

Die Substanz löst sich sehr schwer in warmer verdünnter Natronlauge; die Lösung wird durch Zinkstaub entfärbt, scheidet aber, abweichend von der bromfreien Substanz, bei Luftzutritt keinen Indigo ab.

5-Brom-2-nitroso-mandelsäurenitril. Das Filtrat A von der Darstellung der salzsauren Doppelverbindung sondert beim mehrtägigen Stehen einen blauschwarzen, mit Krystallen untermischten Niederschlag ab (Filtrat D). Er wurde nach dem Trocknen mit Essigester ausgekocht, worauf sich die Substanz ausschied und nach wiederholtem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel unter Zusatz von Tierkohle farblose, kompakte Prismen bildet, welche bei 225—226° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in heißem Eisessig, ziemlich leicht in Aceton, schwerer in Alkohol, Benzol und Chloroform.

Die Verbindung ist aus der Dihydroxylamin-Komponente durch Wasserverlust entstanden.

0.0997 g Sbst.: 10.1 ccm N (16°, 744 mm).

$C_8H_5O_2N_2Br$. Ber. N 11.63. Gef. N 11.76.

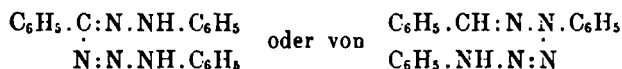
0.1 g der Substanz wurden mit einem Überschuß von konzentrierter Salzsäure bis zur Lösung gekocht, wodurch Verseifung eintrat. Beim Erkalten krystallisierte 5-Brom-anthroxansäure in reinem Zustande aus.

Das Filtrat D schließlich lieferte beim weiteren Eindampfen 5-Brom-isatin, entstanden aus der Hydroxylamin-Komponente durch Verseifung.

459. Otto Dimroth und Siegfried Merzbacher: Synthese von Tetrazolen aus Arylaziden.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 17. Oktober 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. Benary.)

Phenylazid kondensiert sich bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Benzal-phenylhydrazon unter Abspaltung von Anilin zum 1.4-Diphenyl-tetrazol¹⁾. Der Mechanismus dieser Reaktion war noch nicht völlig sichergestellt. Wir vermuteten, daß sich in erster Phase gleiche Moleküle Azid und Phenylhydrazon addieren unter Bildung entweder von

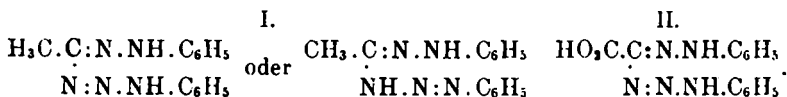


¹⁾ Dimroth und Merzbacher, diese Berichte 40, 2402 [1907].

Aus jedem dieser Additionsprodukte konnte durch Loslösung von Anilin¹⁾ das 1.4-Diphenyl-tetrazol, $C_6H_5.C:N.N.C_6H_5$, entstehen.

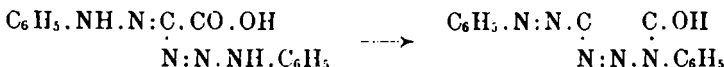


Wir haben nun die Synthese auf das Acetaldehyd-phenylhydrazon und Glyoxylsäure-phenylhydrazon ausgedehnt. In diesen Fällen lassen sich die erwarteten Additionsprodukte isolieren, und wir konnten nachweisen, daß die sich öffnende Stickstoffkette des Phenylazids an das Kohlenstoffatom der Hydrazone herantritt. Es entsteht das *N*-Benzolazo-acetphenylhydrazidin (I) und das *N*-Benzolazo oxalsäure-phenylhydrazidin (II):



Die Konstitution der ersteren Substanz erhellt daraus, daß dieselbe mit Salzsäure in Benzoldiazoniumchlorid und Acetphenylhydrazidin, $CH_3.C(NH_2):N.NH.C_6H_5$, zerlegt wird.

Die Substanz II ließ sich nicht in dieser Weise spalten; ein schöner Konstitutionsbeweis ergab sich bei einem Benzoylierungsversuch nach der Schotten-Baumannschen Methode. Statt eines Benzoylderivates, das wohl intermediär entsteht, erhielten wir das schon bekannte Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol²⁾,



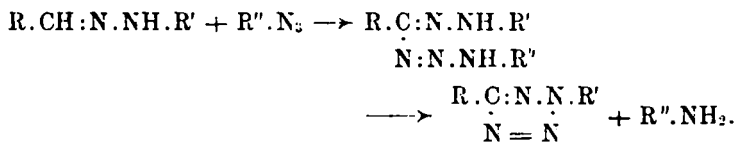
Es war noch der Nachweis zu erbringen, daß die beiden Hydrazidinderivate sich zu Tetrazolen kondensieren. Dieselben setzten jedoch dem Ringschluß einen auffallend großen Widerstand entgegen. Kondensiert man aber Tribrom-phenylazid mit Acetaldehyd-phenylhydrazon und Glyoxylsäure-phenylhydrazon, so sind die intermediär entstehenden Azohydrazidine sehr labil; sie verlieren spontan Tribrom-anilin³⁾ und man gelangt zum 1-Phenyl-4-methyl-tetrazol und zur 1-Phenyl-4-tetrazol-carbonsäure.

¹⁾ In der ersten Abhandlung wurde nachgewiesen, daß das sich abspaltende Anilin aus dem Molekül des Phenylazids und nicht aus dem des Phenylhydrazons stammt.

²⁾ Dimroth und Eberhardt, Ann. d. Chem. **335**, 86 [1904].

³⁾ Phenylazid gibt mit Natrium-malonsäureester der Hauptsache nach Phenyl-oxy-triazol-carbonsäureester, daneben in kleiner Menge Anilin und Oxy-pyrazol-dicarbonsäureester (Ann. d. Chem. **335**, 110) Tribrom-phenylazid dagegen gibt bei der gleichen Kondensation fast glatt Tribrom-anilin und den Oxy-pyrazol-dicarbonsäureester (Brahm, Dissert., Tübingen 1906). Tribromanilin besitzt demnach eine viel größere Tendenz, sich aus dem Molekülverband loszulösen, als Anilin.

Der Verlauf der Tetrazol-Synthese stellt somit fest; er entspricht folgendem Schema:



Experimenteller Teil.

Phenylazid und Acetaldehyd-phenylhydrazon.

26.8 g Phenylhydrazon und 23.8 g Phenylazid werden mit einer Lösung von 4.6 g Natrium in 80 ccm absolutem Alkohol 40 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird die rote, alkoholische Lösung mit Wasser stark verdünnt, das sich abscheidende rote Öl in Äther aufgenommen und die Ätherschicht zur Entfernung des Alkohols mit wenig Wasser durchgeschüttelt. Man trocknet den Äther mit Natriumsulfat und verdunstet. Das *N*-Benzolazo-acetphenylhydrazidin (Formel I) hinterbleibt als rotes Öl, das innerhalb eines Tages breiartig erstarrt. Man preßt die Krystalle ab und krystallisiert sie durch Lösen in schwach erwärmtem Alkohol und Ausspritzen mit Wasser oder aus Benzol-Petroläther. Die Ausbeute beträgt 25 % der Theorie.

Rotgelbe, rhombenähnliche, schimmernde Täfelchen oder rote Warzen, die bei 101° unter Gasentwicklung schmelzen. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin, unlöslich in Wasser. Wird durch kochende Lösungsmittel leicht zersetzt. Von verdünnten Alkalien wird das Hydrazidin in geringer Menge mit gelber Farbe aufgenommen.

0.2712 g Sbst.: 0.6624 g CO₂, 0.1495 g H₂O. — 0.1891 g Sbst.: 48.4 ccm N (19°, 713 mm).

C₁₄H₁₅N₅. Ber. C 66.32, H 5.97, N 27.71.

Gef. » 66.61, » 6.17, » 27.57.

Läßt man das Benzolazo-acetphenylhydrazidin mit verdünnter Salzsäure über Nacht stehen, so geht es allmählich unter Gasentwicklung in Lösung. Die stark nach Phenol riechende Lösung wird von etwas Harz abfiltriert und eingedunstet. Es hinterbleibt das Chlorhydrat des Acetphenylhydrazidins¹⁾, das aus Alkohol und Äther leicht krystallisiert. Es schmilzt zuerst im Krystallwasser bei 140°,

¹⁾ Pinner, diese Berichte 17, 2002 [1884]: Voswinckel, ebenda 35, 3272 [1902].

erstarrt dann wieder und schmilzt von neuem, allerdings unscharf, bei 205°.

0.2332 g Sbst.: 0.4017 g CO₂, 0.1358 g H₂O. — 0.1580 g Sbst.: 31.0 ccm N (15°, 710 mm).

C₈H₁₂N₃Cl + ½ H₂O. Ber. C 49.31, H 6.73, N 21.64.
Gef. » 49.08, » 6.80 » 21.44.

Phenylazid und Glyoxylsäure-phenylhydrazon.

8 g Glyoxylsäure-phenylhydrazon¹⁾ und 6 g Phenylazid werden mit einer Lösung von 1.2 g Natrium in 20 ccm Alkohol ¼ Stunde gekocht, wobei das anfangs ausfallende Salz des Glyoxylsäure-phenylhydrazons wieder in Lösung geht. Verdünnt man dann ohne Rücksichtnahme auf geringe Mengen eines roten Niederschlages mit Wasser, so erstarrt das Reaktionsprodukt zu einem gelben Krystallbrei. Man saugt ihn ab und wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther.

Das so erhaltene Natriumsalz des *N*-Benzolazo-oxalsäuremonophenylhydrazidins (Formel II), 4.5 g = 25 % der Theorie, ist nahezu rein. Zur Analyse kann man es aus verdünntem Aceton umkrystallisieren. Vorteilhafter aber ist es, das Salz durch 2–3-tägiges Stehen im Exsiccator zu entwässern. Das krystallwasserfreie, etwas dunkler gefärbte Salz löst sich spielend leicht in kaltem Aceton. Auf Zusatz einiger Tropfen Wasser krystallisiert dann das reine wasserhaltige Salz wieder aus.

0.2145 g Sbst. (lufttrocken): 0.3702 g CO₂, 0.0999 g H₂O. — 0.2050 g Sbst.: 35.5 ccm N (14°, 726 mm). — 0.2986 g Sbst.: 0.0588 g Na₂SO₄. — 0.7006 g Sbst. verloren im Exsiccator nach 1½ Tagen 0.2048 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₂N₃Na + 3 H₂O.

Ber. C 46.75, H 5.05, N 19.53, Na 6.41, H₂O 15.04.
Gef. » 47.07, » 5.21, » 19.35, » 6.39, » 14.96.

Das krystallwasserhaltige Natriumsalz ist in Wasser nur schwer löslich, leichter in wäßrigem Alkohol oder Aceton. Mit überschüssiger Natronlauge färbt es sich rot unter Bildung eines Dinatriumsalzes, das in Alkohol schwer löslich ist und mit Wasser wieder hydrolytisch gespalten wird. Die Diazoamidogruppe zeigt hier ihren schwach sauren Charakter. Die wäßrige Lösung des gelben Salzes gibt mit Säuren einen flockigen Niederschlag der freien Säure, die sich schon in der Kälte unter Gasentwicklung rasch zersetzt. Dabei tritt intensiver Geruch nach Isonitril auf.

Schüttelt man das Natriumsalz, in Äther suspendiert, mit der äquivalenten Menge Benzoylchlorid etwa 7 Stdn., so bleibt neben

¹⁾ Dargestellt nach Busch und Meußdörffer, Journ. für prakt. Chem. [2] 75, 133 [1907].

Chlornatrium Benzolazo-phenyl-oxy-triazol ungelöst, das durch Vergleich und Analyse identifiziert wurde. Die Ätherlösung enthält Benzoesäure.

Tribrom-phenylazid und Acetaldehyd-phenylhydrazon.

Bei der Kondensation mit Natriumäthylatlösung färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot, und beim Erkalten krystallisiert eine reichliche Menge Tribrom-anilin aus. Die alkoholische Lösung enthält außer dem 1-Phenyl-4-methyl-tetrazol noch Tribromanilin.

Die Trennung dieser beiden Substanzen bereitet einige Schwierigkeit. Am besten verdünnt man mit Wasser, nimmt das ausfallende Öl mit Äther auf und verdampft die Ätherlösung. Den Rückstand übergießt man mit rauchender Salzsäure, in welcher Tribromanilin schwer löslich ist, während das Tetrazol in Lösung geht. Man saugt ab, wäscht mit etwas rauchender Salzsäure nach, verdünnt mit viel Wasser und äthert aus. Der Rückstand der getrockneten Ätherlösung wird im Vakuum destilliert. Bei einem Druck von 15 mm fängt man die bei 140° übergehenden Anteile auf. Bei höherer Temperatur destilliert dann noch Tribromanilin über. Das Öl erstarrt in einer Kältemischung zu Krystallen. Löst man diese bei Zimmertemperatur in niedrig siedendem Gasolin und kühlt dann in einer Kältemischung ab, so krystallisiert das Phenylmethyltetrazol in glänzenden, flachen, langen, weißen Nadeln, die teilweise zu Büscheln vereinigt sind. Schmp. 40°. Bemerkenswert ist, daß das 1-Phenyl-4-methyl-tetrazol,

$C_6H_5.N.N:N.C(CH_3):N$, angenehmen, an Jasmin erinnernden Geruch besitzt, während das isomere 1-Phenyl-5-methyl-tetrazol, $C_6H_5.N.N:N.N:C.CH_3$, das in der nachfolgenden Abhandlung beschrieben wird, völlig geruchlos ist.

Beim Versuch, die Substanz bei gewöhnlichem Druck zu destillieren, zersetzte sie sich unter Explosion.

0.2042 g Sbst.: 0.4501 g CO_2 , 0.0945 g H_2O . — 0.1519 g Sbst.: 49.1 ccm N (21°, 722 mm).

$C_8H_8N_4$. Ber. C 59.92, H 5.03, N 35.05.
Gef. » 60.11, » 5.18, » 34.91.

Tribrom-phenylazid und Glyoxylsäure-phenylhydrazon.

Die Kondensation ist nach 3 Stdn. beendet. Die Flüssigkeit färbt sich rot und scheidet zuerst rote Krystalle ab, die aber wieder verschwinden. Man verdünnt mit Wasser, filtriert vom Tribromanilin

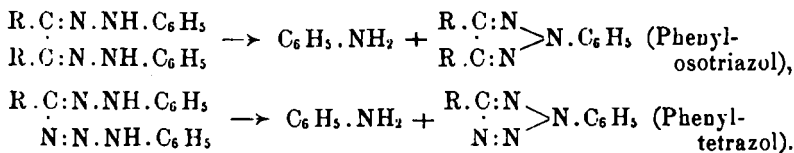
ab und fällt aus dem Filtrat die 1-Phenyl-tetrazol-4-carbonsäure, $C_6H_5.N.N:N.N.C(CO_2H):N$, mit Salzsäure aus. Die Ausbeute beträgt 70 % der Theorie. Die Säure erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit der von Bladin¹⁾, Wedekind²⁾, sowie Dimroth und Dienstbach³⁾ beschriebenen Substanz.

Versuche, das intermediär entstehende Tribrombenzol-azo-oxalsäure-phenylhydrazidin zu fassen, schlugen fehl. Unterbricht man die Reaktion vor der Vollendung, so erhält man eine Fällung, die aus einem Gemenge von unverändertem Tribromphenylazid, von Tribromanilin und aus roten Krystallen besteht, welche letztere zweifellos das gesuchte Zwischenprodukt sind. Sie sind aber so veränderlich und zerfallen so leicht in Tribromanilin und das Natriumsalz der Phenyltetrazolcarbonsäure, daß man sie nicht in reiner Form isolieren kann.

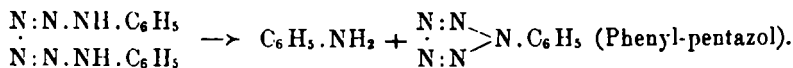
460. Otto Dimroth und Guillaume de Montmollin: Zur Kenntnis der Diazohydraside.

(Eingeg. am 17. Oktober 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. E. Benary.)

Die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Synthese von Derivaten des 1.2.3.5-Tetrazols ist ein Analogon der v. Pechmannschen Synthese von Osotriazolen aus Osazonen. In beiden Fällen schließt sich der Fünfring zusammen, indem aus der offenen Kette Anilin abgespalten wird:



Es schien verlockend, auf diesem Pfad noch den letzten Schritt weiter zu gehen und zu versuchen, die Kette von 6 Stickstoffatomen zu synthetisieren und dann durch Abspaltung von Anilin zu Abkömmlingen des Pentazols⁴⁾ zu gelangen:



¹⁾ Diese Berichte 18, 2908 [1885].

²⁾ Diese Berichte 31, 947 [1898]. ³⁾ Diese Berichte 41, 4066 [1908].

⁴⁾ Frühere Versuche zur Darstellung von Pentazol: Hantzsch, diese Berichte 36, 2056 [1903].