Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie
der Wissenschaften zu München.

Ueber einige Derivate des Tetrazols;

von *Johannes Thiele* und *Harry Ingle*.

(Eingelaufen am 27. Juni 1895.)

Das vor einiger Zeit aus dem Amidoguanidin erhaltene *Amidotetrazol*¹⁾ hat sich bei weiterer Untersuchung als ein äusserst reactionsfähiges Material zur Darstellung weiterer Tetrazolderivate erwiesen.

I. Derivate des Amidotetrazols.

Cyansaures Amidotetrazol.

Schon in der ersten Mittheilung über Amidotetrazol wurde angegeben, dass dasselbe schwach basische Eigenschaften besitze und ein, allerdings leicht zersetzliches Chlorhydrat bildet. Versetzt man eine Lösung desselben in wenig Wasser mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat, so fällt unter Erwärmung und geringer Kohlensäureentwicklung ein weisser, pulveriger Niederschlag aus, der seiner Entstehung nach der Tetrazylharnstoff sein sollte. Unerwarteter Weise erwies sich die Verbindung jedoch als das mit dem Harnstoff isomere *cyansaure Amidotetrazol*. Die Verbindung löst sich in verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Kohlensäure, welche den stechenden Geruch der Cyansäure zeigt, mit kochendem Wasser zerfällt sie sofort in Kohlensäure, Ammoniak und Amidotetrazol, durch Anilin in alkoholischer Lösung wird sie rasch zerlegt und durch Extraction des Verdunstungsrückstandes mit Aether lässt sich Phenylharnstoff (Schmelzp. 143°) isoliren, welcher aus dem

¹⁾ Diese Annalen **270**, 1 ff. In den früheren Mittheilungen ist der Körper als *Amidotetrazotsäure* bezeichnet. Der Name *Amidotetrazol* oder *-tetrazolsäure* dürfte geeigneter sein, da die Verbindung sich leicht in das Bladin'sche Tetrazol umwandeln lässt.

erst gebildeten cyansauren Anilin entstanden ist. Der Schmelzpunkt des Cyanats liegt über 250°.

- I. 0,2587 g gaben 0,1790 Kohlensäure und 0,0825 Wasser.
 II. 0,1504 g „ 85,5 ccm Stickgas bei 6° und 721 mm Druck.
 III. 0,1100 g „ 0,0751 Kohlensäure und 0,0315 Wasser.

	Berechnet für $\text{CH}_5\text{N}_5\text{CONH}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	18,75	18,87	—	18,59
H	3,12	3,53	—	3,18
N	65,63	—	65,66	—

Benzoylamidotetrazol

bleibt als weisses Pulver zurück, wenn man Benzoylchlorid auf dem Wasserbade mit entwässertem Amidotetrazol reagiren lässt und das Reactionsproduct mit Ligroin, dann mit warmem Wasser auszieht. Löst sich nicht oder nur spurenweise in den meisten indifferenten Lösungsmitteln, schwer in heissem Alkohol, leicht in Alkalien; Schmelzp. über 250° (Zersetzung).

- 0,1371 g gaben 0,2560 Kohlensäure und 0,0504 Wasser.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_5\text{O}$	Gefunden
C	50,79	50,92
H	3,70	4,08

Acetylamidotetrazol

entsteht unter heftiger Reaction, wenn Amidotetrazol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erwärmt wird. Aus Wasser oder Alkohol krystallisirt bildet die Substanz weisse, sehr schwer lösliche Blättchen von stark saurer Reaction. Schmelzp. 269°.

- 0,2701 g gaben 0,2821 Kohlensäure und 0,0982 Wasser.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$	Gefunden
C	28,34	28,49
H	3,93	4,04

Spaltung von Amidotetrazol durch Salzsäure.

Amidotetrazol wird von rauchender Salzsäure bei 160—170° so gut wie nicht angegriffen, durch fünfstündiges Erhitzen des

Gemisches auf 200—210° tritt dagegen fast vollkommene Zersetzung ein unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak, Stickstoff und Hydrazin. Letzteres wurde fast in berechneter Menge erhalten.

Nach der nächstliegenden Annahme verläuft diese Reaction so, dass zuerst neben Kohlensäure und Ammoniak ein Zwischenproduct $\text{NH}_2\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{NH}_2$ gebildet wird:

welches dann analog den Tetrazonen, deren Muttersubstanz hier vorliegen würde, in Stickstoff und Hydrazin zerfällt.

II. Derivate des Tetrazyldiazins.

Zur Darstellung des Tetrazyldiazins.

Die Darstellung des Tetrazyldiazins, $\text{NH}_2\text{--NH--CN}_4\text{H}$, durch Reduction des Diazotetrazols mit Zinnchlorür ist schon früher beschrieben worden²⁾. Die Ausbeute an Tetrazyldiazin wird bedeutend erhöht, wenn man die Salzsäuremenge bei der Diazotirung sowohl als bei der Reduction so bemisst, dass am Schluss der Operation möglichst wenig oder gar kein Ueberschuss vorhanden ist. Die Ausbeute von Benzaltetrazyldiazin beträgt dann, trotzdem auch so bei der Reduction eine lebhafte Gasentwicklung stattfindet, 32—34 g aus 26 g krystallisirtem Amidotetrazol. Vermehrt man umgekehrt die Menge der Salzsäure, so wird gar kein Tetrazyldiazin mehr gebildet.

Triacetyltetrazyldiazin,

Während Phenylhydrazin durch Essigsäureanhydrid nur ein Monoacetylderivat liefert, geht das Tetrazyldiazin direct in ein Triacetylderivat über.

²⁾ Thiele und Marais, diese Annalen **273**, 155.

Mit dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid übergossen, giebt das Hydrazin schon ohne Erwärmen lebhafte Reaction, zu deren Beendigung noch eine Stunde am Steigrohre gekocht wird.

Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 192° , nachdem sie schon zwischen 140° und 150° zusammensintern. Die über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde analysirt.

0,1252 g gaben 43,5 ccm Stickgas bei 21° und 719,4 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{10}N_6O_3$	
N	37,17	37,35

Triacetyltetrazylhydrazin löst sich ziemlich leicht in Eisessig und Wasser — durch letzteres wird es beim Umkrystallisiren theilweise zersetzt — von Silbernitrat oder Permanganat wird es nur schwierig oxydirt, mit Eisenchlorid giebt es nicht mehr die für Tetrazylhydrazin charakteristische Rothfärbung. Es ist eine starke Säure, die sich leicht in Alkalien löst, das Wasserstoffatom des Tetrazolringes ist also nicht acetylirt worden.

Acetophenontetrazylhydrazon,

fällt als weisser, flockiger Niederschlag, wenn eine wässrige Lösung von salzsaurem Tetrazylhydrazin mit einer alkoholischen Acetophenonlösung vermischt wird. Die Abscheidung ist erst nach einigen Stunden vollständig. Schwer löslich in Alkohol, noch schwerer auch in heissem Wasser. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren bei 235° . Wie das Benzaltetrazylhydrazin ist die Verbindung eine starke Säure, die sich mit Leichtigkeit in Carbonaten auflöst.

0,1268 g gaben 45,9 ccm Stickgas bei 11° und 730 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{10}N_6$	
N	41,78	41,58

Acetontetrazylhydrazon,

Diese Verbindung entsteht nicht, wenn Aceton mit freiem Tetrazylhydrazin zusammengebracht wird, dagegen erhält man sie leicht aus dem salzsauren Salz und Aceton auf Zusatz von Natriumacetat. Nach einiger Zeit erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei feiner Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 181,5° schmelzen. Leicht löslich in Aceton, Essigäther, Alkohol, wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem. Die lufttrockne Substanz enthält eine nicht ganz constante circa 7 pC. betragende Menge Wasser (circa $\frac{2}{3}$ Molekül), welches nicht im Vacuum, wohl aber bei 100—105° fortgeht.

0,0813 g, bei 100° getrocknet, gaben 44,5 ccm Stickgas bei 15° und 714 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6$	
N	60,00	60,15

Tetrazylsemicarbazid, $\text{CN}_4\text{H-NHNHCONH}_2$.

Dasselbe bildet sich leicht, wenn man ein Molekül Kaliumcyanat einer warmen, nicht zu verdünnten Lösung von Tetrazylhydrazin in der berechneten Menge Salzsäure zusetzt. Beim Erkalten krystallisirt die Substanz in schönen Nadelchen aus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. Der Schmelzpunkt liegt, wenn langsam erhitzt wird, bei 211°, bei raschem Erhitzen kann er bis 218° steigen.

0,2833 g gaben 0,1785 Kohlensäure und 0,1014 Wasser.

0,1007 g „ 63,6 ccm Stickgas bei 19,5° und 717 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_7\text{O}$	
C	16,78	17,18
H	3,45	3,97
N	68,53	68,46

Als secundäres Hydrazin wirkt das Tetrazylsemicarbazid noch stark reducirend, als Tetrazolderivat reagirt es sauer und löst

sich leicht in Alkalien. In Wasser ist es in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich löslich.

Von sauren Oxydationsmitteln wird der Körper schon in der Kälte unter Gasentwicklung zerstört; oxydirt man dagegen seine Lösung in Kalilauge unter Kühlung mit Permanganat, so entwickelt sich Ammoniak und man erhält nach Entfernung des überschüssigen Oxydationsmittels mit Manganchlorür ein gelbes Filtrat, aus welchem concentrirte Natronlauge ein gelbes, explosives Natriumsalz fällt. Offenbar ist dasselbe das *Natriumsalz* der *Tetrazolazocarbonsäure*,

Durch Säuren wird es unter Gasentwicklung zersetzt.

Tetrazylazoimid (Diazotetrazolimid),

Freies Tetrazylhydrazin reagirt mit Natriumnitrit in wässriger Lösung nicht. Versetzt man dagegen eine Lösung des Hydrazins (2,3 g) mit Natriumnitrit (2 g) und fügt unter sehr guter Kühlung ein Gemisch von 5 ccm concentrirter Salzsäure und Eis zu, so wird zwar ein Theil des Hydrazins unter Gasentwicklung und Abscheidung gelber Flocken zerstört, dem auf dem Wasserbade zur Trockne gebrachten Filtrat lässt sich jedoch durch Aceton das entstandene Tetrazylazoimid entziehen. Nach dem Verdampfen des Acetons bleibt dasselbe als braune, schmierige Masse zurück; kochendes Benzol lässt die Schmierien ungelöst, beim Erkalten krystallisirt reines Azoimid in prächtigen weissen Nadeln aus.

Tetrazylazoimid ist mit saurer Reaction leicht löslich in Wasser und Aceton, schwer in Benzol, nicht in Ligroin und Aether. Beim Erhitzen und bei der geringsten Reibung explodirt es noch heftiger als selbst Stickstoffsilber, so dass man äusserst

vorsichtig mit ihm umgehen muss. Eine geringe Menge, welche an der Kante eines Platinspatels haftete, trieb denselben bei der Explosion auf mehrere Centimeter Länge röhrenförmig auseinander. Eine directe Analyse dieses stickstoffreichsten aller organischen Körper ist daher ganz unmöglich.

Silbernitrat fällt aus der Lösung der Substanz, wie bei allen Tetrazolen, in welchem das Imidwasserstoffatom des Ringes nicht substituirt ist, ein in kalter verdünnter Salpetersäure unlösliches Silbersalz. Dasselbe explodirt selbst in nassem Zustande durch geringe Reibung auf das Allerheftigste.

0,2437 g Tetrazylazoimid nach der für Blausäure angewandten Methode mit Silbernitrat und Rhodanammonium titirt verbrauchten 21,7 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung. Berechnet für CHN_7 21,9 ccm.

Seiner Bildungsweise nach könnte das Tetrazylazoimid auch eine naphthalinartige Combination von zwei Tetrazolringen sein:

Einem solchen Körper müssten ebenfalls die Eigenschaften einer Säure zukommen.

Kocht man die Substanz aber einige Stunden mit sehr starker Kalilauge, so lässt sich nach dem Ansäuern Stickwasserstoffsäure abdestilliren, welche an dem Silbersalz und dem unverkennbaren Geruch leicht und sicher kenntlich war. Der Substanz kommt also die Azoimidformel zu.

Ammoniaksalz. Dasselbe fällt als weisses Pulver, wenn trocknes Ammoniakgas in eine Benzollösung des Tetrazylazoimids geleitet wird. Dasselbe ist weit weniger explosiv als die freie Säure, beim Erhitzen verpufft es nicht heftiger als etwa Schiesspulver, durch Reibung explodirt es allerdings mit starkem Knall. In sorgfältiger Mischung mit viel Kupferoxyd liess es sich ohne Gefahr verbrennen.

0,1490 g gaben 0,0533 Kohlensäure und 0,0456 Wasser.

0,0986 g „ 79,8 ccm Stickgas bei 21° und 719 mm Druck.

	Berechnet für $\text{CHN}_7\cdot\text{NH}_3$	Gefunden
C	9,38	9,76
H	3,12	3,40
N	87,50	87,25

In Wasser und Methylalkohol ist das Salz sehr löslich, weniger in Aethylalkohol, noch weniger in Benzol. Seine wässrige Lösung giebt Fällungen mit Cadmiumsalzen (löslich in Essigsäure), Kupfer- und Mercurosalzen (löslich in Mineralsäuren) und Silbersalzen (löslich in warmer verdünnter Salpetersäure oder in Ammoniak).

Spaltung des Tetrazylylhydrazins.

Aehnlich wie Amidotetrazol wird auch Tetrazylylhydrazin von rauchender Salzsäure zerlegt, und zwar schon bei 170° . Als Spaltungsproducte wurden Hydrazin, Kohlensäure und Stickstoff erhalten. Die Spaltung verläuft also analog der Zerlegung des Amidotetrazols.

Reduction des Benzaltetrazylylhydrazins.

5 g Benzaltetrazylylhydrazin³⁾ werden mit circa 20 ccm Wasser angerührt und nach und nach 65 g vierprocentiges Natriumamalgam zugesetzt. Die Reduction ist beendet, wenn der auf Salzsäurezusatz anfangs entstehende Niederschlag sich im Ueberschuss der Säure wieder auflöst. Die Flüssigkeit wird filtrirt, der durch Essigsäure entstehende Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt, wobei der Schmelzpunkt von 187° bis auf 191° (Zersetzung) steigt. Ausbeute 3,4 g.

Die Analysen ergaben, dass ein *Dihydrobenzaltetrazylylhydrazin* vorliegt.

I.	0,1060 g	gaben 42,6 ccm	Stickgas bei 12° und 713 mm	Druck.
II.	0,0688 g	„ 27,0 ccm	„ „ $10,5^\circ$ „ 715 mm	„
	0,1720 g	„ 0,3177	Kohlensäure und 0,0812	Wasser.

³⁾ Diese Annalen **273**, 155.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	50,53	—	50,39
H	5,26	—	5,24
N	44,21	44,48	44,08

Dihydrobenzaltetrazylhydrazin ist unlöslich in kaltem Eisessig, Aether, Benzol, schwer löslich in heissem Wasser und heisser Essigsäure, ziemlich löslich in Alkohol. Es zeigt noch die sauren Eigenschaften des Benzaltetrazylhydrazins, indem es sich leicht in Alkalien auflöst. Mit Kupferacetat entsteht wie bei allen sauren Tetrazolen eine grüne Fällung.

Das *Natriumsalz* fällt beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Körpers mit einer methylalkoholischen Auflösung von Natrium als weisser Niederschlag aus, der sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lässt.

0,3870 g, vacuumtrocken, gaben 0,1245 g Na_2SO_4 .

	Berechnet für $C_8H_9N_6Na$	Gefunden
Na	10,74	10,43

Von dem Benzaltetrazylhydrazin unterscheidet sich die Dihydroverbindung dadurch, dass sie sich in verdünnten Mineralsäuren auflöst und ein in kaltem Wasser schwer lösliches Sulfat bildet. Von Quecksilberoxyd und von ammoniakalischem Silber wird der Körper sehr leicht oxydirt, während Benzaltetrazylhydrazin von diesen Agentien erst in der Hitze langsam angegriffen wird. Die Oxydationsproducte der Dihydroverbindung sind wenig erquickliche Körper, welche vorläufig nicht näher untersucht wurden. Kocht man die Dihydroverbindung mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, so geht mit den Wasserdämpfen Benzaldehyd in geringer Menge über, doch kommt die Abspaltung des Aldehyds bald zum Stillstand. Isolirt man den unveränderten Antheil, so liefert er von Neuem Benzaldehyd u. s. w., so dass die Abspaltung des Aldehyds nicht einer Verunreinigung zugeschrieben werden kann. Die im Benzaltetrazylhydrazin vorhandene Gruppe

ist daher auch in dem Reductionsproducte noch vorhanden und nicht, wie man vermuthen könnte, in $\text{CH}_2\text{-NH-NH}$ übergegangen. Die basischen Eigenschaften des Dihydrobenzaltetrazyldiazins deuten vielmehr darauf hin, dass die beiden hinzugetretenen Wasserstoffatome von dem Tetrazolkern aufgenommen sind, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N-NH-CN}_4\text{H}_3$, doch sollen erst weitere Versuche darüber Aufschluss geben. Bei der Spaltung mit Salzsäure bei 160° wurden als Hauptproducte Hydrazin und Benzalchlorid erhalten. Gegen Reductionsmittel ist das Dihydrobenzaltetrazyldiazin unempfindlich. Weder durch Natriumamalgam in der Hitze, noch durch Natrium und Alkohol lässt sich eine höhere Hydrirungsstufe erhalten.

Das Acetontetrazyldiazin wird von Natriumamalgam überhaupt nicht angegriffen.

Tetrazol.

Bei der Darstellung des Tetrazyldiazins durch Reduction des Diazotetrazols mit Zinnchlorür kann man nach Entfernung des Zinns und des Tetrazyldiazins, wie schon früher erwähnt⁴⁾, mit Kupferacetat ein grünes Kupfersalz ausfällen. Löst man dieses Kupfersalz nach oberflächlichem Auswaschen in verdünnter Salzsäure, entfernt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff und dampft zur Trockne, so bleibt ein gelber, schmieriger Rückstand, untermischt mit anorganischen Salzen, welche das Kupfersalz verunreinigt hatten. Durch Ausziehen mit Aceton und Umkrystallisiren des Gelösten aus einem Gemisch von Aceton und Benzol oder aus Essigäther erhält man reichliche Krystallisationen eines bei 156° schmelzenden Körpers, welcher durch Eigenschaften und Analyse als das schon von Bladin⁵⁾ dargestellte Tetrazol erkannt wurde. Die Ausbeute an reinem

⁴⁾ Thiele und Marais, diese Annalen **273**, 155.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1412 a.

Tetrazol beträgt etwa 20 pC. vom Gewichte des rohen, noch sehr unreinen Kupfersalzes.

Die letzten Mutterlaugen vom systematischen Umkrystallisiren des rohen Tetrazols hinterlassen nur schmierige Rückstände, aus denen sich durch Behandlung mit Benzoylchlorid etwas *Amidotetrazol* in Form des bei 250° noch nicht schmelzen und oben (Seite 234) beschriebenen Benzoylderivates isoliren liess.

0,0930 g gaben 31,2 ccm Stickgas bei 11° und 710 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CN_4H$	
N	37,00	37,34

Der von Bladin gegebenen Beschreibung des *Tetrazols* fügen wir noch hinzu, dass es sehr gut aus Essigäther krystallisirt wird, welcher es in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich wenig löst. Es krystallisirt in kleinen, zu Drusen angeordneten Nadelchen oder in Blättchen.

0,2550 g gaben 0,1638 Kohlensäure und 0,0730 Wasser.

0,1410 g „ 99,0 ccm Stickgas bei 11° und 723 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	CH_2N_4	
C	17,14	17,52
H	2,86	3,18
N	80,00	79,68

Bei der Reduction des Diazotetrazols mit Zinnchlorür entsteht also neben dem schon früher beschriebenen Tetrazylhydrazin auch Tetrazol. Besonders bemerkenswerth scheint es, dass die Menge der bei der Reduction anwesenden Salzsäure einen so grossen Einfluss auf das Verhältniss zwischen Tetrazol und Hydrazin ausübt (vergl. oben Seite 235).

Tetrazol aus i-Diazotetrazolnatrium.

Weit leichter als aus den Mutterlaugen von der Reduction des Diazotetrazols mit Zinnchlorür lässt sich das Tetrazol durch Reduction des Diazotetrazols mit Alkohol gewinnen. Würde man ähnlich verfahren wie bei der Reduction von Diazobenzol-

salzen, so wäre die grosse Zersetzlichkeit und Explosivität des freien Diazotetrazols hinderlich. Durch einen Kunstgriff lässt sich diese Schwierigkeit aber leicht überwinden.

Nach der früher⁶⁾ gegebenen Vorschrift wird i-Diazotetrazolnatrium⁷⁾ bereitet, doch kann man statt mit Stickstofftrioxyd auch mit Natriumnitrit und Salzsäure diazotiren, da ein Kochsalzgehalt des erhaltenen i-Diazosalzes hier nicht schädlich ist. Das rohe trockne Salz wird mit sehr wenig Wasser angerührt und mit viel absolutem Alkohol versetzt. Leitet man jetzt in das Gemisch auf dem Wasserbade Kohlensäure ein, so wird das Diazotetrazol nur halb in Freiheit gesetzt, indem nur der an die Isodiazogruppe gebundene Antheil des Natriums in Carbonat übergeht. Die Isodiazogruppe lagert sich sofort in die normale Diazogruppe um, welche ihrerseits unter reichlicher Bildung von Aldehyd ganz wie bei den Benzolderivaten durch Wasserstoff ersetzt wird. Wenn alles i-Diazosalz zersetzt ist, setzt man das entstandene Tetrazol, welches als Natriumsalz vorhanden ist, mit Salzsäure in Freiheit, dampft zur Trockne und zieht den Rückstand mit Aceton aus, welches alle organische Substanz löst. Das in das Aceton gegangene Tetrazol wird in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Essigäther in schönen, kurzen Nadelchen vom Schmelzp. 156° erhalten, welche mit dem aus dem Kupfersalze erhaltenen Körper identisch sind. (Bladin giebt 155° als Schmelzpunkt des Tetrazols an.)

0,1104 g gaben 77,6 ccm Stickgas bei 8,2° und 719 mm Druck.

0,2038 g „ 0,1312 Kohlensäure und 0,0584 Wasser.

⁶⁾ Thiele und Marais, diese Annalen **273**, 147.

⁷⁾ Der von Thiele und Marais als Diazotetrazolnatrium bezeichnete Körper ist eine Isodiazoverbindung, da seine wässrige Lösung mit alkalischem β -Naphtol nicht ohne weiteres, sondern erst nach dem Ansäuern kuppelt. Auffällig ist der leichte Uebergang des Diazotetrazols in die Isoform und umgekehrt. Sobald man eine Diazotetrazollösung alkalisch gemacht hat, ist alle Diazoverbindung umgelagert, sofort beim Ansäuern tritt die Rückbildung der normalen Form ein.

	Berechnet für	Gefunden
	CH ₂ N ₄	
C	17,14	17,56
H	2,86	3,18
N	80,00	80,18

Spaltung des Tetrazols. Wie oben erwähnt (Seite 234) wird Amidotetrazol verhältnissmässig leicht durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohre zersetzt, und zwar tritt dabei Hydrazin auf, welches nach der nächstliegenden Annahme den Stickstoffatomen des Kernes entstammt. Erhitzt man Tetrazol mit rauchender Salzsäure drei Stunden lang auf 200°, so sollte man nach der Gleichung

Hydrazin erwarten. Die Röhren öffnen sich unter starkem Druck, aber die Flüssigkeit enthält keine Spur von Hydrazin, sondern nur Chlorammonium in reichlicher Menge neben etwas unverändertem Tetrazol.

Hydrazin liefert zwar durch Salzsäure unter Druck auch Ammoniak, aber erst bei weit höherer Temperatur⁸⁾, während es, wie seine reichliche Entstehung aus Amidotetrazol bei 200° lehrt, bei dieser Temperatur noch beständig ist.

Die Zersetzung muss also nach der Gleichung erfolgt sein:

Dann wäre die Zersetzung vollkommen analog der von Lossen⁹⁾ beobachteten Spaltung des C-Phenyltetrazols (Benzentetrazotsäure), welche nach der Gleichung verläuft:

Diese von Lossen beobachtete Wanderung des Phenyls vom Kohlenstoff zum Stickstoff lässt es möglich erscheinen, dass auch bei der Hydrolyse des Amidotetrazols die Amido-

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2646.

⁹⁾ Diese Annalen **263**, 104.

gruppe zuerst an den Stickstoff wandert. Es träte dann an Stelle des von Lossen beobachteten phenylierten Ammoniaks amidirtes (Hydrazin) auf. Die Spaltung des Amidotetrazols lässt sich allerdings wie oben gezeigt (Seite 235) auch durch Annahme einer Hydrolyse mit nachfolgender Stickstoffabspaltung erklären. Welche von beiden Anschauungen richtig ist, wird sich wohl durch Spaltung des Benzylamidotetrazols, $C_6H_5CH_2-NH-CN_4H$, entscheiden lassen, welches dabei entweder Benzylhydrazin und Ammoniak oder Benzylamin und Hydrazin liefern muss.

Durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Tetrazol völlig zerstört. Wenn dabei eine Zersetzung nach Gleichung I (Seite 245) voraufgeht, so muss aller Stickstoff als Gas erhalten werden, da Hydrazin durch concentrirte Schwefelsäure zu Stickstoff und Wasser oxydirt wird ¹⁰⁾. Ausserdem müsste die gleichzeitig entstehende Ameisensäure Kohlenoxyd liefern, so dass das $1\frac{1}{2}$ -fache Volumen des im Tetrazol enthaltenen Stickstoffs an Gas erhalten würde. Bei einer Zersetzung nach Gleichung II dagegen müsste neben zwei Molekülen Ammoniak nur die Hälfte des Stickstoffs gasförmig austreten. Thatsächlich verläuft die Umsetzung auch in diesem Sinne.

- I. 0,1372 g gaben im Kohlensäureströme mit conc. H_2SO_4 gekocht 51,4 ccm Stickgas bei 21^0 und 718 mm Druck; das in der Säure enthaltene Ammoniak erforderte 31,10 ccm $\frac{1}{10}$ n- H_2SO_4 .
 II. 0,1078 g gaben ebenso 41,2 ccm Stickgas bei $21,5^0$ und 720 mm Druck.

	Berechnet für CH_2N_4	Gefunden	
		I.	II.
2N	40,00	40,24	41,08 ¹¹⁾
2NH ₃	48,57	48,92	—

Die aus einer Reihe von Beobachtungen abgeleitete Regel ¹²⁾, dass bei der Kjeldahlbestimmung die untereinander gebundenen

¹⁰⁾ Diese Annalen **270**, 56 Anm.; **273**, 152 Anm.

¹¹⁾ Durch Absorption mit CuCl wurde eine Spur CO nachgewiesen. In einer anderen, ebenso erhaltenen Gasprobe war eine Spur CO auch mit Palladiumchlorür nachweisbar.

¹²⁾ Diese Annalen **270**, 56.

Stickstoffatome gasförmig austreten, versagt also bei dem Tetrazol. Dasselbe Verhalten fand Pinner¹³⁾ auch bei dem Furyltetrazol (Furyltetrazotsäure), welches ebenfalls nur zwei Atome Stickstoff gasförmig austreten lässt.

Salze des Tetrazols.

Zur näheren Charakterisirung unseres Tetrazols und zum Vergleich mit dem von Bladin¹⁴⁾ beschriebenen stellten wir das Natrium- und Baryumsalz dar.

Tetrazolnatrium, $\text{CHN}_4\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, aus Aetznatron und Tetrazol bereitet, krystallisirt in dünnen, in Wasser sehr leicht löslichen Prismen von neutraler Reaction. Das Krystallwasser wird im Vacuum nicht abgegeben.

I. 0,3670 g verloren bei 105° 0,0600 Wasser.

II. 0,3205 g „ „ 105° 0,0522 Wasser und gaben 0,2043 Na_2SO_4 .

	Berechnet für $\text{CHN}_4\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
H_2O	16,36	16,36	16,29
Na	20,71	—	20,65

Tetrazolbaryum, $(\text{CHN}_4)_2\text{Ba} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus Barythydrat und Tetrazol bereitet, krystallisirt nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure in grossen, durchsichtigen Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind und ihr Krystallwasser im Vacuum grösstentheils abgeben.

I. 0,3473 g verloren erst im Vacuum, dann bei 105° 0,0628 Wasser.

II. 0,4068 g „ „ ebenso 0,0747 Wasser.

III. 0,4873 g gaben 0,3348 BaSO_4 .

	Berechnet für $(\text{CHN}_4)_2\text{Ba} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
H_2O	18,63	18,09	18,36	—
Ba	40,53	—	—	40,40

Herr Dr. Bladin war so freundlich, uns zum Vergleich eine Probe seines Tetrazols zu übersenden, welches wir ebenfalls in das Baryumsalz verwandelten. Herr Prof. Groth

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 468.

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1412.

hatte die Liebenswürdigkeit, die so erhaltenen Krystalle mit denen des Baryumsalzes aus unserem Tetrazol von Herrn Dr. Frey im mineralogischen Institut krystallographisch verglichen zu lassen, wofür wir unsern besten Dank sagen.

„Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,5689 : 1 : 0,7217.$$

Tafelförmige Combinationen von (010), (110) und (011).

	Beobachtet:	Berechnet:
(110) : ($\bar{1}\bar{1}0$)	*59° 17'	—
(011) : ($\bar{1}\bar{1}0$)	*71° 38'	—
(011) : (110)	81° 5'	81° 1'

Optische Axenebene (100), Axe c erste Mittellinie, 2 E = circa 40°. Sämmtliche Präparate waren identisch.“

Damit ist des Weiteren die Identität des Bladin'schen Tetrazols mit dem aus Amidotetrazol erhaltenen nachgewiesen. Für das Tetrazol aus Amidotetrazol ist wegen der Bildung des letzteren aus Diazoguanidin die Formel

die wahrscheinlichste. Man kann die Identität dieses Tetrazols mit dem Bladin'schen indessen nicht gegen die Ansicht von Bamberger und de Gruyter¹⁵⁾ geltend machen, welche dem N-Phenyltetrazol die Formel

zuschreiben, sodass dem daraus entstehenden Tetrazol die Formel

zukäme. Es liegt eben hier wieder ein neuer Beweis für die Beweglichkeit des Imidwasserstoffs in den Azolen vor, welche Knorr¹⁶⁾ kürzlich für die Pyrazole nachgewiesen hat.

¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, (3) 2392.

¹⁶⁾ Diese Annalen **279**, 188.

Herr Cand. chem. M. Bauer war so liebenswürdig, unter Leitung von Herrn Prof. Muthmann die elektrische Leitfähigkeit des Tetrazols zu bestimmen und uns Folgendes mitzutheilen ¹⁷⁾:

„Tetrazol. $\Omega = 100$, $t = 25,00^0$.

$$\mu_{32} = 3,9$$

$$\mu_{256} = 20,9$$

$$\mu_{64} = 10,8$$

$$\mu_{512} = 27,1$$

$$\mu_{128} = 15,0$$

$$\mu_{1024} = 37,9$$

$$\mu_{2048} = 53,9 \text{ (etwas unsicher).}$$

Das Tetrazol wird durch den Strom langsam zersetzt, worauf bei der Messung Rücksicht genommen wurde. Bei einer $\frac{1}{32}$ -Normallösung wurde in 30 Minuten ein Rückgang des Minimums von 195 bis 286 beobachtet.“

Alkylderivate des Amidotetrazols.

Dimethylamidotetrazol,

Jodmethyl wirkt auf entwässertes Amidotetrazol selbst bei 100^0 noch nicht merklich ein, erhitzt man dagegen die Säure

¹⁷⁾ Herr Bauer bestimmte auch die Constanten der Amidotetrazolsäure und ihres Natriumsalzes.

„1) *Amidotetrazolsäure.*

Die Leitfähigkeit ist nur sehr gering, es musste ein Widerstand von 1000 Ω eingeschaltet werden, weshalb das Minimum kein besonders scharfes war.

$$t = 25,00^0.$$

Molekulare Leitfähigkeit:

$$\mu_{32} = 0,19$$

$$\mu_{256} = 5,49$$

$$\mu_{64} = 2,66$$

$$\mu_{512} = 8,45$$

$$\mu_{128} = 3,81$$

$$\mu_{1024} = 11,64$$

2) *Amidotetrazolsaures Natrium.* Ω 100; $t = 25,00^0$.

$$\mu_{32} = 78,7$$

$$\mu_{256} = 86,7$$

$$\mu_{64} = 81,8$$

$$\mu_{512} = 88,4$$

$$\mu_{512} - \mu_{32} = 9,7.$$

$$\mu_{128} = 84,1$$

$$\mu_{1024} = 93,3$$

Die abnorme Zunahme der Leitfähigkeit bei grosser Verdünnung ($\mu_{512} - \mu_{1024}$) dürfte hydrolytischer Spaltung zuzuschreiben sein.“

(10 g) mit einem Ueberschuss (20 ccm) von Jodmethyl drei Stunden auf 160—165°, so wird alles Amidotetrazol verändert. Die Röhren öffnen sich unter starkem Druck; der von Jod braun gefärbte Inhalt wird am besten direct mit Salzsäure aufgenommen und durch Schütteln mit Aether von Jod und Jodmethyl befreit. Die wässrige Lösung wird zur Entfernung des Jodwasserstoffs einmal mit starker Salzsäure abgedampft. Der Rückstand, aus Wasser oder besser aus Alkohol umkrystallisirt, bildet schöne weisse Nadeln; dieselben sind:

Dimethylamidotetrazolchlorhydrat.

0,3215 g gaben 0,2826 Kohlensäure und 0,1592 Wasser.
 0,1446 g „ 61,0 ccm Stickgas bei 19° und 727 mm Druck.
 0,2924 g „ 0,2824 AgCl.

	Berechnet für $C_3H_7N_5.HCl$	Gefunden
C	24,08	23,94
H	5,35	5,50
N	46,82	46,67
Cl	23,74	23,93

Das Chlorhydrat krystallisirt in schönen weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln vom Schmelzp. 241° (Zersetzung), der durch einen Gehalt an Jodhydrat sehr stark heruntergedrückt wird.

Das freie Dimethylamidotetrazol erhält man, wenn man den oben erwähnten Röhreninhalt mit Wasser aufnimmt, nach Entfernung des freien Jods mit SO_2 stark eindampft und mit sehr concentrirter Kalilauge in grossem Ueberschuss versetzt. Die ölig ausgeschiedene Base wird mit Essigäther ausgeschüttelt und der nach dem Verdampfen des Essigäthers hinterbleibende Rückstand mit wenig kaltem Wasser behandelt. Dabei bleibt eine sehr geringe Menge Monomethylamidotetrazol zurück (siehe unten). Der wässrige Extract wird abermals verdampft und der Rückstand aus sehr scharf getrocknetem Essigäther krystallisirt. Sehr stark alkalisch reagirende Blättchen, leicht löslich in Alkohol und Essigäther, sehr schwer in Aether. Da die Substanz

sehr hygroskopisch ist und beim Trocknen schon bei 80° sich zu zersetzen beginnt, waren keine scharfen Analysenzahlen zu erhalten.

0,1210 g gaben 66,7 ccm Stickgas bei 11° und 711,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_3H_7N_5$	
N	61,95	61,48

Das *Pikrat* fällt durch Pikrinsäure oder Pikrate aus der Lösung des Chlorhydrates in Nadelchen, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Schmelzp. 203° (Zersetzung).

0,1359 g gaben 41,2 ccm Stickgas bei 22,2° und 727 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_2H_7N_5 \cdot C_6H_3N_3O_7$	
C	32,75	32,82

Das *Golddoppelsalz* fällt aus den gemischten Lösungen der Componenten in schönen gelben Blättern und krystallisirt aus Wasser in sehr grossen Tafeln, die sich zu prachtvollen Drusen vereinigen. Schmelzp. 164°.

I. 0,4186 g gaben 0,1822 Au.

II. 0,3271 g „ 0,1425 Au.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_3H_7N_5 \cdot AuCl_4H$	I.	II.
Au	43,50	43,50	43,56

Das *Platindoppelsalz* fällt aus der alkoholischen Lösung der Componenten in gelben Nadelchen vom Schmelzp. 200°. Es ist in Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol und krystallisirt aus ersterem in prächtigen grossen Prismen.

0,2998 g gaben 0,0927 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$PtCl_6H_2(C_3H_7N_5)_2$	
Pt	30,55	30,92

Das Chlorhydrat des Dimethylamidotetrazols liefert mit Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung ein in Wasser leicht lösliches Nitrosamin in schönen, gelben Nadelchen, welche durch verdünnte Säuren, selbst Pikrinsäure schon in der Kälte unter Entwicklung von salpetriger Säure, durch Kali unter

Stickstoffentwicklung zerlegt werden. Diese Thatsache im Verein mit der stark basischen Natur des Dimethylamidotetrazols lässt die Formel

als die wahrscheinlichste erscheinen.

Monomethylamidotetrazol. Das oben erwähnte Monomethyl-derivat bildet aus Wasser krystallisirt ziemlich schwer lösliche weisse Nadelchen vom Schmelzp. 218—220°.

0,1268 g gaben 80,2 cem⁷ Stickgas bei 16° und 723,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_5$	
N	70,71	70,14

Die Verbindung ist keine Säure und reagirt in wässriger Lösung neutral. Andererseits lässt sich die Verbindung aber auch nicht diazotiren, sondern scheint ein Nitrosamin zu geben. Zu weiteren Versuchen reichte das Material nicht aus.

Diäthylamidotetrazol,

Das *Chlorhydrat*, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_5\text{.HCl}$, wird in derselben Weise dargestellt wie die entsprechende Methylverbindung. Da es in Wasser und Alkohol sehr löslich ist, wird es am besten durch Auflösen in Alkohol und Fällern mit Aether gereinigt. Weisse Nadeln vom Schmelzp. 232—233°.

Goldchlorid giebt eine ölige gelbliche Fällung, Platinchlorid in verdünnter Lösung keinen Niederschlag.

0,0932 g gaben 32,8 cem Stickgas bei 11,5° und 710 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_5\text{.HCl}$	
N	39,44	39,41

Benzylderivate des Amidotetrazols.

Erhitzt man überschüssiges Benzylchlorid mit Amidotetrazol zum Sieden, so erhält man auch hier, genau wie bei der Einwirkung von JCH_3 oder JC_2H_5 , ein Dibenzylderivat wahrscheinlich von der Formel

Durch Variiren der Reactionsbedingungen lassen sich aber eine ganze Anzahl verschiedene Körper herstellen, deren Isomerie noch der näheren Aufklärung bedarf. Die Körper sind im Folgenden vorläufig als Benzylamidotetrazole bezeichnet, obgleich es nicht ausgeschlossen ist, dass einzelne derselben gar keine Tetrazolderivate mehr sind, sondern infolge Erweiterung des Ringes, ähnlich wie es bei dem Indol und Pyrrol beobachtet ist, sich von sechsgliedrigen Ringen ableiten.

 α -Monobenzylamidotetrazol.

Dasselbe entsteht, wenn man Amidotetrazolsäure (zwei Moleküle) mit Soda (ein Molekül) und Benzylchlorid (zwei Moleküle) unter Zusatz von Wasser und etwas Alkohol in gelindem Kochen erhält, bis der Geruch nach Benzylchlorid verschwunden ist. Die oben aufschwimmende und beim Erkalten erstarrende Oelschicht liefert durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol das *α -Monobenzylamidotetrazol* vom Schmelzpunkt $191-192^\circ$.

0,1113 g gaben 0,2249 Kohlensäure und 0,0556 Wasser.

0,0814 g „ 29,8 ccm Stickgas bei 13° und 705 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{CN}_3\text{H}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_7$	
C	54,86	55,11
H	5,14	5,55
N	40,00	40,08

Die Mutterlaugen enthalten hauptsächlich noch etwas von dem bei 88° schmelzenden *basischen* Dibenzylamidotetrazol; vermehrt man die Sodamenge, so tritt an deren Stelle ein bei

169° schmelzendes *nicht* basisches Dibenzylamidotetrazol. Das α -Monobenzylamidotetrazol ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser ziemlich löslich, mit neutraler Reaction. Von Alkalien wird es nicht gelöst, dagegen löst es sich in überschüssigen Säuren auf, wird dieser Lösung durch Ausschütteln mit Aether aber theilweise entzogen. Mit Kupferacetat giebt es nicht die für alle *sauren*, d. h. am Imidwasserstoff nicht substituirten, Tetrazole charakteristische Färbung. Mit salpetriger Säure giebt es eine Diazoverbindung.

Dieses Verhalten berechtigt dazu, für das α -Benzylamidotetrazol die Formel

anzunehmen. Wegen der Beweglichkeit des Imidwasserstoffs im Amidotetrazol, welches man ebensogut

schreiben kann, hätte indessen auch die Formel

ebensoviel Berechtigung.

Durch Kochen mit Benzylchlorid geht das α -Benzylamidotetrazol in das bei 88° schmelzende α -Dibenzylamidotetrazol (siehe unten) über, durch Kochen mit Benzylchlorid und Kali in wässrig-alkoholischer Lösung entsteht das β -Dibenzylamidotetrazol.

β -Monobenzylamidotetrazol.

Dasselbe entsteht, wenn man 10 g Amidotetrazol und 40 g Benzylchlorid mit viel Aetzkali (50 g) in verdünntem Alkohol sechs Stunden kocht. Die alkoholische Flüssigkeit wird durch einen Dampfstrom und durch Ausschütteln mit Aether von Alkohol, Benzylchlorid und Benzylalkohol befreit, wobei β -Di-

benzylamidotetrazol (Schmelzp. 169°) in geringer Menge ungelöst bleibt. Auf Zusatz von Essigsäure zum Filtrat fällt das β -Benzylamidotetrazol in blättrigen, weissen Krystallen aus. Eine weitere Menge kann durch Eindampfen der Mutterlauge erhalten werden.

β -Benzylamidotetrazol schmilzt bei 181° und ist in Wasser schwer, in Alkohol, welcher zweckmässig als Krystallisationsmittel dient, leichter löslich.

0,1158 g gaben 42,8 ccm Stickgas bei 20° und 722 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{CH}_2\text{N}_5\cdot\text{C}_7\text{H}_7$	
N	40,00	40,12

Von seinem Isomeren unterscheidet sich der Körper scharf dadurch, dass er nicht nur in Mineralsäuren, sondern auch in Alkalien löslich ist und beim Kochen mit starkem Alkali einen deutlichen Geruch nach Isonitril entwickelt.

Erhitzt man die Verbindung mit Benzylchlorid zum Sieden, so entsteht ein bei 186 — 187° schmelzender Körper, der von den beiden Dibenzylamidotetrazolen verschieden ist. Seine Menge reichte zu einer näheren Untersuchung nicht aus.

Die wahrscheinlichste Formel für das β -Benzylamidotetrazol ist demnach

α -Dibenzylamidotetrazol.

Dasselbe entsteht in reichlicher Ausbeute, wenn entwässertes Amidotetrazol mit seinem achtfachen Gewicht Benzylchlorid zum Sieden erhitzt wird. Es tritt heftige Reaction ein unter Abscheidung eines braunen Oels, welches sich bei weiterem gelinden Sieden unter Salzsäureentwicklung auflöst. Schliesslich scheidet sich etwas salzsaures Dibenzylamidotetrazol in festem Zustande ab und beim Erkalten erstarrt die ganze Masse durch Ausscheidung dieses Salzes zu einem Brei, welcher abgesaugt und mit Aether gewaschen wird. Durch Abdampfen des Aethers und Abblasen des Benzylchlorids mit Dampf erhält man eine

weitere Menge salzsauren Salzes, dem eine geringe Menge desselben bei 186—187° schmelzenden Körpers beigemengt ist, welcher aus β -Benzylamidotetrazol durch Benzylchlorid entsteht (Seite 255).

Das freie α -Dibenzylamidotetrazol fällt aus der warmen Lösung des salzsauren Salzes als ölig, bald erstarrender Niederschlag, der in heissem Wasser sehr schwer löslich ist. Aus sehr verdünnter Lösung scheidet es sich in feinen mikroskopischen Nadelchen aus, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in glitzernden Kryställchen. Schmelzp. 88,5°.

- I. 0,2956 g gaben 0,7383 Kohlensäure und 0,1559 Wasser.
 0,1615 g „ 39,5 ccm Stickgas bei 15,6° und 714 mm Druck.
 II. 0,2515 g „ 0,6238 Kohlensäure und 0,1326 Wasser.
 0,1088 g „ 26,6 ccm Stickgas bei 17,6° und 714 mm Druck.

	Berechnet für $\text{CHN}_5(\text{C}_7\text{H}_7)_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	67,93	68,09	67,64
H	5,64	5,85	5,84
N	26,43	26,75	26,46

Der Körper zeigt gar keine sauren, dagegen ausgesprochen alkalische Eigenschaften, seine wässrig-alkoholische Lösung reagirt schwach alkalisch, die Lösung der Salze reagirt neutral.

Da der Körper auch durch Benzylirung des α -Benzylamidotetrazols entsteht (vergl. Seite 254), so hat er wahrscheinlich die Formel:

Entsprechende Formeln würden dann dem oben beschriebenen Diäthyl- und Dimethylamidotetrazol zukommen. Auffallend bleibt immerhin, dass das α -Dibenzylamidotetrazol nicht auch durch Benzylirung des β -Benzylamidotetrazols entsteht (vergl. Seite 255) und dass es soviel stärker basisch ist als die neutral reagierende

α -Monobenzylverbindung, welche ihrer sauren Lösung theilweise schon durch Aether entzogen wird.

α -Dibenzylamidotetrazolchlorhydrat, $C_{15}H_{15}N_5 \cdot HCl$. Das, wie eben beschrieben, in schönen Nadeln krystallisirende Salz ist bereits rein. Es löst sich in der Kälte ziemlich schwer in Wasser oder Alkohol, leicht in der Hitze. In Aether ist es unlöslich. Schmelzp. 208—209°.

0,2604 g gaben 0,1234 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{15}N_5 \cdot HCl$	
Cl	11,77	11,71

Die wässrige Lösung des Chlorhydrates und ebenso der anderen Salze benetzt Glas erst auf Zusatz eines Tropfens Säure, während die Lösung der freien Base Glas sofort benetzt.

Das Nitrat (Schmelzp. 122°) und das Sulfat (Schmelzp. 173°) sind schwer lösliche Niederschläge. Ersteres schmilzt unter heissem Wasser zu einem Oel, letzteres krystallisirt in schönen Nadeln.

α -Dibenzylamidotetrazolnitrit, $C_{15}H_{15}N_5 \cdot HNO_2$. Dasselbe fällt nach einigem Stehen als schwer löslicher, weisser Niederschlag aus einer mit Natriumnitrit versetzten Lösung des Chlorhydrates aus. Aus Aether umkrystallisirt schmilzt es bei 108°.

0,1155 g gaben 27,8 cem Stickgas bei 12° und 712 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{15}N_5 \cdot HNO_2$	
N	26,92	26,74

Als Nitrit charakterisirt sich der Körper dadurch, dass er mit verdünnten Mineralsäuren in der Kälte salpetrige Säure entwickelt und dass Ammoniak aus seiner Lösung die unveränderte Base ausfällt.

Nitroso- α -dibenzylamidotetrazol.

Als secundäre Base giebt sich das α -Dibenzylamidotetrazol dadurch zu erkennen, dass aus der Lösung des Nitrits durch Essigsäure ein Nitrosamin in schönen gelben Nadelchen gefällt wird. Schmelzp. 105°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

0,1505 g gaben 39 ccm Stickgas bei 11° und 710 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{14}N_5 \cdot NO$	
N	28,57	28,84

Der Körper zeigt die Liebermann'sche Reaction, wird von Alkalien nicht verändert und entwickelt mit concentrirter Salzsäure erst beim Erhitzen salpetrige Säure.

Benzoyloxytetrazolbenzyläther (Dibenzoyloxytetrazol),

Kocht man das Nitrosamin mit Wasser, so zersetzt es sich unter Gasentwicklung und Bildung eines Oeles, das beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrt, die aus Alkohol umkrystallisirt in kleinen, bei 106° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Die Substanz ist etwas löslich in heissem Wasser, unlöslich in Säuren und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Die Analyse lehrte, dass aus dem Nitrosamin ein Molekül Stickstoff ausgetreten war:

Der neue Körper steht also zum Dibenzylamidotetrazol in derselben genetischen Beziehung wie die Benzoylglycolsäure zur Hippursäure.

0,1565 g gaben 0,3878 Kohlensäure und 0,0759 Wasser.

0,1077 „ „ 20,8 cbcm Stickgas bei 13° und 710,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{14}N_4O$	
C	67,67	67,57
H	5,26	5,38
N	21,05	21,32

β-Dibenzylamidotetrazol, $CN_4H(C_7H_7)_2$.

Dasselbe entsteht am besten, wenn man Amidotetrazol (5 g) mit Aetzkali (15 g) und Benzylchlorid (30 g) in verdünntem Alkohol vier Stunden kocht, nach zwei Stunden noch 10 g Kali zusetzt und das Kochen bis zum Verschwinden des Benzyl-

chlorids fortsetzt. Nach Beendigung der Reaction wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, wobei der grösste Theil des entstandenen β -Dibenzylderivates ungelöst bleibt. Der Aether enthält α -Monobenzylamidotetrazol neben etwas β -Dibenzylverbindung. Dieselben können getrennt werden durch Abdestilliren des Aethers, Abtreiben von Verunreinigungen (Alkohol, Benzylalkohol) mit Dampf und Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure, wobei das Monobenzylderivat in Lösung geht. Oben wurde schon erwähnt (Seite 253), dass das β -Dibenzylderivat auch neben α -Monobenzylamidotetrazol entsteht, wenn man Amidotetrazol mit einem Ueberschuss von Soda und Benzylchlorid benzylirt. Ebenso entsteht es aus dem α -Monobenzylderivat durch Benzyliren in alkoholischer Lösung.

β -Dibenzylamidotetrazol bildet aus Alkohol krystallisirt glänzende Nadelchen vom Schmelzp. $169-170^{\circ}$, die in Wasser nicht, in Aether schwer löslich sind. Es zeichnet sich durch grosse Indifferenz aus, wird weder von Säuren noch von Alkalien gelöst, ebensowenig wird es durch Kochen mit Benzylchlorid oder durch Permanganat und Soda verändert. Permanganat in verdünnter schwefelsaurer Lösung oxydirt es dagegen unter Bildung von Benzaldehyd.

0,2044 g gaben 0,5075 Kohlensäure und 0,1072 Wasser.

0,1259 „ „ 29,8 ccm Stickgas $11,5^{\circ}$ und 714,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{15}N_5$	
C	67,92	67,74
H	5,66	5,82
N	26,41	26,54

Das Amidotetrazol ist trotz des stark sauren Tetrazolringes noch schwach basisch. Dieselbe Eigenschaft müssen die alkylirten Amidotetrazole in um so höherem Grade zeigen, wenn ihnen durch Substitution des sauren Wasserstoffatoms die Säureeigenschaften verloren gegangen sind. Die Indifferenz des β -Dibenzylamidotetrazols macht es daher nicht unwahrscheinlich, dass hier eine tiefer greifende Veränderung vor sich gegangen ist und vielleicht gar kein Tetrazolderivat mehr vorliegt.

Nitroso-β-dibenzylamidotetrazol.

β-Dibenzylamidotetrazol wird weder von Amylnitrit und Salzsäure, noch von Natriumnitrit und Säure verändert. Löst man es dagegen in etwa einem anderthalbfachen Gewicht Amylnitrit auf dem Wasserbade auf, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei des Nitrosoderivates. Man treibt das überschüssige Nitrit mit Wasserdampf ab und zieht den wässrigen Rückstand mit Aether aus, der das Nitrosamin als gelbes Oel zurückklässt, welches aus heissem Alkohol in prachtvoll glänzenden, kleinen, gelben Tafeln vom Schmelzp. 97—98° krystallisirt.

0,1216 g gaben 32,0 cem Stickgas bei 17° und 722 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{14}N_5NO$	
N	28,57	28,98

Das β-Nitrosamin unterscheidet sich von dem α-Derivat scharf ausser durch die Krystallform durch seine Beständigkeit gegen kochendes Wasser. Auch von Mineralsäuren wird es nur schwierig unter Bildung von salpetriger Säure zersetzt. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung liefert es kein Hydrazin, sondern es wird das β-Dibenzylamidotetrazol zurückgebildet.

Benzylderivate des Tetrazyldiazins.*α-Benzaldibenzyltetrazyldiazin,*

α-Nitrosodibenzylamidotetrazol wird in viel Alkohol gelöst, mit Zinkstaub versetzt und mit Eisessig unter Kühlung so lange reducirt, bis eine Probe der Flüssigkeit keine Liebermann'sche Reaction mehr zeigt. Das Filtrat vom überschüssigen Zinkstaub wird mit Wasser stark verdünnt, mit Ammoniak übersättigt und ausgeäthert. Der Aether hinterlässt das entstandene Dibenzyltetrazyldiazin zunächst als Oel. Da dessen geringe Menge eine Trennung von rückgebildetem Dibenzylamidotetrazol nicht

gestattete, wurde es direct in alkoholischer Lösung durch Benzaldehyd in die Benzaldehydverbindung verwandelt, die sich beim Stehen in schönen Nadelchen abscheidet.

α -Benzaldibenzyltetrazylhydrazin schmilzt bei 98° , in Wasser ist es unlöslich.

0,1118 g gaben 22,7 ccm Stickgas bei 12° und 716 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{22}H_{20}N_6$	
N	22,82	22,85

Derselbe Körper kann auch durch Benzyliren des Benzaltetrazylhydrazins erhalten werden.

Benzaltetrazylhydrazin wird mit seinem fünffachen Gewicht Benzylchlorid gekocht. Anfangs löst es sich unter Salzsäureentwicklung auf, dann scheidet sich aus der dunkelgefärbten Lösung ein Niederschlag ab. Beim Ausziehen mit Aether und Waschen mit Alkohol bleibt dieser Körper, welcher sich als Chlorhydrat eines *Monobenzylbenzaltetrazylhydrazins* erwies (siehe unten), zurück.

Das ätherisch-alkoholische Filtrat wird mit Wasserdampf von flüchtigen Verunreinigungen befreit, das zurückbleibende beim Erkalten erstarrende Oel wird aus Essigäther umkrystallisirt. Zuerst scheidet sich eine bei 201° schmelzende Substanz ab — in zur Analyse nicht ausreichender Menge —, dann krystallisirt das α -Benzaldibenzyltetrazylhydrazin, welches die Hauptmenge des Reactionsproductes ausmacht.

β -Dibenzylbenzaltetrazylhydrazin,

Dasselbe entsteht, wenn man Benzaltetrazylhydrazin, in wenig Aetznatron gelöst, mit überschüssigem Benzylchlorid einige Stunden kocht. Die Flüssigkeit wird angesäuert, die entstehende schmierige Fällung mit Aether gewaschen. Auf dem Filter bleibt α -*Tribenzyltetrazylhydrazin* (siehe unten). Der ätherische Auszug wird mit Dampf destillirt, um flüchtige Verunreinigungen (Benzylchlorid u. s. w.) zu entfernen; der Rückstand zeigt aus

Alkohol umkrystallisirt den Schmelzp. 132 — 133°. Seideglänzende, in Aether und Alkohol lösliche Blättchen, welche von Amylnitrit nicht verändert werden, und mit verdünnter Schwefelsäure gekocht Benzaldehyd liefern.

0,1292 g gaben 27,1 ccm Stickgas bei 14° und 717 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{22}H_{20}N_6$	
N	22,82	23,26

α-Benzalmonobenzyltetrazylhydrazin.

Der oben (Seite 261) erwähnte in Aether unlösliche Körper, welcher durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzaltetrazylhydrazin entsteht, erweist sich als ein *Chlorhydrat* des *Mono-benzylbenzaltetrazylhydrazins*. Schmelzp. 246°.

0,1040 g gaben 25,2 ccm Stickgas bei 15,5° und 720 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{14}N_6.HCl$	
N	26,70	26,80

Selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich. Durch Behandeln mit Alkali fällt die freie Benzylverbindung in gelblichen Flocken aus, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 160 bis 161° schmelzen und mit Salzsäure das ursprüngliche Chlorhydrat vom Schmelzp. 246° zurückliefern.

α-Benzyltetrazylhydrazin

wird aus der Benzalverbindung durch Kochen mit Salzsäure bis zur Vertreibung des Benzaldehyds gewonnen. Das *Chlorhydrat* krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzp. 200° (Zersetzung). Mit Kupferacetat entsteht in der wässrigen Lösung keine Fällung, der Körper hat also keine sauren Eigenschaften mehr, ebenso wenig giebt Eisenchlorid die für Tetrazylhydrazin charakteristische Rothfärbung.

0,1233 g gaben 41,7 ccm Stickgas bei 15° und 719 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{10}N_6.HCl$	
N	37,08	37,37

Ist auch in Alkohol und Aether löslich.

Die freie Base krystallisirt aus Wasser, in welchem sie ziemlich löslich ist, in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 123°. Ihre wässrige Lösung wirkt stark reducirend, mit Benzaldehyd und Salzsäure erhält man das ursprüngliche Benzalchlorhydrat vom Schmelzp. 246°.

Das Verschwinden der Säurenatur der Tetrazole bei dem α -Benzyltetrazylhydrazin würde seine einfachste Erklärung in der Formel $\text{NH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CN}_4\cdot\text{C}_7\text{H}_7$ finden. Eine solche Formel erklärt jedoch nicht, warum auch die Benzaldehydverbindung des Benzyltetrazylhydrazins sich noch mit Säure verbindet, im Gegensatz zu der Benzaldehydverbindung des einfachen Tetrazylhydrazins. Die Frage nach der Constitution des Benzylderivates muss daher vorläufig offen bleiben.

β -Benzalbenzyltetrazylhydrazin.

Dasselbe entsteht durch Kochen von Benzaltetrazylhydrazin (2 g) mit trockner Soda (1 g) und Benzylchlorid (1,3 g) unter Zusatz einiger ccm Wasser und Alkohol. Die aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung schmilzt bei 199°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird der Körper gelöst und kann aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder ausgefällt werden.

0,1183 g gaben 33,3 ccm Stickgas bei 20° und 713 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_6$	
N	30,21	30,17

Von Benzylchlorid wird die Verbindung nicht verändert, dagegen geht sie beim Kochen mit Mineralsäuren allmählich unter Abspaltung von Benzaldehyd in Lösung. Die Lösung enthält jetzt einen stark reducirenden Körper, offenbar das β -Benzyltetrazylhydrazin, dessen Chlorhydrat in Form von glänzenden, bei 187—188° schmelzenden Nadeln gewonnen wurde.

α -Tribenzyltetrazylhydrazin.

Wie bei dem *β -Dibenzylbenzaltetrazylhydrazin* erwähnt (Seite 261), entsteht bei der Darstellung dieses Körpers noch ein anderer Körper, das *α -Tribenzyltetrazylhydrazin*. Aus Essigäther krystallisirt dasselbe in weissen Nadeln vom Schmelzp. 153°. Derselbe Körper entsteht neben anderen Körpern auch bei der Benzylirung des Tetrazylhydrazins in alkalischer Lösung. Dass keine Benzaldehydverbindung vorliegt, geht auch aus der Indifferenz des Körpers beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure hervor. Das Benzaltetrazylhydrazin verliert sehr leicht in alkalischer Lösung einen Theil seines Benzaldehyds, und darauf ist hier offenbar die Entstehung eines Tribenzylderivates zurückzuführen.

0,1159 g gaben 23,8 ccm Stickgas bei 16° und 719 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{22}H_{22}N_6$	
N	22,69	22,82

 β -Tribenzyl-tetrazylhydrazin.

Wird Benzaltetrazylhydrazin in sehr stark alkalischer Lösung (2 g Benzalverbindung, 5 g Benzylchlorid und 10 ccm 25 procentige Aetznatronlauge) benzylirt, so tritt völlige Abspaltung des Benzaldehyds ein, man erhält einen neuen Körper, das *β -Tribenzyltetrazylhydrazin*. In Alkalien und Säuren ist dasselbe unlöslich und wird beim Kochen damit nicht verändert, ebensowenig wie beim Erhitzen mit Amylnitrit. Schmelzp. 121°.

0,1572 g gaben 31,5 ccm Stickgas bei 19° und 748 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{22}H_{22}N_6$	
N	22,69	22,82

Zum Schluss seien die isomeren Benzylderivate nochmals zusammengestellt.

	Schmelzpunkt α	Schmelzpunkt β
Benzylamidotetrazol	191 — 192°	181°
Dibenzylamidotetrazol	88,5°	169°
„ „ -nitrosamin	105°	97 — 98°
Benzalbenzyltetrazylhydrazin	161°	199°
Benzyltetrazylhydrazin	123°	—
Tribenzyltetrazylhydrazin	153°	121°
Benzaldibenzyltetrazylhydrazin	98°	132°

Mittheilungen aus dem Kent chemical Laboratory der
University of Chicago, U. S. A.

Ueber das zweiwerthige Kohlenstoffatom.

[Dritte Abhandlung¹⁾.]

Die Chemie des Cyans und des Isocyans;
von J. U. Nef²⁾.

(Eingelaufen am 27. Juni 1895.)

Die Entdeckung des Cyans durch Gay-Lussac³⁾ im Jahre 1815 gehört unzweifelhaft zu den wichtigsten Entdeckungen in der Chemie; sie hat einen unermesslichen Einfluss auf die weitere Entwicklung der Chemie des Kohlenstoffs ausgeübt. In dem Cyan lernte man das erste Beispiel eines zusammengesetzten Radicales kennen, das in einer ganzen Reihe von Derivaten, so in dem Cyanwasserstoff, in dem Chlor- und Bromcyan und in den Cyaniden unverändert enthalten ist und in denselben die Rolle eines einwerthigen Elementes spielt, wie beispielsweise das Chlor in seinen Verbindungen. Bei dieser

¹⁾ Diese Annalen **270**, 268—335; **280**, 291—342.

²⁾ Der American Academy of Arts and Sciences in der Mai-Sitzung 1895 vorgelegt.

³⁾ Ann. chim. phys. **95**, 136—251.