

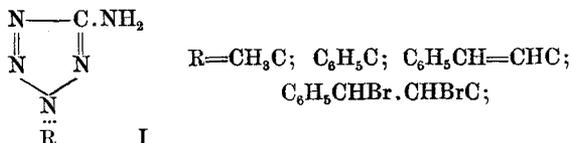
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über die Einwirkung von Acetaldehyd und Benzaldehyd auf Amino-5-tetrazol

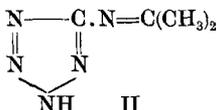
Von R. Stollé und K. Heintz

(Eingegangen am 6. März 1937)

E. Bures und F. Barsi¹⁾ geben den Kondensationsprodukten des C-Aminotetrazols mit Aldehyden die auffallende Formel:



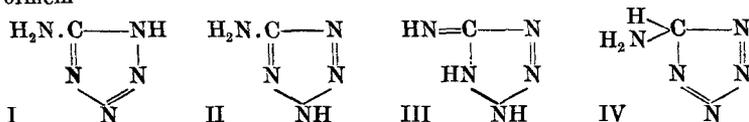
während sie annehmen, daß sich Aceton, wie zu erwarten, mit der Aminogruppe kondensiert:



Da uns eine Kondensation im Sinne der Formel (I) unwahrscheinlich erschien — die Isonitrilreaktion bedeutet wohl nichts und der Versuch, die freie Aminogruppe zu diazotieren, ist nicht ausgeführt worden —, haben wir die Kondensationsversuche von Acetaldehyd und Benzaldehyd mit C-Aminotetrazol²⁾ wiederholt und dabei andere Ergebnisse erhalten.

¹⁾ Zvláštní otisk z „Časopisu Československého Lékárnictva“, ročník XIV., číslo 12., str. 345—353; Chem. Zentralbl. 1935, I, 1867.

²⁾ Von den vier für C-Aminotetrazol in Betracht zu ziehenden Formeln



wünschten Benzalverbindung, sondern zeigten ebenfalls schon bei 150° Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure; andererseits wurde eine solche beim Erhitzen von Aminotetrazol in Mesitylen bis zum Siedepunkt desselben (164°) nicht festgestellt. Ein wenn auch geringer Gehalt des Benzaldehyds an Benzoesäure scheint die Zersetzung des bei 150° im Benzaldehyd in Lösung gegangenen Aminotetrazols nicht zu bewirken; dieselbe scheint vielmehr auf einer durch die Höhe der Temperatur hervorgerufenen Spaltung zu beruhen. Die Beständigkeit des Aminotetrazols beim Kochen in Mesitylen ist wohl durch die Unlöslichkeit des ersteren in siedendem Mesitylen zu erklären.

Jedenfalls konnten wir die Ergebnisse der Untersuchungen von Bures und Barsi nicht bestätigen.

Versuchsteil

Aldolkondensationsprodukt des Amino-5-tetrazols(III)

Wasserfreies Amino-5-tetrazol vom Schmp. 203° wurde mit überschüssigem wasserfreiem, im Kohlensäurestrom destilliertem Acetaldehyd versetzt, wobei unter starkem Aufschäumen Erwärmung eintrat. Die nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zuletzt krystallinisch erstarrte Masse wurde mit Alkohol gewaschen und lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schöne helle glänzende Blättchen vom Schmp. 170°; aus Wasser hellglänzende Prismen. Der Körper ist schwer löslich in der Hitze in Alkohol, leichter in Wasser, unlöslich in Äther, Aceton und Chloroform.

4,630 mg Subst.: 6,615 mg CO₂, 2,460 mg H₂O. — 1,178 mg Subst.: 0,462 ccm N (21°, 754 mm).

C ₅ H ₉ N ₅ O	Ber. C 38,709	H 5,8	N 45,16
	Gef. „ 38,96	„ 5,95	„ 45,17

Bei Anwendung von molekularen Mengen Acetaldehyd und Aminotetrazol konnte ebenfalls nur das Aldolkondensationsprodukt herausgearbeitet werden. Das Acetaldehydkondensationsprodukt dürfte nur unter Innehaltung ganz besonderer Bedingungen, die möglichst die Bildung von Aldol verhindern, zu erhalten sein.

Das Silbersalz des Aldolkondensationsproduktes wurde durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des letzteren mit

alkoholischer Silbernitratlösung unter Zusatz von alkoholischem Ammoniak gewonnen. Der feine Niederschlag wurde in Alkohol und Wasser gewaschen, in denen er unlöslich ist.

Um bei der Silberbestimmung Verluste durch Verpuffung zu vermeiden, wurde das Salz vor dem Glühen mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad abgeraucht.

0,1003, 0,1018 g Subst.: 0,0415, 0,0422 g Ag.

$C_5H_8N_5OAg$ Ber. Ag 41,2 Gef. Ag 41,37, 41,45

Einwirkung von Benzaldehyd auf Amino-5-tetrazol

Wasserfreies Amino-5-tetrazol vom Schmp. 203° wurde mit überschüssigem, mehrmals im Kohlensäurestrom destilliertem Benzaldehyd auf 150—155° erhitzt, wobei ersteres unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoffsäure in Lösung ging. Der nach mehrstündigem Erhitzen gelblich gefärbte, mit Äther gewaschene Rückstand erwies sich als ein Gemisch von Amino-tetrazol und Guanylaminotetrazol (IV). Letzteres wurde durch Krystallisation aus verdünnter Salpetersäure in weißen Blättchen vom Verpuffungspunkt 183° erhalten und so als salpetersaures Guanylaminotetrazol¹⁾ gekennzeichnet.

¹⁾ Ber. 62, 1126 (1929).