

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 umkrystallisiert. 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 umkrystallisiert, 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.

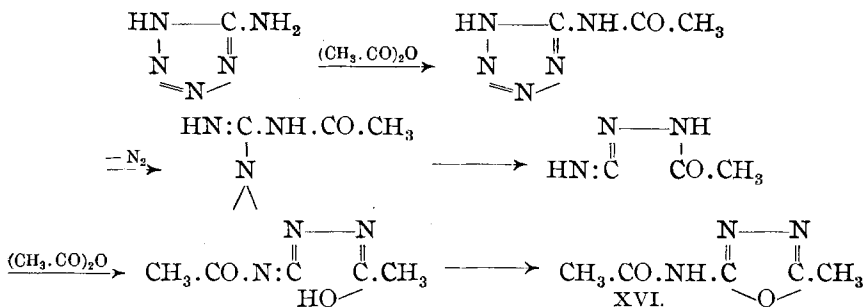
⁵⁾ Für die freundliche Überlassung größerer Mengen des letzteren sage ich auch an dieser Stelle der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt in Frankfurt a. M. besten Dank.



I. R = NH₂; II. R = NH₂, HNO₃; III. R = NH₂, HBr; IV. R = NH.
CO.NH.C₆H₅; V. R = NH.COOC₂H₅; VI. R = NH.CO.CH₃; VII. R =
OH; VIII. R = H; IX. R = Cl; X. R = Br; XI. R = J; XII. R =
N:N.NH.C₆H₄.NO₂ (p); XIII. R = N:N.N:C₆H₄:N $\begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array}$.Na; XIV. R =
NH.C(:NH).NH₂, HNO₃; XV. R = NH.C(:NH).NH₂.

Die Darstellung von Tetrazolyl-harnstoff⁶⁾ gelang auch bei veränderten Bedingungen nicht. Leicht ließen sich dagegen *N*-Phenyl-*N'*-tetrazolyl-harnstoff (IV) durch Umsetzung von Phenylisocyanat mit wasser-freiem Amino-5-tetrazol, ebenso Tetrazolyl-urethan (V) bei Anwendung von Chlor-kohlensäure-ester gewinnen. Versuche, die beiden Wasserstoffatome der Aminogruppe des Amino-5-tetrazols durch Acetylreste unter Anwendung von Acetylchlorid zu ersetzen, führten nur zu dem schon von J. Thiele⁷⁾ durch Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid erhaltenen Monoacetyl-amino-5-tetrazol (VI).

Eine eigenartige Aufspaltung wurde aber bei längerem Kochen von Amino-5-tetrazol mit Essigsäure-anhydrid unter Abspaltung eines Moleküls Stickstoff und Bildung von Methyl-2-acetyl-amino-5-furodiazol-(1.3.4), wohl im Sinne der nachstehenden Formelfolge, erzielt:



Das Endprodukt erwies sich als identisch mit dem von R. Stollé und K. Fehrenbach⁸⁾ durch Acetylierung von Methyl-2-amino-5-furodiazol-(1.3.4) erhaltenen Produkt, so daß die Konstitution sichergestellt ist. Die Angriffsstelle für Essigsäure-anhydrid bei der Spaltung des Tetrazol-Ringes scheint die saure NH-Gruppe des Tetrazol-Ringes zu sein; Methyl-1-amino-5-tetrazol zeigt beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid keine Stickstoff-Entwicklung, während eine solche unter den gleichen Bedingungen bei Anwendung von Tetrazol (VIII) eintritt⁹⁾.

Zur Darstellung der Tetrazol-diazonium-Lösungen wurde im wesentlichen das von C. Bülow¹⁰⁾ angegebene Verfahren benutzt. Tetrazol-diazoniumsulfat liefert beim Erwärmen mit Kupfer(II)-sulfat Oxy-5-tetrazol¹¹⁾ (VII), mit unterphosphoriger Säure Tetrazol¹²⁾ (VIII). Tetrazol-diazoniumchlorid-Lösung gibt mit Kupfer(II)-chlorid Chlor-5-tetrazol (IX), entsprechend Tetrazol-diazoniumbromid-Lösung in Gegenwart von

⁶⁾ J. Thiele, A. **287**, 234 [1895].

⁷⁾ A. **287**, 234 [1895].

⁸⁾ vergl. die demnächst im Journ. prakt. Chem. erscheinende Abhandlung.

⁹⁾ Das Einwirkungsprodukt ist zunächst noch nicht untersucht.

¹⁰⁾ B. **42**, 4436 [1909].

¹¹⁾ B. **34**, 3119 [1901]. — B. **57**, 1656 [1924].

¹²⁾ vergl. Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie, II. Band, 3. Teil, S. 670,

Kupfer(II)-bromid Brom-5-tetrazol¹³⁾ (X). Jod-5-tetrazol (XI) entsteht bei der Zersetzung von Tetrazol-diazoniumchlorid in Gegenwart von Jodkalium.

Die Kupplungsprodukte (XII) von Tetrazol-diazoniumchlorid mit *p*-Nitranilin und von *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit Amino-5-tetrazol sind gleich. Bemerkenswert ist der Farbumschlag bei Einwirkung von Alkali auf die Diazoamino-Verbindung, sobald nach Neutralisation des sauren Imin-Wasserstoff-Atoms des Tetrazol-Ringes Bildung einer *aci*-Nitro-Verbindung (XIII) und damit einer Chinongruppe eintritt.

Bei der Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Dicyandiamid in Gegenwart von Salpetersäure entsteht Guanylamino-5-tetrazol als salpetersaures Salz (XIV); die Base (XV) wird andererseits durch Anlagerung von Cyanamid an Amino-tetrazol erhalten.

Beschreibung der Versuche.

Amino-5-tetrazol (I)

wurde nach dem von R. Stollé und E. Schick¹⁴⁾ angegebenen Verfahren durch Einwirkung von wäßriger Stickstoffwasserstoffsäure auf Dicyandiamid dargestellt, wobei aber ein nur mäßiger Überschuß der ersteren genügt, und krystallisiert, wie J. Thiele¹⁵⁾ angibt, mit 1 Mol. Wasser in glänzenden Blättern oder großen Prismen vom Schmp. 199°. Ausbeute fast quantitativ.

0.1786 g Sbst.: 0.0932 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.1291 g Sbst.: 92.4 ccm N (16°, 754 mm).

CH₃N₅. Ber. C 14.11, H 3.55, N 82.35. Gef. C 14.24, H 3.71, N 82.37.

Die wäßrige Lösung gibt weder mit Bleizucker-, noch mit Bleiessig-Lösung einen Niederschlag.

Das schon von Smythe¹⁶⁾ durch Lösen von Amino-tetrazol in der berechneten Menge Salpetersäure hergestellte Nitrat (II) läßt sich bequemer aus der Lösung von Amino-tetrazol in mäßig konzentrierter heißer Salpetersäure beim Erkalten in viereckigen weißen Blättchen gewinnen, die sich unter vorhergehendem Schrumpfen lebhaft bei 174°, wie angegeben, zersetzen.

0.0756 g Sbst.: 37.3 ccm N (16°, 756 mm).

CH₄O₃N₆. Ber. N 56.76. Gef. N 56.94.

Das noch nicht dargestellte bromwasserstoffsäure Salz (III) wurde aus der Lösung von Amino-tetrazol in warmer, 40-proz. Bromwasserstoffsäure bei schnellem Abkühlen als Krystallbrei gewonnen und stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, viereckige Blättchen dar, die bei 110° zu schrumpfen beginnen, bei 118° schmelzen und bei weiterem Erhitzen bei etwa 150° lebhaft Gasentwicklung zeigen.

0.1152 g Sbst.: 42.4 ccm N (18°, 760 mm).

CH₄N₅Br. Ber. N 42.19. Gef. N 42.31.

Sehr leicht in heißem, weniger in kaltem Wasser, nicht in Äther, leicht in der Hitze in Alkohol löslich.

¹³⁾ Gazz. chim. Ital. **41**, I 62 [1911]; C. **1911**, I 1297.

¹⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 426343.

¹⁵⁾ A. **270**, 55 [1892]; vergl. dazu Hantzsch und Vagt, A. **314**, 362 [1901].

¹⁶⁾ Über sog. Diazo-guanidin, Inaug.-Dissertat., Würzburg 1899, und A. **314**, 352 [1901].

N-Phenyl-*N'*-[tetrazolyl-5]-harnstoff (IV).

8.5 g (100 MM) wasser-freies Amino-tetrazol wurden mit 27 g (200 MM) Phenylisocyanat drei Stunden auf 100° erwärmt. Das mit Äther ausgewaschene Reaktionsgemisch wurde mit Soda-Lösung behandelt. Der beim Ansäuern des Filtrates mit verd. Salzsäure gewonnene Niederschlag stellt, aus Alkohol krystallisiert, feine Nadelchen dar, die bei 245° unt. Zers. schmelzen. Ausbeute: 18 g (90 MM).

0.1152 g Sbst.: 40.9 ccm N (13.5°, 753 mm).

$C_8H_8ON_6$. Ber. N 41.8. Gef. N 41.27.

Nicht in Wasser und Äther, ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol löslich. Die aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser erhaltene Aufschlammung reagiert deutlich sauer auf Lackmus und löst sich in Soda und Alkalien. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung einen weißen Niederschlag, der sowohl in alkoholischem Ammoniak als auch in starker Salpetersäure nur schwer löslich ist.

[Tetrazolyl-5]-urethan (V).

8.5 g (100 MM) wasser-freies Amino-tetrazol wurden mit 22 g (200 MM) Chlor-kohlensäure-äthylester am Rückflußkühler 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Der nach Abdestillieren des überschüssigen Esters verbleibende Rückstand wurde mit Äther und etwas Alkohol gewaschen und aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 15 g (95 MM). Viereckige Blättchen, die bei 256° unt. Zers. schmelzen.

0.0937 g Sbst.: 36.8 ccm N (17°, 750 mm).

$C_4H_7O_2N_5$. Ber. N 44.59. Gef. N 44.74.

Schwer in der Hitze, kaum in der Kälte in Wasser und Alkohol und nur spurenweise in Äther löslich. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer. Das aus heiß gesättigter wäßriger Lösung auf Zusatz von Silbernitrat-Lösung gewonnene Silbersalz ist in Ammoniak und Salpetersäure löslich.

Methyl-2-[acetyl-amino]-5-furodiazol-(1.3.4) (XVI).

J. Thiele¹⁷⁾ hat beim Erwärmen von Amino-tetrazol mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid unter heftiger Reaktion das bei 269° schmelzende [Acetyl-amino]-5-tetrazol (VI) erhalten. Das gleiche Produkt entsteht beim Erwärmen von wasser-freiem Amino-tetrazol mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbade. Aus Essigsäure-anhydrid krystallisiert, Prismen, die bei 269° unt. Zers. und Gelbfärbung schmelzen.

0.0810 g Sbst.: 39.8 ccm N (20°, 750 mm).

$C_3H_5ON_5$. Ber. N 55.12. Gef. N 55.21.

Leicht in der Hitze, schwer in der Kälte in Wasser, Alkohol und Essigsäure-anhydrid, in Äther nur spurenweise löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit wäßriger Silbernitrat-Lösung einen weißen, flockigen Niederschlag, der sich in Ammoniak und heißer verd. Salpetersäure löst.

Wesentlich verschieden verläuft die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf wasser-freies Amino-tetrazol bei höherer Temperatur: 8.5 g (100 MM) des letzteren wurden mit 50 g (500 MM) Essigsäure-anhydrid

¹⁷⁾ A. 287, 234 [1895].

8 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die beim Erkalten und weiter beim Einengen der Lösung gewonnene Ausscheidung stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, Prismen vom Schmp. 180° dar¹⁸⁾. Ausbeute: 8.5 g (60 MM).

0.2232 g Sbst.: 0.3485 g CO₂, 0.097 g H₂O. — 0.1856 g Sbst.: 49.3 ccm N (21°, 752 mm).

C₆H₄O₂N₈. Ber. C 42.55, H 4.96, N 29.79. Gef. C 42.59, H 4.86, N 29.77.

Leicht mit schwach saurer Reaktion in Wasser, wenig in Äther, gut in heißem Alkohol, Essigester und Benzol löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat-Lösung erst auf Zusatz von etwas Ammoniak einen im Überschuß des letzteren löslichen Niederschlag; Reduktion tritt auch beim Erhitzen erst auf Zusatz von Natronlauge ein.

Oxy-5-tetrazol (Tetrazolol) (VII).

Eine im wesentlichen nach der Vorschrift von C. Bülow¹⁹⁾ dargestellte Tetrazol-diazoniumsulfat-Lösung, ausgehend von 10.3 g (100 MM) krystallwasser-haltigem Amino-5-tetrazol, wurde in dünnem Strahl unter Rühren zu einer auf 60° gehaltenen Aufschlämmung von 10 g Cuprihydroxyd in Wasser gegeben. Nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung wurde das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Kupfer, dann durch Zusatz von Chlorbarium von Schwefelsäure befreit. Der beim Eindampfen auf dem Wasserbade gewonnene Rückstand wurde wiederholt mit Aceton am Rückflußkühler ausgezogen. Die vereinigten Auszüge schieden nach dem Einengen schöne Krystalle ab, die, nochmals aus Wasser umkrystallisiert, den im Schrifttum²⁰⁾ angegebenen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt von 254° zeigten und auch durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe als Oxy-5-tetrazol (Tetrazolol) gekennzeichnet wurden. Ausbeute: 6.5 g (75 MM).

Oxy-5-tetrazol zeigt die von Freund und Paradies angegebenen Löslichkeits-Verhältnisse. Die Angabe eines Unterschiedes im Schmelzpunkt von aus Wasser oder Aceton umkrystallisierten Präparaten konnte nicht bestätigt werden.

Das von den genannten Forschern schon dargestellte Disilbersalz ist schwer in Ammoniak löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Quecksilberchlorid-Lösung keinen Niederschlag, mit Eisenchlorid-Lösung keine Färbung, dagegen mit Quecksilber(I)-nitrat-Lösung einen Niederschlag, der beim Erhitzen im Schmelzpunkts-Röhrchen detoniert.

Tetrazol (VIII).

Die aus 10.3 g (100 MM) krystallwasser-haltigem Amino-tetrazol bereiteete Tetrazol-diazoniumsulfat-Lösung wurde unter Rühren zu einer auf etwa 60° gehaltenen wäßrigen Lösung von 30 g unterphosphoriger Säure²¹⁾ ($d = 1.15$) und 25 g (100 MM) krystallwasser-haltigem Kupfersulfat in 200 ccm Wasser gegeben. Das nach und nach ausfallende, hellgraue Kupfersalz wurde nach Zusatz von etwas Salzsäure mit Schwefel-

¹⁸⁾ die auch in den Eigenschaften mit dem von K. Fehrenbach: Über Amino-Abkömmlinge von Thio- und Furodiazolen-(1.3.4), Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1929, durch Acetylieren von Methyl-2-amino-5-furodiazol-(1.3.4) erhaltenen Produkt übereinstimmten. ¹⁹⁾ B. 42, 4436 [1909].

²⁰⁾ M. Freund und Th. Paradies, B. 34, 3119 [1901]; R. Stollé und G. Adam, B. 57, 1656 [1924].

²¹⁾ Wie diese wirkt auch arsenige Säure in alkalischer Lösung.

wasserstoff zerlegt. Das aus dem beim Eindunsten des Filtrats im Vakuum verbleibenden Rückstand durch Ausziehen mit Essigester gewonnene Produkt zeigt die für Tetrazol im Schrifttum²²⁾ angegebenen Eigenschaften. Wäßrige Tetrazol-Lösung gibt mit Quecksilber(I)-nitrat-Lösung einen weißen Niederschlag, der bei schnellem Erhitzen in Schmelzpunkts-Röhrchen bei etwa 230° nur schwach verpufft.

Chlor-5-tetrazol (IX).

Eine aus 10.3 g (100 MM) krystallwasser-haltigem Amino-5-tetrazol bereitete Tetrazol-diazoniumchlorid-Lösung wurde nach und nach unter Umrühren zu einer Lösung von 9.4 g (55 MM) krystallwasser-haltigem Kupferchlorid in 100 ccm Wasser gegeben, wobei dauernd Stickstoff-Entwicklung wahrnehmbar war. Das ausgeschiedene, hellblaue Kupfersalz wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 11.9 g (44 MM).

0.1972 g Sbst., als CuS gefällt: 0.0576 g CuO.

$C_2N_4Cl_2Cu$. Ber. Cu 23.50. Gef. Cu 23.34.

Das Kupfer(II)-salz des Chlor-5-tetrazols detoniert, im Schmelzpunkts-Röhrchen schnell in die Flamme gebracht, sehr lebhaft. Löslich in heißen verd. Mineralsäuren.

27 g (100 MM) des Kupfersalzes in heißer verd. Salzsäure wurden durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Der beim Eindunsten des Filtrates im Vakuum verbleibende Rückstand stellt, aus Benzol umkrystallisiert, lange Nadeln dar, die unter vorhergehendem Schrumpfen bei 73° schmelzen und sich bei etwa 120° zu zersetzen beginnen. Ausbeute: 17.1 g (164 MM).

0.0794 g Sbst.: 37.35 ccm N (13°, 737 mm).

CHN_4Cl . Ber. N 53.63. Gef. N 53.63.

Das Chlor-5-tetrazol ist leicht in Äther, Alkohol und mit stark saurer Reaktion in Wasser löslich. Die wäßrige Lösung liefert mit Silbernitrat-Lösung einen leicht in Ammoniak löslichen, gelatinösen Niederschlag; dieser fällt aus der Lösung in viel warmer starker Salpetersäure beim Abkühlen in glänzenden Blättchen aus.

Schweflige Säure greift Chlor-5-tetrazol auch bei längerer Einwirkung in der Hitze nicht an, ebensowenig Natriumsulfit- oder Natriumäthylat-Lösung auch bei mehrstündigem Kochen.

Brom-5-tetrazol (X).

Eine aus einer alkalischen Lösung von 10.3 g (100 MM) krystallwasser-haltigem Amino-tetrazol, Natriumnitrit und 40-proz. Bromwasserstoffsäure dargestellte Tetrazol-diazoniumbromid-Lösung wurde nach und nach unter Rühren zu einer Lösung von 4 g (55 MM) feinem Kupferoxyd in der entsprechenden Menge 40-proz. Bromwasserstoffsäure nach Zusatz von 100 ccm Wasser und 0.5 g Kupferbronze gegeben. Das nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung gewonnene grüne Kupfer(II)-salz detoniert, gut ausgewaschen und getrocknet, im Schmelzpunkts-Röhrchen schnell in die Flamme gebracht, sehr lebhaft. Ausbeute etwa 15 g (rund 40 MM). Löslich in warmen verd. Mineralsäuren. Das durch Zerlegung

²²⁾ vergl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, II. Band, 3. Teil, S. 670, Anm. 3.

des Kupfer(II)-salzes in heißer Salzsäure-Lösung mit Schwefelwasserstoff gewonnene Brom-5-tetrazol stellt, aus Wasser umkrystallisiert, ein feines Krystallpulver dar, das unter vorhergehendem Schrumpfen bei 156° unter Gasentwicklung und Braunfärbung schmilzt. Ausbeute zwischen 80 und 90%.

0.1325 g Sbst.: 44.0 ccm N (16°, 742 mm).

CHN₄Br. Ber. N 37.62. Gef. N 37.60.

Ziemlich mit stark saurer Reaktion in Wasser, gut in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol, mäßig in der Hitze, weniger in der Kälte in Benzol löslich; aus der heißen Lösung in letzterem krystallisiert es in Nadelchen.

E. Oliveri-Mandalà²³⁾ gibt den Schmelzpunkt etwas niedriger, zu 147—148°, an und erwähnt, daß es in der Kälte in Benzol und Wasser unlöslich ist und sich andererseits an der Luft langsam gelb zu färben beginnt, was wir nicht beobachtet haben.

Die wäßrige Lösung gibt mit Quecksilberchlorid keinen, mit Silbernitrat-Lösung einen flockigen weißen Niederschlag, der sich in Ammoniak und heißer Salpetersäure löst.

Starkes Alkali und andererseits auch wäßrige schweflige Säure sind bei längerem Erhitzen ohne Einwirkung; dagegen spaltet eine konz. wäßrige Lösung von Natriumsulfit beim Erhitzen nach und nach Brom ab. Es gelang bislang nicht, Brom-5-tetrazol mit Magnesium umzusetzen.

Jod-5-tetrazol (XI).

Eine aus 10.3 g (100 MM) krystallwasser-haltigem Amino-5-tetrazol gewonnene Diazoniumchlorid-Lösung wurde in kleinen Anteilen unter Rühren zu einer Lösung von 20 g (120 MM) Jodkalium in 100 ccm Wasser gegeben. Die nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung von ausgeschiedenem Jod getrennte und auf dem Wasserbade eingeeengte Lösung schied beim Erkalten gelbstichige Blättchen ab, die, aus Alkohol umgelöst, ein farbloses Krystallpulver darstellten. Dieses zersetzt sich bei etwa 190° unter starker Jod-Entwicklung und bisweilen unter Feuer-Erscheinung. Ausbeute bis zu etwa 40 g (70 MM).

0.2126 g Sbst.: 53.65 ccm N (15°, 754 mm).

CHN₄J. Ber. N 28.60. Gef. N 28.62.

Gut in der Hitze, mäßig in der Kälte mit saurer Reaktion in Wasser, ziemlich schwer in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat-Lösung einen weißen Niederschlag des Silbersalzes, das sich leicht in Ammoniak, schwer und erst in der Hitze in Salpetersäure löst. Bildung von Jodsilber tritt auch bei längerem Erwärmen mit 20-proz. Silbernitrat-Lösung nicht ein.

Schweflige Säure und Natriumsulfit-Lösung reduzieren Jod-5-tetrazol zu Tetrazol. 3 g (15 MM) des ersteren wurden in wäßriger Lösung etwa 3 Stdn. unter Erhitzen am Rückflußkühler mit Schwefeldioxyd behandelt, von letzterem durch Kochen und von der gebildeten Schwefelsäure durch Zusatz von Chlorbarium befreit. Das Filtrat wurde unter Zusatz von etwas Natriumthiosulfat eingedampft. Das gebildete Tetrazol wurde dem Trockenrückstand zunächst mit Aceton entzogen, dann aus einem Gemisch von Aceton und viel Benzol umkrystallisiert. Feine Nadeln vom Schmp. 150°, Ausbeute etwa 1 g (14.5 MM). 60-proz. Natronlauge wirkt

²³⁾ Gazz. chim. Ital. 41, I 62 [1911]; C. 1911, I 1297.

auf Jod-tetrazol bei längerem Kochen unter Bildung von Tetrazolol ein, während eine 25-proz. Natriumäthylat-Lösung Tetrazol liefert.

N^1 -[Tetrazolyl-5]- N^3 -[nitro-4'-phenyl]-triazin (XII).

Eine aus 10.3 g (100 MM) krystallwasser-haltigem Amino-5-tetrazol hergestellte Tetrazol-diazoniumchlorid-Lösung wurde unter Rühren in eine wäßrige Aufschlämmung von 13.5 g (100 MM) *p*-Nitranilin getropft²⁴). Die im Laufe von etwa 4 Stdn. gebildete gelbe Ausscheidung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbliche Prismen, deren Verpuffungspunkt, in dem Bloc Maquenne bestimmt, bei etwa 169° liegt, wenn letzterer vorher fast bis zu dieser Temperatur erhitzt wird. Eine Bestimmung im Schmelzpunkts-Apparat ist nicht zugänglich, da die Verpuffung zu lebhaft ist. Ausbeute 18 g (75 MM).

3.600 mg Sbst.: 4.825 mg CO₂, 1.060 mg H₂O. — 0.1064 g Sbst.: 44.2 ccm N (16°, 754 mm).

C₇H₈O₂N₈. Ber. C 35.9, H 2.56, N 47.87. Gef. C 36.35, H 4.14²⁵, N 47.81.

Nicht in Wasser, wenig in Äther, ziemlich in heißem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung einen orangegelben Niederschlag, wohl des Monosilbersalzes, der sich auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak dann rötlich (mehr oder weniger vollständige Bildung eines Disilbersalzes) färbt.

Bei vorsichtigem Zusatz von Soda-Lösung oder Alkalien zu der aus Alkohol mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällten Diazoaminoverbindung tritt Lösung mit zunächst gelber Farbe ein, die dann ziemlich scharf in ein intensives Rot (XIII) umschlägt.

0.2160 g (0.92 MM) Tetrazolyl-[nitro-4-phenyl]-triazin verbrauchten bis zu diesem Farbumschlag 8.9 ccm (0.89 MM) *n*/₁₆-KOH statt 9.2 ccm.

Durch Zusatz von Mineralsäuren wird die freie Verbindung unverändert wieder ausgefällt.

Tetrazolyl-[nitro-4-phenyl]-triazin (XII) wird andererseits durch Kuppelung von *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit Amino-5-tetrazol erhalten, wobei allerdings mehr oder weniger große Mengen von Di-[nitro-4-phenyl]-triazin²⁶) entstehen. Das so gewonnene Triazenderivat zeigte den gleichen Verpuffungspunkt von 165°.

0.0828 g Sbst.: 35.8 ccm N (23°, 753 mm).

C₇H₈O₂N₈. Ber. N 47.87. Gef. N 48.03.

Die Trennung der beiden Triazine ließ sich entweder durch Behandeln mit Äther und heißem Alkohol oder durch Überführung des Di-[nitro-4-phenyl]-triazins in das charakteristische, fast unlösliche Natriumsalz und Fällen der Mutterlauge mit Säure erzielen.

Die aus Tetrazol-diazoniumchlorid mit Anilin zu erhaltende Diazoaminoverbindung zeigt einen Verpuffungspunkt von 97° und wurde

²⁴) Bei Anwendung eines gläsernen Tropftrichters wie von Glasgefäßen überhaupt ist stets mit einer Zertrümmerung derselben infolge Explosion der Tetrazol-diazoniumlösungen zu rechnen; soweit zugänglich, wurden letztere daher stets in Email- oder Aluminium-Gefäßen dargestellt und verwandt.

²⁵) Der zu hohe Wasserstoff-Wert ist wohl damit zu erklären, daß wegen der Explosionsgefahr mit sehr viel Kupferoxyd gemischt werden mußte.

²⁶) B. 27, 1952 [1894].

nur durch Behandeln mit Äther, da kein geeignetes Krystallisationsmittel gefunden werden konnte, gereinigt.

0.0756 g Sbst.: 35.2 ccm N (23°, 757 mm).

$C_7H_7N_7$. Ber. N 51.85. Gef. N 52.01.

Salpetersaures [Guanyl-amino]-5-tetrazol (XIV).

Die heiße Lösung von 17 g (200 MM) Dicyandiamid in 250 ccm Wasser wurde abgeschreckt und mit 80 ccm einer etwa 22-proz. Stickstoffwasserstoffsäure (420 MM) und 20 ccm konz. Salpetersäure²⁷⁾ versetzt. Das im Verlaufe von einigen Tagen abgeschiedene Reaktionsprodukt stellt, aus verd. Salpetersäure umkrystallisiert, weiße Blättchen dar, die bei etwa 183° unter vorhergehender Gelbfärbung schwach verpuffen. Ausbeute: 32 g (180 MM).

0.0958 g Sbst.: 48.6 ccm N (16°, 754 mm).

$C_2H_5N_7$, HNO_3 . Ber. N 58.96. Gef. N 58.38.

Mäßig in Wasser mit saurer Reaktion, nicht in Äther, ziemlich schwer in Alkohol löslich. Die bei wiederholtem Umkrystallisieren des Nitrates aus Wasser erhaltene freie Base (XV) stimmte mit dem Anlagerungsprodukt von Cyanamid an Amino-5-tetrazol überein, womit die Konstitution auch des salpetersauren Salzes erwiesen ist.

[Guanyl-amino]-5-tetrazol (XV).

Die Lösung von 2.5 g (60 MM) Cyanamid und 6 g (60 MM) krystallwasserhaltigem Amino-5-tetrazol in 20 ccm Wasser wurde 4 Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Das sich nach und nach abscheidende Kondensationsprodukt stellt, aus Wasser umkrystallisiert, ein weißes Pulver dar, das bei 300° noch nicht geschmolzen ist. Ausbeute: 6 g (52 MM).

4.400 mg Sbst.: 3.040 mg CO_2 , 1.580 mg H_2O — 0.0635 g Sbst.: 42.1 ccm N (16°, 762 mm).

$C_2H_5N_7$. Ber. C 18.9, H 3.96, N 77.15. Gef. C 18.85, H 4.02, N 77.13.

Mäßig in Wasser mit saurer Reaktion, nicht in Äther, ziemlich in heißem Alkohol löslich; aus der heißen Lösung in diesem fällt es in Blättchen aus. Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat-Lösung eine durchsichtige Gallerte. Das durch Krystallisation der Base aus heißer Salpetersäure in Blättchen gewonnene salpetersaure Salz (XIV) stimmt mit dem bei Umsetzung von Dicyandiamid mit Stickstoffwasserstoffsäure in Gegenwart von Salpetersäure erhaltenen überein.

Die Spaltung des [Guanyl-amino]-5-tetrazols (XV) durch Erhitzen mit Wasser auf 200° lieferte Amino-5-tetrazol (I), Ammoniak und Kohlensäure, daneben aber auch gewisse Mengen Stickstoff, die wohl von einer Zersetzung eines Teiles des Amino-tetrazols herrühren.

Heidelberg, Chem. Institut d. Universität.

²⁷⁾ Der Zusatz war erfolgt, um etwa bei der Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Dicyandiamid bzw. durch Spaltung entstehendes Cyanamid gebildetes Carbamidimid-azid als leicht lösliches Nitrat zu fassen; vergl. A. 270, 46 [1892] und A. 314, 350 [1901].