldehydartige Produkte. Die Gase enthalten Kohlenoxyd, Methan und etwas Wasserstoff, neben einer kleinen Menge ungesättigter Kohlenwasserstoffe, welche aus Methan entstanden sind. Der kondensierte Teil ist eine gelbliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche einen starken Aldehyd-Geruch besitzt und starke Aldehyd-Reaktion zeigt. Dieses Produkt habe ich, soweit als möglich, fraktioniert und die einzelnen Destillate analysiert:

		bei 16 mm			
Sdp. . . . .	95—105°	110—120°	110—120°	140—150°	
C. . . . .	40.09	43.28	49.18	49.01	
H. . . . .	9.06	8.96	9.19	8.53	
O (Diff.) . . .	50.85	47.76	41.63	42.46	
		Entsprechende Formel			
	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	
C. . . . .	39.1	42.4	49.5	48.7	
H. . . . .	8.7	9.1	9.3	8.1	
O. . . . .	52.2	48.5	41.2	43.2	

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 273, 115.

<sup>2)</sup> Auszug aus einer Mitteilung der Serbischen Akademie der Wissenschaften. — Fortsetzung der IV. Mitteilung, diese Berichte 42, 4394 [1909].