

Kochen nicht reduziert. Nach 2 Min. langer Hydrolyse mit  $n/1$ -Salzsäure bei Zimmer-Temperatur wurde Fehlingsche Lösung bereits in der Kälte stark reduziert.

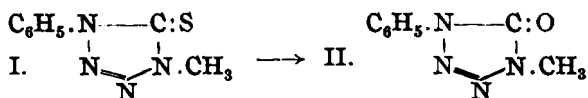
Bis- $[p$ -nitrophenyl-hydraxon] der Iso-rhamnonose.

0.1 g Trehalosedien wird in 1 ccm  $n/10$ -Schwefelsäure gelöst und die Lösung  $1\frac{1}{2}$  Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Sodann wird die Lösung mit einer eingestellten Baryt-Lösung genau neutralisiert, vom ausgefallenen Bariumsulfat abfiltriert und im Vakuum auf 0.5 ccm eingengt. Der Rückstand wird mit einer Lösung von 0.4 g  $[p$ -Nitro-phenyl]-hydrazin in 5 ccm Eisessig versetzt; sodann werden etwa 20 ccm Wasser hinzugegeben. Nach einigen Tagen wird der rotbraune, krystalline Niederschlag abgesaugt und nochmals umkrystallisiert durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser: Schmp.  $116-118^{\circ}$  (korr.). Misch-Schmp. mit dem früher dargestellten Bis- $[p$ -nitrophenyl-hydraxon] der Iso-rhamnonose:  $117-119^{\circ}$  (korr.).

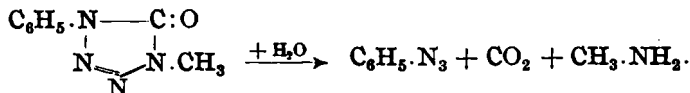
#### 140. R. Stollé, F. Pollecoff und Fr. Henke-Stark: Über Tetrazol-dihydrid-Abkömmlinge.

(Eingegangen am 13. März 1930.)

Um die Konstitution des von R. Stollé und H. Perrey<sup>1)</sup> bei der reduktiven Spaltung von Bis- $[$ phenyl- $1$ -thio- $5$ -dihydro- $4,5$ -tetrazolyl- $4$ - $]$ -methans<sup>2)</sup> erhaltenen Phenyl- $1$ -methyl- $4$ -thio- $5$ -tetrazol-dihydrids- $4,5$  (I) zu beweisen, wurde letzteres zunächst in die Oxoverbindung (II) übergeführt,



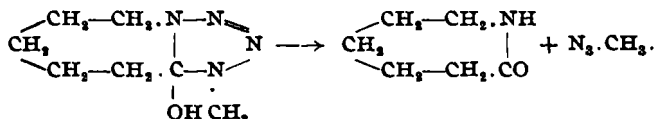
diese dann, wenn auch nicht quantitativ, durch Behandeln mit starker Natronlauge im Phenylazid, Kohlensäure und Methylamin gespalten<sup>3)</sup>:



<sup>1)</sup> B. 63, 670 [1930].

<sup>2)</sup> B. 62, 1113 [1929].

<sup>3)</sup> Nach einer Mitteilung von Hrn. Prof. Dr. K. Fr. Schmidt hat im wissenschaftlichen Laboratorium der Firma Knoll A.-G. Hr. Dr. Wolf einen Abkömmling des Tetrazol-dihydrids durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das Anlagerungsprodukt von Jodmethyl an Cardiazol (Pentamethylen-tetrazol) gewonnen. Dasselbe spaltet bei der Einwirkung von Alkali Methylazid unter Bildung von  $\epsilon$ -Leucin-lactam ab:









## Spaltung von Phenyl-1-methyl-4-oxo-5-tetrazol-dihydrid-4.5 (II).

8.8 g (50 MM) Phenyl-1-methyl-4-oxo-5-tetrazol-dihydrid-4.5 wurden etwa 100 Stdn. mit 100 ccm 40-proz. Natronlauge am Rückflußkühler verkocht, wobei das entwickelte Gas durch eine Waschflasche mit Salzsäure zur Bindung des Methylamins geleitet wurde. Die so gewonnene Menge Gas<sup>7)</sup> entsprach etwa 10 MM, auf Stickstoff berechnet. Durch Eindampfen des Inhaltes der Waschflasche wurden 1.8 g (27 MM) Methylamin-Hydrochlorid gewonnen (nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende Blättchen vom Schmp. 227<sup>0</sup>).

Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert; das beim Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung zurückbleibende, braun gefärbte Öl zeigte den Geruch des Phenylazids und ging im Vakuum-Exsiccator nach und nach in die zum Trocknen bestimmte Schwefelsäure, diese tiefblau färbend, über.

Das aus Phenyl-hydrazin dargestellte Phenylazid zeigte das gleiche Verhalten und lieferte ebenfalls bei Zerlegung der blau gefärbten Schwefelsäure-Lösung mit Wasser *p*-Amino-phenol-sulfonsäure. E. Bamberger<sup>8)</sup> hat bei der Einwirkung von Phenylazid auf 1 Vol. H<sub>2</sub>O und 3 Vol. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ebenfalls Amino-phenol-sulfonsäure dargestellt, allerdings bei Siedehitze, ohne eine auch nur vorübergehende Blaufärbung zu erwähnen.

Außerdem wurde das bei der Spaltung von Phenyl-1-methyl-4-oxo-5-tetrazol-dihydrid-4.5 mit Alkali gewonnene Öl als Phenylazid durch Überführung in Diazo-amino-benzol<sup>9)</sup> bei der Behandlung mit Phenyl-magnesiumbromid sichergestellt.

Der Versuch, Phenyl-1-methyl-4-oxo-5-tetrazol-dihydrid-4.5 mit Natrium in alkohol. Lösung im Kohlensäure-Strom zu reduzieren, führte zu Spaltungsprodukten, unter denen sich geringe Mengen *N*-Phenyl-*N'*-methyl-harnstoff und Anilin nachweisen ließen.

[Diphenylen-methylen]-4.4'-bis-[phenyl-1-thio-5-dihydro-4.5-tetrazol] bzw. Dithio-5.5', 5.5'-[diphenylen-methylen]-4.4'-bis-[phenyl-1-dihydro-4.5-tetrazol] (V bzw. Va).

Die benzolische Lösung von 35.4 g (100 MM) Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (III) wurde mit 19.2 g (100 MM) Diphenylen-diazomethan etwa 10 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die beim Erkalten und Einengen der benzolischen Lösung gewonnene Ausscheidung wurde durch Auskochen mit Methylalkohol, in dem der Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-äther des Diphenylen-dimercapto-methans in der Hitze leicht löslich ist, und durch Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig rein erhalten. Krystallpulver, das bei 162<sup>0</sup> unt. Zers. schmilzt. Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit dem aus Phenyl-1-mercaptop-5-tetrazol-silber und Fluorenon-9.9-dichlorid gewonnenen Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-äther des Diphenylen-dimercapto-methans<sup>10)</sup> sinkt. Ausbeute: 41 g (79 MM).

3.940 mg Sbst.: 8.995 mg CO<sub>2</sub>, 1.280 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1312 g Sbst.: 25.45 ccm N (21<sup>0</sup>, 756 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 62.52, H 3.49, N 21.62. Gef. C 62.28, H 2.88, N 21.85.

<sup>7)</sup> Es wurde allerdings nicht auf Kohlenoxyd geprüft, aber die Spaltung in Phenylazid, Kohlensäure und Methylamin verläuft unter den angewandten Bedingungen offenbar nicht quantitativ.

<sup>8)</sup> A. 443, 195 [1925].

<sup>9)</sup> vergl. O. Dimroth, B. 36, 910 [1903].

<sup>10)</sup> vergl. S. 971.

Nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, kaum in Äther, mäßig in heißem Alkohol und Eisessig löslich.

Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung in der Hitze einen Niederschlag, der beim weiteren Erwärmen nach und nach in feine Nadelchen übergeht. Mit alkohol. Quecksilberchlorid-Lösung liefert sie dagegen auch beim Erwärmen keinen Niederschlag.

Aus den methylalkohol. Auszügen konnten noch etwa 2 g des Bis-[phenyl-1-tetrazol-5]-äthers des Diphenylen-dimercapto-methans vom Schmp. 159° gewonnen werden. (Durch Übereinstimmung der Eigenschaften und des Schmelzpunktes auch einer Mischprobe sichergestellt.)

#### Phenyl-1-*ms*-fluorenyl-4-thio-5-tetrazol-dihydrid-4.5 (VII).

5.2 g (10 MM) [Diphenylen-methylen]-4.4'-bis-[phenyl-1-thio-5-dihydro-4.5-tetrazol] wurden mit 15 g Zinkstaub in 100 ccm Eisessig und 150 ccm konz. Salzsäure in der Wärme bis zur fast vollständigen Auflösung des Zinkstaubs behandelt. Die schon in der Hitze abgeschiedenen verfilzten Nadelchen wurden durch einmalige Krystallisation aus Alkohol rein erhalten. Schmp. 186°. Bei weiterem Erhitzen tritt bei über 200° Gasentwicklung ein. Ausbeute: 2.9 g (8.5 MM).

4.590 mg Sbst.: 11.910 mg CO<sub>2</sub>, 1.700 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1076 g Sbst.: 15.9 ccm N (22°, 752 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. C 70.14, H 4.12, N 16.37. Gef. C 70.77, H 4.14, N 16.48.

Nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, mäßig in Äther und heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung keinen Niederschlag, wohl mit alkohol. Quecksilberchlorid-Lösung nach einigem Stehen.

Aus dem heißen Eisessig-Salzsäure-Filtrat wurden durch Zusatz von Wasser 1.4 g (8 MM) Phenyl-1-mercaptop-5-tetrazol gewonnen.

Beim Verkochen von Phenyl-1-*ms*-fluorenyl-4-thio-5-tetrazol-dihydrid-4.5 in Dekalin oder Tetralin tritt keine Veränderung ein.

#### Phenyl-1-*ms*-fluorenyl-4-oxo-5-tetrazol-dihydrid-4.5 (VIII).

Eine Aufschlammung von 3.5 g (10 MM) Phenyl-1-*ms*-fluorenyl-4-thio-5-tetrazol-dihydrid-4.5 (VII) in 50 ccm Alkohol und 20 ccm Perhydrol wurde etwa 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Das ungelöst bleibende Reaktionsprodukt ließ sich durch wiederholte gebrochene Krystallisation aus Eisessig in einen bei 192° (bei weiterem Erhitzen tritt bei etwa 210° Zersetzung unter Gasentwicklung ein) und einen bei etwa 300° schmelzenden Körper zerlegen. Ersterer stellt die erwartete Oxoverbindung dar.

4.470 mg Sbst.: 12.070 mg CO<sub>2</sub>, 1.750 mg H<sub>2</sub>O. — 3.825 mg Sbst.: 0.584 ccm N (22°, 745 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 73.59, H 4.33, N 17.18. Gef. C 73.65, H 4.33, N 17.32.

Nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, mäßig in Äther und heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung liefert weder auf Zusatz von alkohol. Silbernitrat-Lösung noch von alkohol. Quecksilberchlorid-Lösung einen Niederschlag.

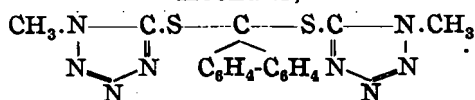
Der bei etwa 300° unter Rotbraunfärbung und Zersetzung schmelzende Anteil stellt *N*-Phenyl-*N'*-*ms*-fluorenyl-harnstoff dar, wie durch den



Nicht in Wasser und Natronlauge, kaum in Äther, schwer in heißem, kaum in kaltem Alkohol löslich.

Die heiße alkohol. Lösung gibt, mit alkohol. Silbernitrat-Lösung versetzt, nach und nach einen weißen, amorphen Niederschlag, der sich nicht in heißem Alkohol, schwer in alkohol. Ammoniak löst. Mit alkohol. Quecksilberchlorid-Lösung entsteht kein Niederschlag.

Bis-[methyl-1-tetrazolyl-5]-äther des Diphenylen-dimercapto-methans,



3 g (12 MM) Methyl-1-mercapto-5-tetrazol-silber wurden mit 1.5 g (6 MM) Fluorenon-*ms*-dichlorid<sup>12)</sup> und 50 ccm Benzol im Druckgefäß auf 130—150° erhitzt. Der beim Eindunsten des benzolischen Filtrats verbleibende Rückstand stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, ein gelblich-braunes Krystallpulver vom Schmp. 172° dar. Ausbeute: 1.3 g (3 MM). Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit [Diphenylen-methylen]-4.4'-bis-[methyl-1-thio-5-dihydro-4.5-tetrazol] (VI) vom Schmp. 181° sinkt.

0.1113 g Sbst.: 28.0 ccm (21°, 764 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{S}_2$ . Ber. N 28.42. Gef. N 28.65.

Nicht in Wasser und Alkalien, kaum in Äther, mäßig in heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich.

Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung nach und nach beim Stehen, schneller beim Erwärmen, einen klebrigen Niederschlag, der in alkohol. Ammoniak nicht oder nur teilweise löslich ist. Die alkohol. Lösung liefert auf Zusatz von alkohol. Quecksilberchlorid-Lösung auch beim Erwärmen keinen Niederschlag.

[Oxy-methyl]-äther des Phenyl-1- $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$   
oxy-5-tetrazols<sup>1)</sup>,



Phenyl-1-oxy-5-tetrazol liefert, mit verd. Formaldehyd-Lösung gekocht, beim Erkalten ein Krystallpulver vom Schmp. 74°.

4.060 mg Sbst.: 7.410 mg  $\text{CO}_2$ , 1.605 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1325 g Sbst.: 34.0 ccm N (20°, 758 mm).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$ . Ber. C 49.98, H 4.20, N 29.17. Gef. C 49.79, H 4.42, N 29.13.

Der Oxy-methyläther ist leicht in Äther und Alkohol löslich, wird aber durch Wasser nach und nach, sofort durch Alkali, in Formaldehyd und Phenyl-1-oxy-5-tetrazol zerlegt, so daß feuchtes Lackmuspapier gerötet wird.

<sup>12)</sup> B. 48, 1798 [1910].

<sup>13)</sup> Dieser wurde dargestellt, da vor der Erkennung der Konstitution des Phenyl-1-methyl-4-oxo-5-tetrazol-dihydrids-4.5 mit der Bildung desselben gerechnet wurde.