

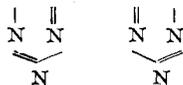
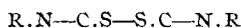
Druck die Stärke-Micelle so parallel zu orientieren, daß sich ein Faser-Diagramm zeigte. Dagegen konnten wir feststellen, daß die Gitterstruktur der Stärke viel leichter zerstörbar ist als die der Cellulose, und daß sie sich, wenn einmal zerstört, nicht wieder regenerieren läßt. Stärke, bei 20000 Atm. einem gleitenden Druck ausgesetzt, verliert ihr Röntgenogramm. Ebenso ist die in Formamid gequollene Stärke nach dem Ausfällen amorph. Von den beiden nach Pringsheim¹⁴⁾ dargestellten Komponenten Amylose und Amylopektin erwies sich nur die letztere als krystallinisch, die erstere jedoch als amorph. Ob diese amorphe Beschaffenheit der Amylose davon herrührt, daß durch die Methode der Isolierung das Gitter zerstört wird, oder daß die Amylose auch nativ nicht gittermäßig geordnet ist, können wir nicht entscheiden.

Die Tatsache, daß Stärke-Micelle sich nicht oder jedenfalls nur sehr schwer orientieren lassen, legt die Vermutung nahe, daß die Hauptvalenzketten kürzer als bei der Cellulose und nicht parallel zu länglichen Bündeln geordnet sind, sondern einem anderen, bis jetzt noch nicht klar erkennbaren Bauprinzip folgen.

172. R. Stollé, Fritz Henke-Stark und Hertha Perrey: Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Tetrazolyldisulfide.

(Eingegangen am 7. März 1929.)

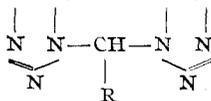
A. Schönberg, O. Schütz und J. Peter¹⁾ haben im Februar-Heft der diesjährigen „Berichte“ über die Spaltung des Diphenyldisulfids durch Diphenyl-diazomethan berichtet, wobei sie bei der Siedepunkt-Temperatur des Benzols das Diphenylmercaptol des Benzophenons erhielten. Wir²⁾ haben schon vor längerer Zeit die Einwirkung von Diazomethan, Diazo-äthan und Diazo-essigester auf in 1-Stellung substituierte Bis-[tetrazolyl-5]-disulfide:



I. R = C₆H₅; II. R = *p*-CH₃.C₆H₄; III. R = *o*-CH₃.C₆H₄;
IV. R = *m*-(CH₃)₂C₆H₃; V. R = CH₃.

untersucht.

Es wurden zwei Klassen von Verbindungen, zum Teil nebeneinander, erhalten, von denen der einen zunächst die Formel von Methylene-Anlagerungsprodukten:



VI. R = H, R' = C₆H₅; VII. R = H, R' = *p*-CH₃.C₆H₄; VIII. R = H, R' = *o*-CH₃.C₆H₄; IX. R = H, R' = *m*-(CH₃)₂C₆H₃; X. R = H, R' = CH₃; XI. R = CH₃, R' = C₆H₅; XII. R = COOC₂H₅, R' = C₆H₅;
XIII. R = COOCH₃, R' = C₆H₅.

¹⁴⁾ H. Pringsheim, B. 57, 888 [1924].

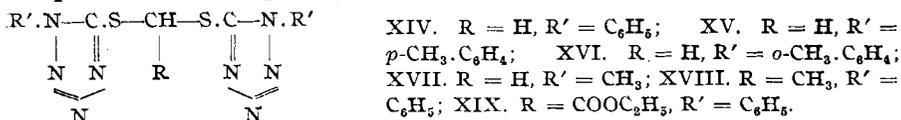
¹⁾ B. 62, 440 [1929].

²⁾ vergl. Ztschr. angew. Chem. 40, 604 [1927]. — Fr. Henke-Stark: Über Tetrazol-Abkömmlinge. Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1928. — H. Perrey: Über die Einwirkung von Diazo-methan, Diazo-äthan und Diazo-essigester auf Tetrazolyldisulfide. Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1928.

gegeben werden soll. Diese liefern mit Silbernitrat Niederschläge, die anscheinend nicht einheitlich sind³⁾, denn es wurden bei der Analyse keine auf Silbernitrat-Additionsverbindungen stimmende Werte erhalten. Für die angenommene Formel spricht, daß Diazo-methan nicht auf andere Disulfide⁴⁾ zur Einwirkung gebracht werden konnte. Auch lassen sich die bislang erhaltenen Ergebnisse der Spaltung, Reduktion und Oxydation⁵⁾ am besten mit der gemachten Annahme vereinigen.

Eine Spaltung der Schwefelbindung, wie sie Fr. v. Konek⁶⁾ bei dem Diantipryldisulfid und Di-homoantipryl-disulfid beobachtet hat, erfolgt bei Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (I) schon in der Kälte beim Schütteln mit Quecksilber unter Bildung des Hg(II)-Salzes des Phenyl-1-mercapto-5-tetrazols.

Neben diesen Methylenverbindungen konnte bei der Einwirkung von Diazo-methan auf Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (I) auch das entsprechende Mercaptal (XIV):



bei der Einwirkung auf Bis-[methyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (V) nur ein solches (XVII) herausgearbeitet werden, wobei natürlich auch in den anderen Fällen mit einer Bildung der Mercaptale zu rechnen ist. Solche wurden zu Vergleichszwecken durch Einwirkung der Dihalogenderivate auf die Natriumsalze der entsprechenden Mercapto-5-tetrazole dargestellt. Sie gaben, wie auch der Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-äther des α, β -Dimercapto-äthans, keine Niederschläge⁷⁾ mit alkohol. Silbernitrat-Lösung.

Über die Darstellung der im Schrifttum noch nicht angeführten Mercapto-5-tetrazol-Verbindungen⁸⁾ und deren Disulfide III, IV, V wird demnächst berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Diazo-methan auf Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (I).

I. Methylen-bis-[phenyl-1-dihydro-4.5-tetrazolylsulfid-5] (VI).

Zu 300 ccm durch Kältemischung gekühlter ätherischer Diazo-methan-Lösung (enthaltend 200 MM CH_2N_2) wurden nach und nach unter Rühren 64 g (180 MM) Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid gegeben, wobei lebhafte Stickstoff-Entwicklung statthatte. Das im Äther unlösliche Reaktionsprodukt stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbliche Prismen, Schmp. 124^0 ,

³⁾ Tetraphenyl-thioharnstoff gibt eine Silbernitrat-Additionsverbindung mit 1 Mol. AgNO_3 .

⁴⁾ Diäthylsulfid, Diphenylsulfid, Di-[naphthyl-1]-disulfid, das Disulfid des Mercapto-3-triazols-(1.2.4) und Diantipryldisulfid.

⁵⁾ über die nach Abschluß der Untersuchungen berichtet werden soll.

⁶⁾ B. 53, 1666 [1920].

⁷⁾ Die bei XIX im Versuchsteil angeführte Reaktion ist wohl auf eine Spaltung zurückzuführen.

⁸⁾ vergl. B. 55, 1289 [1922] und A. Strittmatter: Über Mercapto-tetrazole. Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1924, und die eingangs erwähnten Dissertationen.

dar, die sich bei etwa 160° zu zersetzen beginnen. Ausbeute: 61 g (166 mm). Nicht in Wasser, wenig in Äther, gut in heißem, weniger in kaltem Alkohol, spielend in Aceton, Benzol und Chloroform löslich.

0.1268 g Sbst.: 0.2262 g CO₂, 0.0367 g H₂O. — 0.0779 g Sbst.: 20.2 ccm N (18°, 763 mm). — 0.2804 g Sbst. in 22.114 g Benzol: Δ = 0.180°.

C₁₅H₁₂N₈S₂. Ber. C 48.87, H 3.28, N 30.43. Mol.-Gew. 368.

Gef. „ 48.67, „ 3.24, „ 30.54. „ 352.

Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung einen in der Hitze löslichen, aber nicht krystallinisch zu erhaltenden und wohl nicht einheitlichen Niederschlag⁹⁾.

2. Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-äther des Dimercapto-methans (XIV) wurde aus dem beim Eindunsten des ätherischen Filtrats verbleibenden braunen Öl durch Behandeln mit Methylalkohol in geringer Menge (1 g = 3 MM) herausgearbeitet und durch Schmp. 136° und Schmelzpunkt einer Mischprobe mit dem aus Methylenjodid oder Methylenchlorid mit Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol-natrium in siedender alkohol. Lösung gewonnenen Vergleichspräparat gekennzeichnet. Letzteres stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, Nadelchen und Blättchen, Schmp. 136°, dar, die sich bei weiterem Erhitzen bei etwa 175° zersetzen.

0.1510 g Sbst.: 0.2693 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.0523 g Sbst.: 13.55 ccm N (17°, 762 mm).

C₁₅H₁₂N₈S₂. Ber. C 48.87, H 3.28, N 30.43. Gef. C 48.66, H 3.22, N 30.58.

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, gut in heißem, weniger in kaltem Alkohol, spielend in Chloroform und heißem Benzol löslich. Die alkohol. Lösung liefert mit alkohol. Silbernitrat-Lösung keinen Niederschlag.

Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-äther des α, β-Dimercapto-äthans.

Die alkohol. Lösung von 10 g (50 MM) Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol-natrium wurde mit 9.4 g (50 MM) Äthylenbromid 3 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die sich beim Erkalten abscheidenden Krystalle stellen, nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, Blättchen vom Schmp. 150° dar. Bei schnellem Erhitzen tritt Verpuffung ein. Ausbeute: 6.5 g (17 mm).

0.1437 g Sbst.: 36.1 ccm N (17°, 770 mm).

C₁₆H₁₄N₈S₂. Ber. N 29.31. Gef. N 29.40.

Nicht in Wasser, kaum in Äther, ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung keinen Niederschlag¹⁰⁾.

Methylen-bis-[p-tolyl-1-dihydro-4.5-tetrazolylsulfid-5] (VII) wurde durch Einwirkung einer 3-proz. ätherischen Diazo-methan-Lösung (100 MM CH₂N₂) auf 32.2 g (85 MM) Bis-[p-tolyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (II) gewonnen. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, weißes Krystallpulver, das bei 108° schmilzt und bei weiterem Erhitzen bei etwa 160° beginnend Gasentwicklung zeigt. Ausbeute: 30.7 g (78 MM).

0.1748 g Sbst.: 44.3 ccm N (22°, 758 mm).

C₁₇H₁₆N₈S₂. Ber. N 28.28. Gef. N 28.41.

⁹⁾ Die bei verschiedenen Versuchen erhaltenen Niederschläge ergaben keine übereinstimmenden Stickstoff- und Silber-Werte.

¹⁰⁾ daher die Darstellung, da diese Feststellung uns von Wichtigkeit erschien.

Nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung einen weißen Niederschlag.

Der isomere

Bis-*[p*-tolyl-1-tetrazolyl-5]-äther des Dimercapto-methans (XV) konnte in dem ätherischen Filtrat zunächst nicht festgestellt werden, ließ sich aber durch Umsetzung von Methylenchlorid mit *p*-Tolyl-1-mercapto-5-tetrazol-natrium in heißer alkohol. Lösung gewinnen. Lange, weiße Nadeln, Schmp. 136°, die sich bei 145° zu zersetzen beginnen.

0.1471 g Sbst.: 37.2 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{17}H_{16}N_8S_2$. Ber. N 28.28. Gef. N 28.43.

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, gut in heißem Methyl- und Äthylalkohol löslich. Die alkohol. Lösung liefert mit alkohol. Silbernitrat-Lösung keinen Niederschlag.

Methylen-bis-*[o*-tolyl-1-dihydro-4.5-tetrazolylsulfid-5] (VIII) wurde aus Bis-*[o*-tolyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (III) und ätherischer Diazo-methan-Lösung in 85-proz. Ausbeute erhalten. Aus Methylalkohol prismatische Krystalle, die bei 118° schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen bei etwa 160° unter Gasentwicklung zu zersetzen beginnen.

0.1906 g Sbst.: 47.6 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{17}H_{16}N_8S_2$. Ber. N 28.28. Gef. N 28.29.

Nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in heißem Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung einen weißen Niederschlag. Bildung des Mercaptols (XVI) wurde zunächst nicht festgestellt.

Bis-*[o*-tolyl-1-tetrazolyl-5]-äther des Dimercapto-methans (XVI) wurde durch Umsetzung von *o*-Tolyl-1-mercapto-5-tetrazol-natrium mit Methylenchlorid in heißem Alkohol gewonnen. Prismen, die sich bei 161° zersetzen.

0.2362 g Sbst.: 58.4 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{17}H_{16}N_8S_2$. Ber. N 28.28. Gef. N 28.45.

Nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in heißem Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung liefert mit alkohol. Silbernitrat-Lösung keinen Niederschlag.

Methylen-bis-*[m*-xylyl-1-dihydro-4.5-tetrazolylsulfid-5] (IX).

Zu einer Lösung von 2 g (5 MM) Bis-*[m*-xylyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (IV) in 15 ccm trockenem Chloroform wurde unter Rühren und guter Kühlung eine ätherische Diazo-methan-Lösung (enthaltend 0.45 g = 10 MM CH_2N_2) gegeben, wobei lebhafte Stickstoff-Entwicklung wahrnehmbar war. Das beim Eindunsten der ätherischen Lösung verbleibende Öl erstarrte im Laufe von mehreren Monaten zu einer harten Masse, die aus Methylalkohol in feinen Nadelchen vom Schmp. 106° krystallisiert. Ausbeute: 1.8 g (4 MM).

0.1120 g Sbst.: 25.6 ccm N (17°, 766 mm).

$C_{19}H_{20}N_8S_2$. Ber. N 26.42. Gef. N 26.61.

Nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, mäßig in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol.

Silbernitrat-Lösung einen weißen Niederschlag, was für die Auffassung als Methylenverbindung spricht.

Einwirkung ätherischer Diazo-methan-Lösung auf Bis-[methyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (V): Bildung des Bis-[methyl-1-tetrazolyl-5]-äthers des Dimercapto-methans (XVII).

Das beim Eintragen von Bis-[methyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (V) in eine ätherische Diazo-methan-Lösung unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung entstehende Reaktionsprodukt stellte ein Gemisch dar, aus dem durch wiederholte Krystallisation aus absol. Alkohol Blättchen vom Schmp. 157⁰ in etwa 20-proz. Ausbeute und solche vom Schmp. 133⁰¹¹⁾ in sehr geringer Menge herausgearbeitet werden konnten. Erstere stellen das in der Überschrift bezeichnete Mercaptal (XVII) dar, das andererseits durch Umsetzung von Methyl-1-mercapto-5-tetrazol-natrium mit Methylenjodid in heißem Alkohol in quantitativer Ausbeute gewonnen wurde.

0.1298 g Sbst.: 0.1180 g CO₂, 0.0414 g H₂O. — 0.0896 g Sbst.: 35.90 ccm N (18⁰, 753 mm).

C₅H₈N₈S₂. Ber. C 24.57, H 3.30, N 45.88. Gef. C 24.79, H 3.57, N 45.62.

Wenig in kaltem, gut in heißem Wasser, kaum in Äther, mäßig in der Hitze in Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung keinen Niederschlag. Am Kupferoxyd-Stäbchen in die Flamme gebracht, färbt die Verbindung diese deutlich hellgrün.

Äthyliden-bis-[phenyl-1-dihydro-4.5-tetrazolylsulfid-5] (XI).

Bei der Einwirkung von überschüssiger, ätherischer Diazo-äthan-Lösung auf 7.1 g (20 MM) Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (I) wurden 7.4 g (19 MM) der Äthylidenverbindung erhalten. Aus Chloroform Krystallpulver, das sich bei 177⁰ zersetzt.

0.2210 g Sbst.: 0.4071 g CO₂, 0.0777 g H₂O. — 0.1230 g Sbst.: 32.8 ccm N (25⁰, 755 mm).

C₁₆H₁₄N₈S₂. Ber. C 50.22, H 3.69, N 29.31. Gef. C 50.20, H 3.90, N 29.40.

Nicht in Wasser, kaum in Äther, schwer in heißem Alkohol, leicht in heißer alkohol. Silbernitrat-Lösung löslich; aus letzterer scheidet sich beim Erkalten wohl die Silbernitrat-Additionsverbindung ab.

Der

Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-äther des α, α' -Dimercapto-äthans (XVIII)

wurde aus Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol-natrium und Äthylidenbromid in absol. Alkohol auch bei mehrstündigem Erhitzen nur in schlechter Ausbeute erhalten. Krystallpulver vom Schmp. 93⁰.

4.105 mg Sbst.: 7.590 mg CO₂, 1.455 mg H₂O. — 4.015 mg Sbst.: 1.10 ccm N (21⁰, 714 mm).

C₁₆H₁₄N₈S₂. Ber. C 50.26, H 3.66, N 29.32. Gef. C 50.43, H 3.96, N 29.88.

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, gut in heißem Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung keinen Niederschlag.

¹¹⁾ Diese stellen vielleicht das Methylen-Anlagerungsprodukt (X) dar; die Analysen haben aber nicht genau stimmende Werte ergeben.

[Methenyl-carbonsäure-äthylester]-bis-[phenyl-1-dihydro-4,5-tetrazolysulfid-5] (XII)

wurde durch längeres Erwärmen eines Gemisches von Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (I) mit überschüssigem Diazo-essigsäure-äthylester im siedenden Wasserbade gewonnen. Aus Alkohol Krystallpulver, das bei 104° schmilzt und sich bei etwa 150° unter Gasentwicklung zu zersetzen beginnt. Ausbeute 50%.

4.195 mg Sbst.: 7.560 mg CO₂, 1.390 mg H₂O. — 0.1517 g Sbst.: 33.3 ccm N (17°, 764 mm).

C₁₈H₁₆O₂N₈S₂. Ber. C 49.05, H 3.66, N 25.45. Gef. C 49.15, H 3.71, N 25.48.

Nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in Alkohol löslich. Auf Zusatz von Natronlauge, nicht von Soda-Lösung, tritt, wohl unter Zersetzung, Lösung ein, da letztere auf Zusatz von verd. Salzsäure unter Bildung eines schmierigen Niederschlages deutlich Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigt.

Die möglichst übersättigte, kalte Lösung des [Methenyl-carbonsäure-äthylester]-bis-[phenyl-1-dihydro-4,5-tetrazolysulfids-5] gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung einen gelbstichigen Niederschlag, der, mit wenig Alkohol gewaschen und getrocknet, dann beim Eintauchen in ein etwa 70° warmes Bad verpufft.

Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-äther des Dimercapto-essigsäure-äthylesters (XIX)

wurde durch mehrstündiges Erhitzen von Phenyl-1-mercapto-5-tetrazolnatrium mit Dichlor-essigsäure-äthylester in Benzol unter Druck auf etwa 150° gewonnen. Aus Methylalkohol weiße Prismen vom Schmp. 110°. Ausbeute ungefähr 50%.

3.530 mg Sbst.: 6.315 mg CO₂, 1.165 mg H₂O. — 0.1384 g Sbst.: 31.5 ccm N (20°, 744 mm).

C₁₈H₁₆O₂N₈S₂. Ber. C 49.06, H 3.66, N 25.48. Gef. C 48.79, H 3.69, N 25.60.

Nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in heißem Methyl- und Äthylalkohol löslich. Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung einen sich allmählich vermehrenden, weißen Niederschlag. Eine aus alkohol. Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällte Probe des Mercaptals geht auf Zusatz von Natronlauge erst beim Erwärmen, und zwar unter Spaltung in Lösung, da beim Ansäuern Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt.

[Methenyl-carbonsäure-methylester]-bis-[phenyl-1-dihydro-4,5-tetrazolysulfid-5] (XIII)

wurde durch mehrstündiges Erhitzen von Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (I) mit Diazo-essigsäure-methylester im siedenden Wasserbade bis zur Beendigung der Gasentwicklung gewonnen. Aus Alkohol Nadeln, die sich bei 139° zersetzen. Ausbeute etwa 50%.

0.1984 g Sbst.: 0.3465 g CO₂, 0.0686 g H₂O. — 0.1148 g Sbst.: 26.6 ccm N (19°, 760 mm). — 0.2064 g Sbst.: 0.2332 g BaSO₄.

C₁₇H₁₄O₂N₈S₂. Ber. C 47.85, H 3.31, N 26.28, S 15.04. Gef. C 47.63, H 3.68, N 26.51, S 15.51.

Nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in der Hitze, weniger in der Kälte in Alkohol löslich. Die heiße alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung einen weißen Niederschlag, der sich bei weiterem Erhitzen

wieder löst, wobei dann aber bald Abscheidung eines braunen Niederschlages, wohl in der Hauptmenge Schwefelsilber, eintritt.

Spaltung des Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-disulfids (I) durch Quecksilber unter Bildung des Quecksilbersalzes des Phenyl-1-mercapto-5-tetrazols.

Eine Lösung von 3.6 g (10 MM) Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid wurde mit 6 g (30 MM) Quecksilber etwa 20 Stdn. geschüttelt. Das Umsetzungsprodukt wurde von überschüssigem Quecksilber abgeschlämmt und aus Eisessig umkristallisiert. Feine Nadelchen (Ausbeute: 5 g = 10 MM), die sich bei 223° unter Schwarzfärbung zersetzen und in Eigenschaften und Zersetzungspunkt, auch dem einer Mischprobe, mit dem aus Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol-natrium und Quecksilberchlorid in alkohol. Lösung dargestellten Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol-quecksilber übereinstimmen.

Silbernitrat-Additionsverbindung des Tetraphenyl-thioharnstoffs.

Tetraphenyl-thioharnstoff wurde in alkohol. Lösung mit überschüssiger alkohol. Silbernitrat-Lösung versetzt. Der Niederschlag stellt, aus heißem Alkohol umkristallisiert, feine, haarförmige Nadelchen dar, die bei etwa 240° unt. Zers. und Braunfärbung schmelzen.

0.1008 g Sbst.: 0.0204 g Ag. — $C_{25}H_{20}N_2S$, $AgNO_3$. Ber. Ag 19.67. Gef. Ag 19.83.

Heidelberg, Chem. Institut d. Universität, März 1929.

173. R. Stollé: Zur Kenntnis des Amino-5-tetrazols. (Nach Versuchen von E. Schick, F. Henke-Stark und L. Krauss.)

(Eingegangen am 9. März 1929.)

Amino-5-tetrazol (I) ist von J. Thiele¹⁾ aus Carbamid-imid-azid, dem Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure auf Amino-guanidin, und von J. S. Smythe²⁾ aus Cyanamid und Stickstoffwasserstoffsäure, wobei wiederum zunächst die Bildung von Carbamid-imid-azid anzunehmen ist³⁾, dargestellt worden. Außerordentlich bequem ist die Gewinnung von Amino-5-tetrazol nach dem von R. Stollé und E. Schick angegebenen Verfahren⁴⁾ aus Stickstoffwasserstoffsäure und Dicyandiamid⁵⁾, so daß einige Ergänzungen der Thieleschen Untersuchungen gebracht werden können, besonders in bezug auf den bislang nicht bekannten Ersatz des Diazoniumrestes durch Hydroxyl, Wasserstoff und die Halogene.

¹⁾ A. 270, 55 [1892].

²⁾ Über sog. Diazo-guanidin, Inaug.-Dissertat. II, 49, Würzburg 1899.

³⁾ vergl. Hantzsch und Vagt, A. 314, 347 [1901].

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 426343.

⁵⁾ Für die freundliche Überlassung größerer Mengen des letzteren sage ich auch an dieser Stelle der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt in Frankfurt a. M. besten Dank.