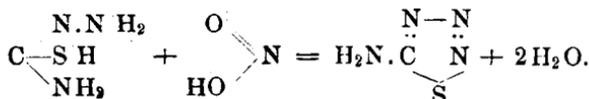


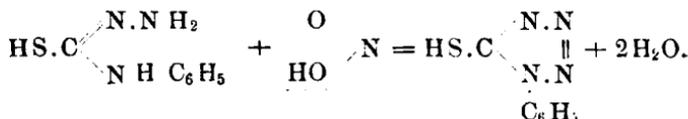
476. M. Freund und Th. Paradies: Zur Kenntniss des  
Tetrazols.

[Mittheil. aus dem chem. Laboratorium des physical. Vereins zu Frankfurt a./M.]  
(Eingegangen am 14. August 1901).

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Thiosemicarbazid erhielten Freund und Schander <sup>1)</sup> das Amidotriazsulfol:



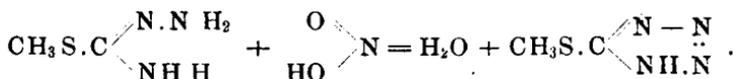
In gleicher Weise reagiren 4-Methyl-, 4-Aethyl- und 4-Allylthiosemicarbazid unter Bildung von Alkylamidotriazsulfolen <sup>2)</sup>. Nur das 4-Phenylthiosemicarbazid giebt mit salpetriger Säure ein Derivat des Tetrazols, das Phenylmercaptotetrazol <sup>3)</sup>:



Es war zu erwarten, dass man aus dem Thiosemicarbazid in gleicher Weise ein Tetrazolderivat erhalten würde, falls man die .SH-Gruppe in geeigneter Weise vor einer Betheiligung an dem Ringschluss bei Einwirkung salpetriger Säure schützen kann. Wir führten daher das Thiosemicarbazid mit Jodmethyl in ein am Schwefel methylirtes Methylthiosemicarbazid über:



Bei der Behandlung mit salpetriger Säure ging dieses Methylthiosemicarbazid, unseren Erwartungen gemäss, in ein Methylmercaptotetrazol über:



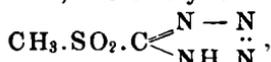
Dieses Methylmercaptotetrazol entsteht in quantitativer Ausbeute, bietet also ein bequemes Ausgangsmaterial zur Herstellung des Tetrazols, falls es gelingt, die .SCH<sub>3</sub>-Gruppe gegen Wasserstoff auszu-tauschen. Dies in einer Operation zu erreichen, erwies sich als nicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2500 [1896].

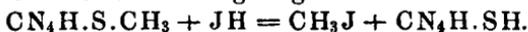
<sup>2)</sup> M. Freund und Heinrich P. Schwarz, diese Berichte 29, 2591 [1896].

<sup>3)</sup> Freund und Hempel, diese Berichte 28, 74 [1895].

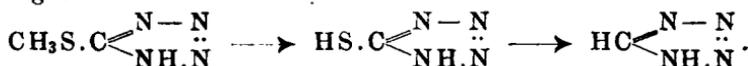
gut möglich. Oxydation führt, wie zu erwarten, die Verbindung nur in das entsprechende Sulfon, das Methyltetrazolsulfon,



über, welches sehr beständig ist. Es musste daher die Methylgruppe aus dem Molekül wieder entfernt werden, was durch Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure gelang:

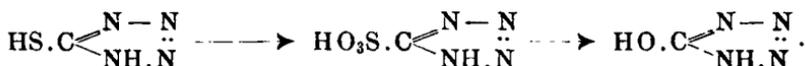


Nach dem Verfahren von Wohl und Marckwald, welches in der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf derartige Mercaptoverbindungen besteht, gelang es nun, das Schwefelatom aus dem C-Mercapto-tetrazol (Tetrazolthiol) zu entfernen und so zum Tetrazol selbst zu gelangen:

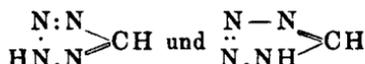


Dieses erwies sich durch Uebereinstimmung im Schmp. (155°) wie in den Löslichkeitsverhältnissen mit dem bereits bekannten Tetrazol identisch.

Bei den so erhaltenen Derivaten des Tetrazols bestätigt sich die alte Beobachtung, dass der Tetrazolring dem Benzolkern in seinem Charakter ähnlich ist, und dass das Tetrazol sich wegen seiner sauren Eigenschaften am besten mit dem Phenol vergleichen lässt. Das Mercaptotetrazol geht bei Behandlung mit Permanganat in die zugehörige Tetrazolsulfosäure über, die sich ihrerseits einer Benzolsulfosäure ganz analog verhält. Beim Eintragen in geschmolzenes Alkali wird sie in den zugehörigen phenolartigen Körper verwandelt, der sich aus der Alkalischmelze nach denselben Methoden wie ein Phenol isoliren lässt.



Die Synthese aus dem Thiosemicarbazid bringt für die Frage nach der Constitution des Tetrazols keine neuen Gesichtspunkte. Nach den Ansichten Thiele's <sup>1)</sup> und Wedekind's <sup>2)</sup> sind die beiden möglichen Formen



tautomer. Hierfür sprechen die bisher ausgeführten Synthesen von Bladin <sup>3)</sup>, Thiele <sup>4)</sup> und v. Pechmann und Wedekind <sup>5)</sup>, bei

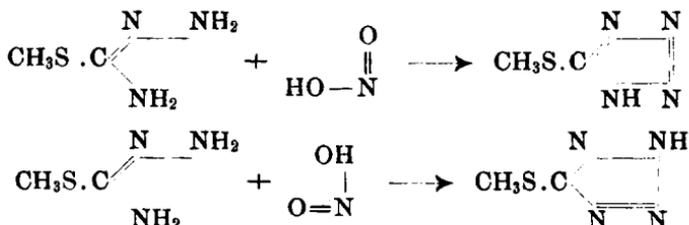
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 287, 242.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1846 [1896].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 1549, 2907 [1885]; 19, 2604 [1886]; 25, 1411 [1892].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 270, 144; 287, 242.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 28, 1688 [1895].

denen stets dasselbe Tetrazol erhalten wird, wenn schon den Ausgangskörpern nach mit Bestimmtheit isomere Verbindungen zu erwarten wären. Unsere Synthese lässt überhaupt keine Entscheidung zu, da die Reaction zwischen Methylthiosemicarbazid und salpetriger Säure nach zwei Richtungen verlaufen kann:

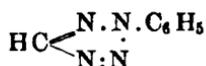


Versuche, die durch die Theorie vorausgesehenen, beiden isomeren Tetrazole zu isoliren, dürften vergeblich sein, denn nach der Knorr'schen Annahme fließender Bindungen werden die zwei möglichen Formen

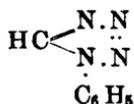


beständig in einander übergehen. Die Isomerie muss sich aber, wie es auch bereits Knorr<sup>1)</sup> vermuthet hat, dann bemerklich machen, wenn die Verschiebung der doppelten Bindungen durch Substitution des Imidwasserstoffatoms verhindert wird.

Es ist uns nun gelungen, die Richtigkeit dieser Voraussage zu beweisen. Bladin<sup>2)</sup> hat aus dem Dicyanphenylhydrazin ein *N*-Phenyltetrazol erhalten, welchem gemäss der von Bamberger<sup>3)</sup> für das Ausgangsmaterial erwiesenen Formulirung die Constitution:



zukunft kommen muss. Uns ist es nun geglückt, das zweite mögliche Isomere von der Formel



zu gewinnen und zwar auf folgendem Wege:

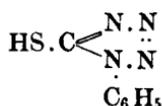
Das aus Phenylsenföl und Hydrazin erhaltene 4-Phenylthiosemicarbazid geht nach Freund und Hempel<sup>4)</sup> unter dem Einfluss von

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 188.

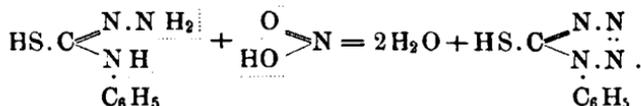
<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 1544 [1885].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2392 [1893].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 74; Hempel, Inaug.-Diss., Berlin 1894.

salpetriger Säure in ein *C*-Phenylmercaptotetrazol über, welchem einzig und allein die Formel:

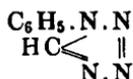


zukommen kann:

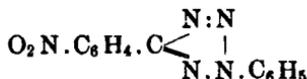


Die Eliminierung der Mercaptogruppe war bereits von Freund und Hempel unter der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel, jedoch ohne Erfolg, versucht worden. Sie erhielten dabei entweder das Disulfid oder die Sulfosäure oder das Phenylxytetrazol. Wir haben nun gefunden, dass beim Oxydiren mit Chromsäure die Mercaptogruppe glatt durch Wasserstoff ersetzt wird. Das hierbei entstehende *N*-Phenyltetrazol ist ein schön krystallisirender Körper vom Schmp. 65–66°, während das Bladin'sche Präparat bekanntlich ein leicht zersetzliches Oel darstellt. Durch die Auffindung dieses Isomeren findet die von Bamberger bewiesene Constitution für das Dicyanphenylhydrazin eine weitere Bestätigung.

Es befindet sich unsere Beobachtung auch in Uebereinstimmung mit Versuchen, die Wedekind<sup>1)</sup> vor einiger Zeit angestellt hat. Ausgehend von der Annahme, die alte, von Bladin für dessen *N*-Phenyltetrazol aufgestellte Formel:



sei vielleicht doch die richtige, hoffte er von einem Mononitrodiphenyltetrazol, für welches die Constitution:



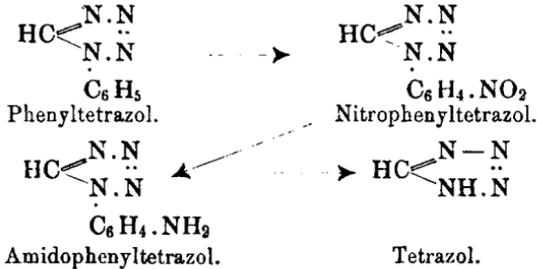
bewiesen war, durch Eliminierung der Nitrophenylgruppe zu einem dem Bladin'schen isomeren Phenyltetrazol zu gelangen. Da er aber auch zum Bladin'schen Körper kam, bestätigte er damit nur die Anschauungen Bamberger's über das Dicyanphenylhydrazin und das Bladin'sche Phenyltetrazol.

Eine weitere Versuchsreihe wurde von uns zu dem Zweck angestellt, um endgültig zu beweisen, dass die Annahme der Tautomerie beim Tetrazol richtig ist. Bladin hat bekanntlich durch Abbau seines Phenyltetrazols Tetrazol erhalten; liess sich aus dem neuen Phenyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 846 [1896]; 30, 449; 31, 473, 942 [1898].

tetrazol, das dem Bladin'schen isomer ist, derselbe Körper darstellen, so war damit der letzte Schritt in der Beweisführung für die Tautomerie des Tetrazols gethan.

Der Abbau unseres Phenyltetrazols gelang durch Nitrirung, Reduction der Nitroverbindung und Oxydation des so erhaltenen Amidphenyltetrazols:



Das Tetrazol, das hierbei isolirt wurde, erwies sich mit dem Bladin'schen identisch.

Jodwasserstoffsäures Methylthiosemicarbazid,  
 $\text{CH}_3\text{N}_3\text{S}(\text{CH}_3)\cdot\text{JH}$ .

Reines Thiosemicarbazid, das nach der Methode von Schander <sup>1)</sup> dargestellt war, wurde mit der molekularen Menge Jodmethyl in absolut-alkoholischer Lösung (der Alkohol war noch über entwässertem Kupfersulfat völlig getrocknet) so lange unter Rückfluss gekocht, bis eine Probe auf dem Uhrglase krystallinisch erstarrte. Die Dauer des Versuches beträgt ungefähr dreiviertel Stunden. Die heisse Lösung wurde dann in eine Krystallisirschale gegossen, worauf sich bald das jodwasserstoffsäure Methylthiosemicarbazid als fester Krystallbrei ausschied. Ausbeute 90 pCt. der Theorie.

Das Salz ist spielend löslich in Wasser, daher muss auch bei seiner Darstellung völlig absoluter Alkohol verwandt werden. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, zeigt es den Schmp. 140°, nachdem es bei 136° begonnen hat zu sintern.

0.1684 g Sbst.: 26.8 ccm N (19°, 755 mm). — 0.1468 g Sbst.: 0.1467 g AgJ.

$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3\text{S}\cdot\text{HJ}$ . Ber. N 18.04, J 54.42.  
 Gef. » 18.28, » 53.99.

Dass die Methylgruppe im vorliegenden Methyl-thio-semicarbazid substituierend an das Schwefelatom und nicht an eines der Stickstoffatome getreten ist, geht aus der Umsetzung dieses Körpers mit salpetriger Säure hervor, welche im Folgenden beschrieben wird.

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert., Berlin 1896; diese Berichte 29, 2500 [1896].

Methylmercaptotetrazol<sup>1)</sup>,  $(\text{CH}_3\text{S}).\text{CHN}_4$ .

Das Jodhydrat des Methylthiosemicarbazids musste zunächst in das Chlorhydrat verwandelt werden. Dazu wurde es in wässriger Lösung bei mässiger Wärme so lange mit gut ausgewaschenem Chlorsilber digerirt, als das Chlorsilber noch in gelbes Jodsilber übergeführt wurde. Vom Jodsilber wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, das Filtrat unter Kühlung mit Wasser mit der berechneten Menge einer Normal-Kaliumnitritlösung (1 Mol.  $\text{KNO}_2$  auf 1 Mol. Methylthiosemicarbazid) versetzt und hierzu langsam die gleiche Menge einer Normal-Salzsäure gegeben. Man lässt noch einige Zeit stehen und dampft dann bis zur beginnenden Krystallisation ein. Beim Abkühlen und Reiben erhält man einen weissen Krystallbrei, der abgesaugt und auf Thon getrocknet wird. Bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung krystallisirt das so erhaltene Methylmercaptotetrazol in zolllangen, rhombischen Prismen. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ. Zur Analyse musste die Substanz zur Befreiung von etwa anhaftendem Chlorkalium aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Das reine Methylmercaptotetrazol sintert bei  $144^\circ$  und schmilzt bei  $151^\circ$  unter Zersetzung.

0.2153 g Sbst.: 0.1649 g  $\text{CO}_2$ , 0.077 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1225 g Sbst.: 52.8 ccm N ( $23^\circ$ , 754 mm).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{S}$ . Ber. C 20.65, H 3.46, N 48.31.

Gef. » 20.89, » 4.03, » 48.55.

Das Methylmercaptotetrazol zeigt saure Eigenschaften; es löst sich in Alkali und krystallisirt aus dieser Lösung unverändert nach Zusatz von Säure wieder aus. Mit den Salzen einiger Metalle giebt es Niederschläge.

Silbersalz. Chemisch reines Methylmercaptotetrazol wurde in Wasser gelöst und die wässrige Lösung mit Silbernitrat versetzt. Das ausgefällte weisse Salz wurde zur Reinigung mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Silberreaction mehr gab, und dann auf Thon getrocknet. Bei  $260^\circ$  erleidet das Salz noch keine Veränderung, beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft es lebhaft. Zur Analyse derartiger explosibler Metallsalze wurde so verfahren, dass eine abgewogene Menge mit Schwefelammonium auf dem Wasserbade digerirt und zur Trockne verdampft wurde; das abgeschiedene Schwefelmetall wurde durch Glühen in Metall resp. Metalloxyd übergeführt.

0.1230 g Sbst.: 0.0592 g Ag.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_4\text{SAg}$ . Ber. Ag 48.36. Gef. Ag 48.13.

<sup>1)</sup> Es mag erwähnt sein, dass diese Verbindung von Freund und Niederhofheim auch aus dem Acetonthiosemicarbazon erhalten wurde. Es findet sich darüber nur eine kurze Notiz in der Chem.-Ztg. 1896, 934 (Sitzungsbericht der Frankfurter chem. Ges.).

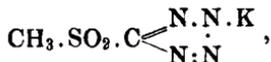
Das Kupfersalz des Methylmercaptotetrazols erhält man analog dem Silbersalz, wenn man zu der wässrigen Lösung Kupfersulfatlösung zusetzt. Es fällt als grüner Niederschlag aus, der auf Thon getrocknet wurde. Ueber 230° entfärbt es sich, beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft es. Deshalb wurde zur Analyse wie beim Silbersalz verfahren:

0.0625 g Sbst.: 0.0171 g CuO. — 0.1088 g Sbst.: 0.0298 g CuO.  
(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>Cu. Ber. Cu 21.58. Gef. Cu 21.85, 21.87.

#### Methyltetrazolsulfon, (CN<sub>4</sub>H)SO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>.

Zur Oxydation wurden 3 g des Methylmercaptotetrazols in Wasser gelöst und in der Wärme so lange mit einer 3-procentigen Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Tüpfelprobe auf Filtrirpapier das Ende der Reaction anzeigte. Der geringe Ueberschuss an Kaliumpermanganat wurde durch Kochen mit wenig Alkohol zerstört, die heisse Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt und Letzterer mit heissem Wasser gewaschen, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Fällung mehr ergab. Dann wurde auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Es hinterblieb ein weisser Körper, der in Wasser spielend, in Alkohol fast garnicht löslich, in Aether, Benzol, Chloroform unlöslich ist. Er wurde gereinigt, indem er in Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkohol und Aether in Krystallen ausgefällt wurde.

Die Verbindung zersetzt sich bei 250° und verpufft auf dem Spatel mit grosser Heftigkeit. Sie stellt das Kaliumsalz des Methyltetrazolsulfons,



dar.

Zur Herstellung des freien Sulfons wurden 2 g des Kaliumsalzes mit der berechneten Menge Normal-Schwefelsäure zersetzt und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, bis das Kaliumsulfat auskrystallisirte. Dann wurde mit absolutem Alkohol das Kaliumsulfat vollständig ausgefällt, abfiltrirt, mit absolutem Alkohol gut ausgewaschen und das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb eine syrupöse Flüssigkeit, die beim Erkalten in weissen, derben Krystallen erstarrte. Am Rande der Krystallisirschale zeigten sich schöne, eisblumenartige Krystallgebilde. Das freie Sulfon ist löslich in Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol, Aether, Ligroin, Chloroform, Benzol, und zwar so leicht löslich, dass es erst nach völligem Verdampfen des Lösungsmittels wieder auskrystallisirt. Es sintert bei 110° und ist bei 120° vollständig geschmolzen. Das Methylmercaptotetrazol giebt auch bei der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure das hier beschriebene Sulfon. Das

Sulfon ist, wie aus seiner Fähigkeit, Salze zu bilden, hervorgeht, sauren Charakters; es röthet blaues Lakmuspapier und besitzt auch sauren Geschmack.

0.1714 g Sbst.: 56 ccm N (19°, 763 mm).

$C_2H_4N_4O_2S$ . Ber. N 37.88. Gef. N 37.76.

Das Methyltetrazolsulfon ist sehr widerstandsfähig. Schmelzendes Kali, sowie Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.7 lassen es unangegriffen.

Das Silbersalz erhält man durch Versetzen der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat, wobei es amorph ausfällt. Zur Analyse wurde es auf Thon und dann im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.1180 g Sbst.: 0.0504 g Ag.

$C_2H_3N_4O_2S$ Ag. Ber. Ag 42.29. Gef. Ag 42.70.

#### Einwirkung

von Jodwasserstoffsäure auf Methylmercaptotetrazol.

Methylmercaptotetrazol wurde ca. 1—1½ Stunden mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 2.0 in einem Kolben mit eingeschlifftem Rückflusskühler gekocht. Bei Beginn der Operation konnte man ein lebhaftes Sieden wahrnehmen, das durch die Abspaltung von Jodmethyl bedingt war. Nach weiterem Kochen machte sich ein starker Mercaptangeruch bemerkbar. Beim Abdestilliren des Reactionsgemisches ging zuerst Jodmethyl über, dann Jodwasserstoffsäure; aus dem Rückstande schieden sich beim Erkalten Krystalle ab, die nach dem Trocknen auf Thon bei 206—210° sich zersetzten. In der Mutterlauge ist noch unverändertes Methylmercaptotetrazol enthalten; diese wurde deshalb auf's Neue mit Jodwasserstoffsäure (hierzu kann stets die abdestillirte Säure wieder benutzt werden) gekocht und so eine weitere Krystallisation gewonnen. Die Ausbeute beträgt 50—70 pCt. der Theorie.

Verdünnere Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) reagirt nicht, dagegen kann man vortheilhaft die Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 2.0 mit Eisessig etwas verdünnen.

Der so erhaltene neue Körper ist leicht in Wasser und Alkohol, spielend in Aether löslich, fast unlöslich in Benzol und Chloroform. Er konnte wegen seiner grossen Löslichkeit aus den erwähnten Lösungsmitteln nicht analytisch rein umkrystallisirt werden, schied sich aus denselben auch nach Zusatz von Benzol oder Chloroform nicht aus. Er wurde deshalb in sein Natriumsalz übergeführt und aus diesem rein abgeschieden.

Natriumsalz des Tetrazolthiols,  $CHN_4SNa$ .

Fügt man zu dem oben beschriebenen Product in der Kälte Sodalösung hinzu, bis schwach alkalische Reaction vorhanden ist, und dampft

das Filtrat bis zur Krystallisation ein, so gewinnt man farblose Nadeln, welche der Analyse zu Folge das primäre Natriumsalz des Mercaptotetrazols darstellen. Die wässrige Lösung reagirt sauer, aus Soda wird beim Erhitzen Kohlensäure frei gemacht. Welches der beiden sauren Wasserstoffatome — das Imidwasserstoffatom oder dasjenige der Mercaptogruppe — durch Natrium ersetzt worden ist, blieb unentschieden. Das Natriumsalz ist in Wasser leicht, ziemlich schwer in absolutem Alkohol, leicht in Alkohol löslich, dem man einige Tropfen Wasser zugesetzt hat. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether in prachtvollen schneeweissen Krystallen gefällt. Aus Alkohol krystallisirt es mit Krystallalkohol, aus Wasser mit  $1\frac{1}{2}$  Molekülen Krystallwasser.

0.3189 g Sbst.: 0.0589 g  $H_2O$ . — 0.2839 g Sbst.: 0.0525 g  $H_2O$ . —  
0.3189 g Sbst.: 0.1320 g  $Na_2SO_4$ .

$CHN_4SNa + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Ber.  $H_2O$  17.86, Na 15.23.

Gef. » 18.47, 18.46, » 15.05.

#### Mercaptotetrazol (Tetrazolthiol), $CN_4H.SH$ .

2 g des primären Natriumsalzes wurden mit der berechneten Menge Normal-Schwefelsäure (13.2 ccm) versetzt und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Salzurückstand wurde dreimal mit absolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft, wobei das Mercaptotetrazol auskrystallisirte. Die analysenreine Substanz stellt weisse Nadeln dar, die bei  $205^0$  unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich leicht in Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol, Essigester, sehr leicht in Aether, fast unlöslich ist sie in Benzol und Chloroform. Zur Analyse wurde das Methylmercaptotetrazol im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet, wobei es sich etwas gelb färbte.

0.0685 g Sbst.: 32.7 ccm N ( $22^0$ , 764 mm).

$CH_2N_4S$ . Ber. N 54.93. Gef. N 54.75.

Das Mercaptotetrazol giebt fast unlösliche, krystallisirte Silber-, Blei- und Quecksilber-(Mercuri-)Salze, ferner ein gut krystallisirendes Baryumsalz.

#### Tetrazol, $CN_4H_2$ .

1 g freies Mercaptotetrazol wurde mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.12) auf dem Wasserbade erwärmt. Die Oxydation geht alsbald unter Entwicklung von braunen Dämpfen vor sich. Zur Isolirung des Tetrazols wurde die Flüssigkeit mit Silbernitrat versetzt, das ausgeschiedene Silbersalz abfiltrirt, ausgewaschen und in wässriger Suspension mit Schwefelwasserstoff und etwas Schwefelammonium wieder zerlegt. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der Salzurückstand mit Aceton zur Ent-

fernung von Ammoniumsalz ausgezogen. Das nach dem Verdunsten des Acetons erhaltene Tetrazol ist in Löslichkeit und Schmelzpunkt mit dem Thiele'schen und Bladin'schen identisch. Es schmilzt bei 155° (Thiele, Schmp. 156°; Bladin, Schmp. 155°). Zur Analyse wurde es nochmals aus Wasser umkrystallisirt und im Vacuumexsiccator über Chlorcalcium getrocknet.

0.0626 g Sbst.: 44.8 ccm N (24°, 752 mm).

CH<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 80.03. Gef. N 80.01.

#### Tetrazolsulfosäure, CN<sub>4</sub>H.SO<sub>3</sub>H.

Die Oxydation des Mercaptotetrazols mit Salpetersäure führte zum Tetrazol. In Analogie mit dem Phenylmercaptotetrazol<sup>1)</sup> waren bei geeigneter Anwendung anderer Oxydationsmittel auch noch andere Oxydationsproducte, vor allem die Sulfosäure, zu erwarten. Kaliumpermanganat oxydirt in der That zur Sulfosäure.

0.5 g reines Mercaptotetrazol wurden unter Wasserkühlung mit einer 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-procentigen Kaliumpermanganatlösung bis zur Rothfärbung versetzt. Dann wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Der Salzurückstand, mit Wasser aufgenommen und mit Silbernitrat versetzt, ergab ein Silbersalz, das in wässriger Suspension mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Nach nochmaligem Eindampfen des Filtrats wurde mit Alkohol extrahirt und hierbei ein syrupöser Körper von stark sauren Eigenschaften erhalten.

Da sich dieser Körper jedoch noch nicht frei von anorganischen Verunreinigungen erwies, wurde in wässriger Lösung nochmals sein Silbersalz dargestellt. Dieses erwies sich als schwefelhaltig. Zur Silberbestimmung wurde es bei 110° getrocknet.

0.1094 g Sbst.: 0.065 g Ag. — 0.1406 g Sbst.: 0.0833 g Ag.

CN<sub>4</sub>Ag.SO<sub>3</sub>Ag. Ber. Ag 59.29. Gef. Ag 59.41, 59.25.

Die Sulfosäure, durch Zerlegung des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, schießt beim Eindampfen des Filtrats in schönen Nadeln an, die aber äusserst zerfliesslich sind. Sie giebt ein unlösliches Bleisalz und ein gut krystallisirendes, in Wasser schwer lösliches Baryumsalz, das sich in Salzsäure löst.

#### Tetrazolol, CN<sub>4</sub>H.OH.

Da der Tetrazolring in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Benzolring aufweist, war auch anzunehmen, dass sich wie aus einer Benzolsulfosäure auch aus einer Tetrazolsulfosäure das entsprechende Phenol darstellen lassen würde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 74 [1895].

Zu dem Zwecke wurden 2 g des tetrazolsulfosauren Kaliums in geschmolzenes Alkali eingetragen und unter Rühren eine kurze Zeit in Fluss gehalten. Die erkaltete Schmelze wurde sodann mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Die saure Lösung wurde fünfmal mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. Hierbei blieb eine weisse Krystallmasse, das Tetrazolol, zurück. Die Ausbeute an demselben ist sehr gering, da wohl ein Theil des Ausgangsmaterials bei der Kalischmelze weitgehende Zersetzung erleidet. Das Tetrazolol ist löslich in Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol, Aether, Aceton. Aus Aceton umkrystallisirt, schmilzt es bei 250°, aus Wasser umkrystallisirt, bei 254°. Die Nitroprussidnatriumreaction bewies, dass die Substanz schwefelfrei war.

0.0498 g Sbst.: 28.6 ccm N (19°, 752 mm).

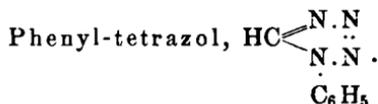
CH<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O. Ber. N 65.17. Gef. N 65.80.

Mit Silbernitrat giebt das Tetrazolol ein weisses Salz, das gegen Stoss und Schlag indifferent ist, beim Erwärmen aber mit äusserster Lebhaftigkeit explodirt. Deshalb konnte es nach der bislang angewandten Methode der Zersetzung mit Schwefelammonium nicht analysirt werden, da selbst beim Vorhandensein nur sehr geringer Mengen unzersetzten Tetrazololsilbers der ganze Niederschlag mit lebhaftem Knall aus dem Tiegel herausgeschleudert wurde. Es wurde nun eine gewogene Menge Tetrazolol in Wasser gelöst, aus dieser Lösung mit einem Ueberschuss einer 1/10-Normal-Silbernitratlösung das Tetrazololsilber ausgefällt und im Filtrat das überschüssige Silbernitrat mit 1/10-Normal-Rhodanammiumlösung zurücktitrirt.

Angew. wurden 0.0882 g Tetrazolol, welche 0.3071 g Tetrazololsilber entsprechen hätten. Diese hätten theoretisch zur Bildung des Silber-salzes 0.220 g Ag bedurft. Angewandt wurden 42 ccm 1/10-Normal-Silbernitrat, zurücktitrirt wurden 21.8 ccm, verbraucht waren also

20.2 ccm 1/10-AgNO<sub>3</sub> = 0.2181 g Ag.

Auf die entsprechende Menge Tetrazololsilber umgerechnet wären danach in demselben 71.01 pCt. Ag, während CN<sub>4</sub>Ag.OAg theoretisch verlangt 71.95 pCt. Ag.



Nach den Literaturangaben<sup>1)</sup> wurden aus Phenylsenföl und Hydrazinhydrat das 4-Phenylthiosemicarbazid und aus diesem mit salpetriger Säure das Phenylmercaptotetrazol hergestellt. 1 g Phenylmercaptotetrazol wurde in Eisessig gelöst und mit einer berechneten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 74 [1895].

Menge (2 Mol. Chromsäure auf 1 Mol. Phenylmercaptotetrazol) Chromsäure, ebenfalls in Eisessiglösung, in der Siedehitze oxydirt. Dann wurde der Eisessig im Vacuum abdestillirt und der syrupdicke Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Aus dieser alkoholischen Lösung scheidet sich nach Zusatz von Wasser ein bald krystallinisch erstarrendes Oel aus. Nach 24-stündigem Stehen war ungefähr die theoretische Menge des erwarteten Oxydationsproductes auskrystallisirt. Es wurde auf Thon abgepresst und dann nochmals zur Entfernung saurer Verunreinigungen mit Natronlauge digerirt. Aus alkoholischer Lösung durch Fällen mit Wasser umkrystallisirt, ist die Verbindung rein weiss, schwefelfrei und zeigt den Schmp. 65 — 66°. Sie ist leicht löslich in Methylalkohol, Aethylalkohol, Chloroform, Aceton, Benzol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Sie lässt sich auch aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiren.

0.0603 g Sbst.: 20.2 ccm N (22°, 763 mm).

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CHN<sub>4</sub>). Ber. N 38.36. Gef. N 38.48.

#### Nitrophenyl-tetrazol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).CN<sub>4</sub>H.

1 g Phenyltetrazol wurde mit 10 g rauchender Salpetersäure gekocht, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entwichen. Beim Hinzufügen von Wasser entstand ein weisser Krystallbrei, der abfiltrirt und auf Thon abgepresst wurde. Das Nitrophenyltetrazol ist in Aceton sehr leicht löslich, weniger leicht in Aethyl- und Methyl-Alkohol, schwer löslich in Benzol und Aether, unlöslich in Wasser und Ligroin. Gut umkrystallisiren lässt es sich aus Eisessig, aus dessen Lösung man es mit wenig Wasser ausfällen kann. Es schmilzt bei 205° unter lebhafter Zersetzung.

0.1036 g Sbst.: 33.8 ccm N (22.5°, 761 mm).

(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>)(CHN<sub>4</sub>). Ber. N 36.71. Gef. N 37.12.

#### Amidophenyl-tetrazol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>).CN<sub>4</sub>H.

Zu einer warmen Lösung von 2 g Zinnchlorür in 3 ccm rauchender Salzsäure wurden 0.5 g Nitrophenyltetrazol gegeben. Es tritt unter Erwärmung und Aufkochen lebhafte Reaction ein. Sodann wurde mit Natronlauge übersättigt, das hierbei hinterbleibende Reductionsproduct abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Zur Reinigung wurde es nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung mit Natronlauge ausgefällt. Als Base charakterisirt sich die neue Verbindung auch dadurch, dass sie salpetrige Säure aufnimmt und die so erhaltene Diazolösung mit H-Säure und R-Salz kuppelt. Mit Platinchlorid und Goldchlorid giebt sie kein Doppelsalz. In heissem Wasser ist sie löslich und krystallisirt daraus in schönen, verfilzten, seidglänzenden Nadeln. Schmp. 155°. Zur

Analyse wurde die Base nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und über Chlorcalcium im Vacuum getrocknet.

0.0437 g Sbst.: 16.7 ccm N (22°, 763 mm).

(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH<sub>2</sub>).CHN<sub>4</sub>. Ber. N 43.54. Gef. 43.70.

#### Oxydation des Amidophenyltetrazols.

0.5 g Amidophenyltetrazol wurden mit wenig verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht und zu dieser Lösung in der Siedehitze eine 3-procentige Permanganatlösung bis zur Rothfärbung gegeben, wobei lebhaft Kohlensäureentwicklung auftrat. Der Ueberschuss an Permanganat wurde mit wenig Alkohol zerstört. Nach dem Filtriren von ausgeschiedenem Braunstein wurde das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein geringes Volumen eingeengt und dann mit Silbernitrat ein weisses Silbersalz gefällt. Dieses wurde ausgewaschen und in wässriger Suspension mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Filtriren vom Schwefelsilber hinterblieb beim Eindampfen des Filtrats ein weisser Rückstand, welcher noch mit Aceton ausgezogen wurde, da er noch nicht ganz frei von anorganischen Bestandtheilen war. Nach dem Verdunsten des Acetons erhielt man weisse Krystalle vom Schmp. 154° (Tetrazol schmilzt bei 155°). Zur völligen Identificirung dieser Verbindung mit dem bekannten Tetrazol wurde nochmals das Silbersalz hergestellt und dieses nach dem Trocknen bei 105° analysirt.

0.0978 g Sbst.: 0.0597 g Ag.

CHN<sub>4</sub>Ag. Ber. Ag 60.94. Gef. Ag 61.04.

#### 477. F. W. Semmler: Ueber Hydrirung in der Terpenreihe. Ueber Myrcen und andere olefinische Verbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. W. Semmler.)

Die grösste Schwierigkeit, die Constitution der Verbindungen der Terpenreihe zu erkennen, wird durch die enorme Umlagerungsfähigkeit ihrer Molekeln verursacht; keine andere Klasse von Verbindungen bietet ein gleiches Bild der Veränderungsfähigkeit dar. Als ich vor nunmehr ca. 20 Jahren an die Aufschliessung der ätherischen Oele in Bezug auf ihre Constitution ging, trug ich dieser Erscheinung Rechnung, indem ich mich nach Reagentien umsah, welche bei der Herstellung neuer Derivate aus deren Ausgangsproducten eine Umlagerung auszuschliessen mir die Möglichkeit boten; namentlich erschien es mir sehr gewagt, aus Oxydationsproducten, welche man in saurer Lösung gewonnen hatte, Rückschlüsse auf die Constitution des Aus-