

ab, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die so gewonnenen Nadelchen schmelzen bei 212° unter Gasentwicklung.

4,860 mg Sbst.: 0,2588 ccm N (16° , 768 mm). — $C_{12}H_{10}O_2NS$. Ber. N 6,11. Gef. N 6,35.

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in der Hitze, etwas weniger leicht in der Kälte in Alkohol löslich.

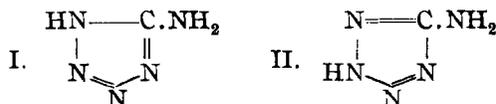
Die Säure wird von konz. Schwefelsäure mit kanariengelber Farbe aufgenommen; die alkoholische Lösung gibt, mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung versetzt, einen gelatinösen Niederschlag, der sich in Ammoniak löst.

Heidelberg, Chem. Institut d. Universität, den 11. August 1925.

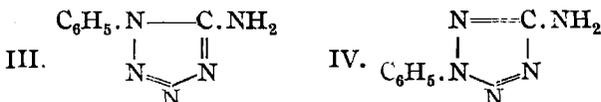
388. R. Stollé und O. Orth: Über Phenyl-2-amino-5-tetrazol¹⁾.

(Eingegangen am 24. August 1925.)

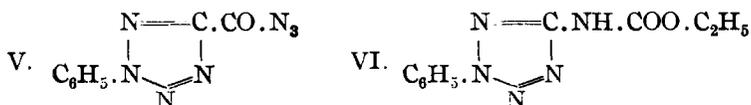
Während Amino-5-tetrazol eine, wenn auch sehr unbeständige, Diazoniumverbindung²⁾ liefert, läßt sich von Phenyl-1-amino-5-tetrazol³⁾ nur eine nicht kuppelnde Nitroso- bzw. Isonitrosoverbindung darstellen. Da für Amino-tetrazol als Grundkörper im Vergleich zu den am Ring-Stickstoff substituierten Abkömmlingen zwei Formen, I und II, in Betracht kommen,



war mit einem Unterschied im Verhalten von Phenyl-1-amino-5-tetrazol (III) und Phenyl-2-amino-5-tetrazol (IV) zu rechnen. Letzteres wurde



daher aus Phenyl-2-tetrazol-carbonsäuremethylester-5⁴⁾ über das Hydrazid und Azid (V) und dem aus letzterem durch Umlagerung nach Th. Curtius gewonnenen [Phenyl-2-tetrazolyl-5-amino]-ameisensäure-ester (VI) hergestellt.



Phenyl-2-amino-5-tetrazol zeigt nur sehr schwach basische Eigenschaften und liefert nicht wie Phenyl-1-amino-5-tetrazol⁵⁾ ein beständiges salzsaures Salz. Es gelang nicht, bei Einwirkung von salpetriger Säure eine Diazoniumverbindung zu erhalten. Es ist also offenbar die Substitution des Tetrazolkern-Wasserstoffatoms, die den aromatischen Charakter der phenylierten Amino-5-tetrazole noch weiter hinuntergedrückt hat. Auch Methyl-1-

¹⁾ vergl. O. Orth, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1925.

²⁾ J. Thiele, A. 270, 13, 60 [1892], 273, 144 [1893], 287, 243 [1895].

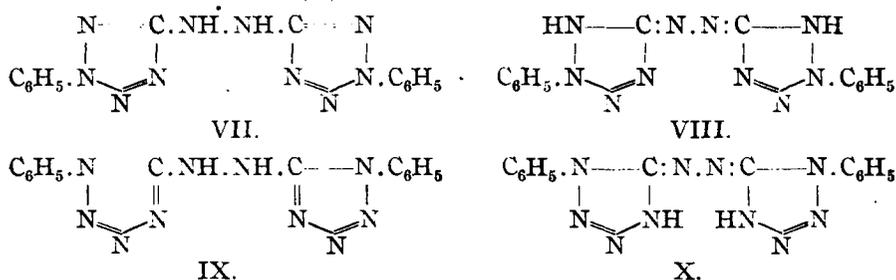
³⁾ B. 55, 1291 [1922]. ⁴⁾ J. A. Bladin, B. 18, 2909 [1885].

⁵⁾ H. Winter: Über Phenyl-1-amino-5-tetrazol, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1925.

amino-5-tetrazol⁶⁾, das leicht durch Behandlung von Methyl-thioharnstoff mit Bleicarbonat und Natriumazid erhalten werden kann, läßt sich nicht diazotieren.

Methyl-2-amino-5-tetrazol soll noch untersucht werden. Die Vorarbeiten zur Darstellung desselben sind bis zum Methyl-2-tetrazol-carbonsäurehydrazid-5 vom Schmp. 185⁰ gediehen.

Die Löslichkeit des Phenyl-2-amino-5-tetrazols in Alkohol wird durch Zusatz von Natriumäthylat-Lösung im Gegensatz zu der des Phenyl-1-amino-5-tetrazols nicht erhöht. Auch löst sich Hydrazo-5.5'-di-[phenyl-1-tetrazol] (VII) nicht wie Hydrazo-5.5'-di-[phenyl-1-tetrazol]⁷⁾ in Alkalien, so daß offenbar keine Neigung zur Bildung der tautomerer Form (VIII) besteht, wie eine solche (X) bei letzterem anzunehmen ist.



Im Hinblick auf die Nicht-Diazotierbarkeit der substituierten Amino-tetrazole sei noch darauf hingewiesen, daß der aromatische Charakter des Tetrazol-Rings also hinter dem sowohl der 1.2.3-Triazole als der 1.2.4-Triazole zurücksteht. Sowohl Phenyl-1-amino-5-[triazol-1.2.3]⁸⁾ als Phenyl-2-amino-5-[triazol-1.2.3]⁹⁾ liefern Diazoniumsalz-Lösungen, und Amino-3-[triazol-1.2.4]¹⁰⁾ zeigt, diazotiert, nicht die Unbeständigkeit einer Tetrazoldiazoniumsalz-Lösung.

Beschreibung der Versuche.

Phenyl-2-tetrazol-carbonsäurehydrazid-5.

Phenyl-2-tetrazol-carbonsäuremethylester-5¹¹⁾ wurde mit überschüssigem Hydrazin-Hydrat am Rückflußkühler auf 110–120⁰ einige Stunden erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heißem Wasser oder Alkohol umkrystallisiert. Weiße, glänzende Nadelchen, die bei 200⁰ unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1057 g Sbst.: 38.6 ccm N (22⁰, 754 mm). — C₈H₈ON₆. Ber. N 41.18. Gef. N 40.84.

Kaum in kaltem, schwer in heißem Wasser, ganz wenig in Äther, mäßig in heißem Alkohol löslich. Das Hydrazid löst sich in verd. Mineralsäuren,

⁶⁾ D. Rieder: Über N-substituierte Amino-tetrazole, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1924; vergl. auch G. 52, 101 [1922].

⁷⁾ H. Wille: Über Phenyl-1-amino-5-tetrazol, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1923.

⁸⁾ A. 364, 214 [1909]. ⁹⁾ A. 295, 157 [1897].

¹⁰⁾ A. 303, 50 [1898]. Auch Diamino-3.5-[triazol-1.2.4] (Guanazol), aus dem zunächst bei Einwirkung von salpetriger Säure nur eine Nitrosoverbindung, J. pr. [2] 88, 311 [1913], erhalten wurde, läßt sich unter geeigneten Bedingungen in Diazonium-Lösungen überführen, über deren Reduktions- und Kupplungsprodukte demnächst berichtet werden soll.

R. Stollé.

¹¹⁾ nach dem Verfahren von J. A. Bladin, B. 18, 2909 [1885], dargestellt.

ebenso in kaustischen, nicht in kohlensauren Alkalien; es reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung schwach beim Erwärmen, deutlich dann auf Zusatz von Natronlauge.

Das salzsaure Salz, $C_8H_8ON_6$, HCl, wurde durch Fällen einer Lösung von Phenyl-2-tetrazol-carbonsäurehydrazid-5 mit konz. Salzsäure dargestellt und aus etwa 20-proz. Salzsäure umkrystallisiert. Weiße Nadeln, die bei 182° unter Gasentwicklung schmelzen und leicht Salzsäure abgeben.

Die durch Schütteln einer sauren, wäßrigen Lösung von Phenyl-2-tetrazol-carbonsäurehydrazid-5 mit Benzaldehyd gewonnene Benzylidenverbindung krystallisiert aus Alkohol in weißen, glänzenden Blättchen, die bei 164° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

0.1442 g Sbst.: 36.9 ccm N (18° , 754 mm). — $C_{15}H_{12}ON_6$. Ber. N 28.77. Gef. N 28.82.

Nicht in Wasser, kaum in Äther, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol, auch in Alkalien löslich.

Zur Darstellung der Isopropylidenverbindung von Phenyl-2-tetrazol-carbonsäurehydrazid-5 wurde letzteres mit überschüssigem Aceton mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die heiß filtrierte Lösung schied beim Erkalten feine, weiße Nadelchen ab, die bei 117° unter vorhergehendem Schrumpfen schmelzen.

0.1102 g Sbst.: 33.05 ccm N (16° , 754 mm). — $C_{11}H_{12}ON_6$. Ber. N 34.43. Gef. N 34.47.

Kaum in Wasser, wenig in Äther, leicht in heißem Alkohol, Aceton und Benzol löslich.

Phenyl-2-tetrazol-carbonsäureazid-5.

11 g (50 MM.) Phenyl-2-tetrazol-carbonsäurehydrazid-5 wurden in 250 ccm etwa 10-proz. Salzsäure in der Wärme gelöst und nach Kühlung mit Wasser unter Umschütteln ohne Rücksicht auf die Abscheidung von salzsaurem Hydrazid tropfenweise mit einer Lösung von 5 g (70 MM.) Natriumnitrit versetzt. Das Umsetzungsprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus Aceton umkrystallisiert. Weiße Nadelchen, die nach vorhergehendem Sintern bei 100° unter Gasentwicklung schmelzen und, auf dem Spatel oder im Schmelzpunktsröhrchen über freier Flamme erhitzt, detonieren. Ausbeute 9.7 g (45 MM.).

0.0644 g Sbst.: 25.85 ccm N (18° , 749 mm). — $C_8H_8ON_7$. Ber. N 45.59. Gef. N 45.47.

Nicht in Wasser, leicht in Äther, Alkohol und Aceton löslich. Beim Kochen mit Wasser tritt Verseifung ein.

Die von Phenyl-2-tetrazol-carbonsäureazid-5 getrennte wäßrige Lösung schied beim Stehen in der Kälte in geringer Menge eine krystallinische Verbindung ab, die, aus Benzol umkrystallisiert, feine, weiße Nadelchen darstellte. Dieselben schmelzen bei 167° unter lebhafter Gasentwicklung und sind schwer in heißem Wasser, ziemlich in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol, leicht in Aceton, ziemlich schwer in heißem Benzol löslich. Sie stellen offenbar eine salzartige Verbindung von Phenyl-2-tetrazol-carbonsäure-5 mit Phenyl-2-tetrazol-carbonsäureamid-5 dar, wie zunächst durch die Spaltung in diese beiden Bestandteile erwiesen wurde. Die gleiche Verbindung wurde aus dem Gemisch der benzolischen Lösungen von gleich molekularen Mengen von Phenyl-2-tetrazol-carbonsäure-5 und Phenyl-2-tetrazol-carbonsäureamid-5 erhalten. Bei der Darstellung des Azids ist offenbar ein kleiner Teil dieses oder des Hydrazids zur Säure verseift worden; die Art der Entstehung des Säure-amids ist nicht klar ersichtlich.

[Phenyl-2-tetrazolyl-5-amino]-ameisensäure-äthylester.

Eine Lösung von 10.8 g (50 MM.) Phenyl-2-tetrazol-carbonsäureazid-5 in 50 ccm Äthylalkohol wurde 4 Stdn. bis zur Beendigung der Gasentwick-

lung auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Die Menge des entwickelten Stickstoffs betrug 1020 ccm (20°, 754 mm) = 42 MM. Der beim Eindunsten der dunkelrot gefärbten alkoholischen Lösung verbleibende Rückstand wurde mit Äther aufgenommen, wobei etwas Phenyl-2-tetrazol-carbonsäureamid-5 ungelöst blieb. Die ätherische Lösung wurde zur Trockne gebracht; der Rückstand wurde mit heißer Sodalösung behandelt. Das Filtrat schied beim Erkalten Nadelchen ab, die, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 106° zeigen. Ausbeute 8.1 g (35 MM.).

0.1294 g Sbst.: 0.2454 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.0976 g Sbst.: 25.02 ccm N (11°, 758 mm).

C₁₀H₁₁O₂N₅. Ber. C 51.45, H 4.75, N 30.04. Gef. C 51.74, H 4.69, N 30.33.

[Phenyl-2-tetrazolyl-5-amino]-ameisensäure-äthylester ist wenig in heißem, kaum in kaltem Wasser, leicht in Äther und Alkohol, sowie in kaustischen Alkalien löslich.

Ein Teil des Azids wurde beim Verkochen mit Alkohol verseift, wie der Stickstoffwasserstoff-Gehalt des abdestillierten Alkohols und die Phenyl-2-tetrazol-carbonsäure-5 erwies, die beim Ansäuern der erkalteten, von ausgeschiedenem Urethan getrennten Sodalösung ausfiel.

symm. Di-[phenyl-2-tetrazolyl-5]-harnstoff.

10.8 g (50 MM.) Phenyl-2-tetrazol-carbonsäureazid-5 wurden mit 40 ccm Xylol am Rückflußkühler erhitzt. Die bei einer Außentemperatur von etwa 105° stürmisch einsetzende Gasentwicklung war in kurzer Zeit beendet. Die Menge des entwickelten Stickstoffs betrug 1155 ccm (20°, 759 mm) = 48 MM. Der beim Eindunsten der Xylol-Lösung unter vermindertem Druck verbleibende dunkelrote, beim Erkalten erstarrende Rückstand wurde mit heißem Eisessig ausgezogen. Die beim Erkalten ausfallenden Nadelchen wurden nochmals aus heißem Eisessig umkrystallisiert und stellen etwas gelbstichige Nadelchen dar, die bei 216° unter lebhafter Gasentwicklung und Braunfärbung schmelzen. Ausbeute 5.5 g (16 MM.).

0.0922 g Sbst.: 32.8 ccm N (20°, 756 mm). — C₁₅H₁₂ON₁₀. Ber. N 40.23. Gef. N 40.28.

Nicht in Wasser, kaum in Äther, ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol, leicht in heißem Eisessig löslich. Eine geringe Menge (ber. 0.45 g) Wasser, vielleicht aus dem Eisessig stammend, muß das zunächst entstandene Isocyanat in den Harnstoff übergeführt haben. Aus den Eisessig-Mutterlaugen wurde noch etwa 1 g von durch weitergehende Spaltung entstandenem Phenyl-2-amino-5-tetrazol gewonnen.

Phenyl-2-amino-5-tetrazol.

11.6 g (50 MM.) [Phenyl-2-tetrazolyl-5-amino]-ameisensäure-äthylester wurden im Glasautoklaven mit 30 ccm konz. Salzsäure 8 Stdn. auf 200° erhitzt. Der beim Eindunsten gewonnene, zunächst etwas schmierige Rückstand wurde mit Wasser unter Zusatz von Ammoniak ausgewaschen, dann wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die aus den Filtraten und durch Einengen derselben gewonnenen Ausscheidungen wurden aus Wasser umkrystallisiert und so als etwas gelbstichiges Krystallpulver vom Schmp. 142° gewonnen. Bei höherem Erhitzen tritt Gasentwicklung ein. Ausbeute 6.4 g (40 MM.).

0.1010 g Sbst.: 0.1888 g CO₂, 0.0386 g H₂O. — 0.0858 g Sbst.: 32.00 ccm N (12°, 754 mm).

C₇H₇N₅. Ber. C 52.17, H 4.35, N 43.48. Gef. C 52.05, H 4.28, N 43.61.

Kaum in kaltem, schwer in heißem Wasser, leicht in Äther, Alkohol und Eisessig löslich. Die Löslichkeit in kaltem Alkohol wird durch Zusatz von Natriumäthylat-Lösung nicht erhöht.

Phenyl-2-amino-5-tetrazol läßt sich aus [Phenyl-2-tetrazolyl-5-amino]-ameisensäure-äthylester auch durch Spaltung mit konz. Schwefelsäure bei 105–110° gewinnen, wie auch aus *symm.* Di-[phenyl-2-tetrazolyl-5]-harnstoff beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure unter Druck. Das Amin liefert, in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung versetzt, eine Silbernitrat-Doppelverbindung, die, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver darstellt, bei 200° unter Zersetzung schmilzt und bei schnellem Erhitzen über freier Flamme schwach verpufft. Phenyl-2-amino-5-tetrazol löst sich zwar in starker Salzsäure, fällt aber aus der Lösung in heißer 20-proz. Salzsäure beim Erkalten unverändert wieder aus. Die Lösung in konz. Salzsäure gibt auf Zusatz von Natriumnitrit-Lösung eine gelbbraune, flockige, bald verschmierende Ausscheidung.

Eine gekühlte Lösung desamins in Eisessig liefert bei Zusatz von festem Natriumnitrit nach und nach eine bräunlichgelbe Ausscheidung, die, abgesaugt, mit Eisessig, Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet, ein bei schnellem Erhitzen über freier Flamme verpuffendes, gelbbraunes Pulver darstellt. Es gelang nicht, eine Diazoniumverbindung darzustellen.

Wie die Nitrosoverbindung soll auch die bei Einwirkung von Salpeter-schwefelsäure auf Phenyl-2-amino-5-tetrazol entstehende Nitroverbindung noch eingehender untersucht werden.

Die Benzylidenverbindung des Phenyl-2-amino-5-tetrazols entsteht beim mehrstündigen Erhitzen desselben mit überschüssigem Benzaldehyd auf dem Wasserbade und stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, feine, weiße Nadelchen dar, die bei 123° unter Braunfärbung schmelzen, nicht in Wasser, ziemlich in Äther und leicht in Alkohol löslich sind.

0.1062 g Sbst.: 27.2 ccm N (23°, 748 mm). — $C_{14}H_{11}N_5$. Ber. N 28.11. Gef. N 28.25.

Phenyl-2-acetylamino-5-tetrazol wird bei Einwirkung von überschüssigem Essigsäure-anhydrid in der Wärme auf das Amin erhalten. Feine, weiße Nadelchen und Blättchen aus Alkohol, die bei 177° nach vorhergehendem Sintern unter Gasentwicklung schmelzen. Nicht in Wasser, wenig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich.

0.1496 g Sbst.: 46.2 ccm N (20°, 748 mm). — $C_9H_9ON_6$. Ber. N 34.48. Gef. N 34.58.

Phenyl-2-acetylamino-5-tetrazol löst sich in Natronlauge und wird beim Erwärmen mit Pergrelo-Lösung unter Abspaltung der Acetylgruppe zur Azoverbindung oxydiert.

Azo-5,5'-di-[phenyl-2-tetrazol].

Eine Aufschlammung von 5 g (30 MM.) Phenyl-2-amino-5-tetrazol in 80 ccm Wasser wurde nach Zusatz von 7 g (55 mm) Calciumhypochlorit 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Der intensiv gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit heißer verd. Essigsäure und Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Chloroform umkrystallisiert. Ausbeute fast quantitativ. Feine, kanariengelbe Nadelchen, die unter vorhergehender Braunfärbung bei 148° schmelzen und bei schnellem Erhitzen über freier Flamme schwach verpuffen.

0.0928 g Sbst.: 0.1804 g CO_2 , 0.0218 g H_2O . — 0.0710 g Sbst.: 27.5 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{14}H_{10}N_{10}$. Ber. C 52.85, H 3.16, N 44.02. Gef. C 53.02, H 2.99, N 44.15.

Nicht in Wasser, kaum in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, mäßig in heißem Chloroform löslich. Azo-5,5'-di-[phenyl-2-tetrazol] färbt

sich, mit konz. Schwefelsäure übergossen, unter Gasentwicklung rot. Die Azoverbindung zeigt in alkalischer Aufschlammung wie Azo-5.5'-di-[phenyl-1-tetrazol] bei Einwirkung von Luft oder Wasserstoffsperoxyd ein eigenartiges Verhalten (Rückbildung von Phenyl-aminotetrazol), über das an anderer Stelle berichtet werden soll.

Hydrazo-5.5'-di-[phenyl-2-tetrazol].

Wurde durch Reduktion der Azoverbindung (in einer Aufschlammung in Eisessig) mit Zinkstaub bei Wasserbad-Temperatur gewonnen. Weißes Krystallpulver aus Alkohol oder Eisessig, Schmp. 184° (unter Gasentwicklung und Braunfärbung.)

0.0884 g Sbst.: 0.1708 g CO₂, 0.0284 g H₂O. — 0.0950 g Sbst.: 35.4 ccm N (12°, 758 mm).

C₁₄H₁₂N₁₀. Ber. C 52.48, H 3.78, N 43.75. Gef. C 52.71, H 3.60, N 43.92.

Nicht in Wasser, wenig in Äther, ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol, mäßig in heißem Eisessig, leicht in Chloroform löslich. Die Hydrazoverbindung löst sich, auch in feiner Verteilung ausgefällt, nicht in Natronlauge; sie reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung beim Erwärmen und wird durch Calciumhypochlorit-Lösung leicht wieder zur Azoverbindung oxydiert.

Heidelberg, Chem. Institut d. Univ., den 22. August 1925.

384. Adolf Müller: Über die Absorption des Äthylens durch Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 3. August 1925.)

Während die Absorption des Äthylens durch Schwefelsäure seit langem bekannt und vielfach untersucht worden ist, ist die analoge Reaktion mit Phosphorsäure bisher nicht bekannt¹⁾. Da Phosphorsäure mit Alkohol Äthylphosphorsäure²⁾ und bei höherer Temperatur Äthylen³⁾ bildet, sich also gegen Alkohol analog der Schwefelsäure verhält, lag die Vermutung nahe, daß auch die entgegengesetzte Reaktion, die Anlagerung des Äthylens an Phosphorsäure möglich sein wird.

Wie die unten beschriebenen Versuche zeigen, addiert sowohl Ortho- als auch Pyro- und Metaphosphorsäure Äthylen, wenn man diese Säuren mit dem Gas bei höherer Temperatur schüttelt. Die Absorptionsgeschwindigkeit wird sehr beeinflußt durch die Temperatur und die bereits aufgenommene Menge des Gases. Sie ist bei etwa 140° am größten. Bei dieser Temperatur und Atmosphärendruck absorbiert zu Beginn der Reaktion ungefähr: Orthophosphorsäure 21 ccm, Pyrophosphorsäure 80 ccm und Metaphosphorsäure

¹⁾ Lommel und Engelhardt, B. 57, 848 [1924], teilen mit, daß durch Zusatz von Phosphorsäure zu einer wäßrigen äthylenhaltigen Silbernitrat-Lösung die Tension des Äthylens bedeutend herabgedrückt wird, ohne eine Erklärung für die Wirkung der Phosphorsäure zu geben. Es ist zweifelhaft, ob sich hier Äthylphosphorsäure bildet wegen der Verdünnung der Phosphorsäure und wegen der leichten Abtrennbarkeit des Äthylens durch Evakuieren.

²⁾ Pelouze, A. 6, 129 [1833].

³⁾ Newth, Soc. 79, 915.