

150. Erich Krause und Erich Pohland: Fluoride metallorganischer Verbindungen, II: Alkyl- und Aryl-bleifluoride.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 18. März 1922.)

In Anbetracht der interessanten Eigenschaften der Alkyl-¹⁾ und Aryl-zinnfluoride²⁾, die ebenso unvermittelte Unterschiede von den entsprechenden Verbindungen mit Chlor, Brom oder Jod zeigen wie das Zinn-(4)-fluorid³⁾, schien es uns lohnend, auch die entsprechenden Bleiverbindungen zu untersuchen, über die bisher nichts bekannt ist.

Wie in Analogie mit den Alkyl-zinnfluoriden zu erwarten war, verhalten sich auch die Alkyl-bleifluoride wesentlich anders als die übrigen Halogenverbindungen. Sie sind wie die Chloride, Bromide und Jodide sehr gut krystallisiert, lösen sich jedoch in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außerordentlich viel schwerer. Die Löslichkeit nimmt mit steigendem Molekulargewicht der organischen Reste bis zur Butylverbindung ab, während die Amylverbindung wieder leichter löslich ist. Die Schmelzpunkte liegen sehr hoch, und zwar durchweg über den Zersetzungstemperaturen; sie können deshalb nicht beobachtet werden. Die Alkyl-bleifluoride sind noch wesentlich haltbarer als die Alkyl-bleichloride⁴⁾ und stellen somit die beständigsten Alkyl-bleihalogenide dar. Immerhin macht sich nach einigen Monaten meist eine geringe Zersetzung bemerkbar, und zwar um so eher, je niedriger das Molekulargewicht der betreffenden Alkylgruppe ist.

Während sich die Alkyl-zinnfluoride leicht durch doppelten Umsatz zwischen neutralem Fluorkalium und den übrigen Halogenverbindungen gewinnen ließen, gelang dies bei den entsprechenden Bleiverbindungen in der aliphatischen Reihe nicht. Man ist deswegen auf den Darstellungsweg über die Trialkyl-bleihydroxyde angewiesen, die mit verd. Flußsäure die Alkyl-bleifluoride liefern.

Die Giftigkeit und der scheußliche metallische Geruch der als Ausgangsmaterial dienenden Trialkyl-bleihalogenide, der die Schleimbäute der Luftwege und der Augen intensiv reizt, macht leider das Arbeiten mit den Verbindungen recht unangenehm und erfordert dauernde Benutzung eines Abzuges. Bei geringer Unvorsichtigkeit

¹⁾ E. Krause, B. 51, 1447 [1918].

²⁾ E. Krause und R. Becker, B. 53, 176, 183, 188 [1920].

³⁾ O. Ruff und Plato, B. 37, 673 [1904].

⁴⁾ Diese sind viel beständiger als die Bromide und letztere wiederum haltbarer als die Jodide.

trat starker Kopfschmerz, Übelkeit und anhaltender Schnupfen ein¹⁾. Von den fertigen Fluoriden wird ein Geruch nur bei der Methyl- und der Äthylverbindung bemerkbar, jedoch verstäuben die fein krystallinen Substanzen sehr leicht und rufen dann ebenfalls die oben erwähnten unangenehmen Wirkungen hervor.

Zur Darstellung der Hydroxyde aus den Bromiden fanden wir die Verwendung von feuchtem Silberoxyd nur bei der Methylverbindung notwendig, während die übrigen Verbindungen sich leicht durch Schütteln der ätherischen Lösung der Bromide mit starker Kalilauge gewinnen ließen. Wir verwendeten hierzu, ohne die Bromide erst in festem Zustande zu isolieren, meist direkt die nach G. Grüttner und E. Krause²⁾ erhaltene Roh-Ätherlösung und reinigten das Hydroxyd durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Dies ist auch deswegen zu empfehlen, weil die Hydroxyde besser haltbar sind als alle Halogenverbindungen.

Die Gewinnung der Aryl-bleifluoride gelingt durch direkte Umsetzung der Bromide mit neutralem Fluorkalium; die erhaltenen Verbindungen sind schwer löslich und sehr beständig.

Beschreibung der Versuche.

Trimethyl-bleifluorid, $(\text{CH}_3)_3\text{Pb.F.}$

20 g Tetramethylblei³⁾ wurden in 175 ccm Äther gelöst und die in einem 400 ccm fassenden hohen Jenaer Becherglase befindliche Lösung durch Einstellen in flüssige Luft oder Einwerfen fester Kohlensäure auf -75° abgekühlt. 25 ccm in gleicher Weise abgekühlter Äther wurden vorsichtig mit 4 ccm Brom versetzt und unter mechanischem Rühren soviel von dieser Mischung in die Lösung des Bleialkyls eingetropft, bis die Bromfarbe bei -75° eben beständig blieb. Nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde durch ein Faltenfilter gegossen und in einer Glasstöpsel-Flasche 24 Stdn. in der Schüttelmaschine mit 30 g feuchtem Silberoxyd geschüttelt. Nach Ablauf dieser Zeit war in der Flüssigkeit kein Halogen mehr nachzuweisen, und die Lösung zeigte stark alkalische Reaktion. Die filtrierte Lösung wurde in einer Platinschale im Vakuum-Exsiccator über gebranntem Kalk eingeeengt, bis sich das Trimethyl-bleihydroxyd in fächerförmig vereinten Nadeln abzuscheiden begann.

¹⁾ Der Arbeitsplatz wird von etwa verschütteten Resten der Bleiverbindungen am besten erst mit Bromwasser und nachträglich mit Schwefelammonium gereinigt.

²⁾ B. 49, 1415 [1916].

³⁾ G. Grüttner und E. Krause, B. 49, 1415 [1916].

Nunmehr wurden 20 ccm absol. Alkohol zugefügt und die Lösung tropfenweise mit einem Gemisch von 1 Tl. 33 proz. Flußsäure und 10 Tln. Alkohol unter Umrühren bis zur genau neutralen Reaktion versetzt. Ein Überschuß an Flußsäure muß hierbei sorgfältig vermieden werden, weil hierdurch das Präparat teilweise zu Blei-(2)-fluorid zersetzt und stark verunreinigt wird. Beim vorsichtigen Eindunsten der Lösung im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd krystallisierte das Trimethyl-bleifluorid in feinen, mikroskopischen Nadelchen aus, die abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen wurden. Zur völligen Reinigung wurde aus wenig warmem Alkohol umkrystallisiert. Wegen der beträchtlichen Löslichkeit in kaltem Alkohol müssen die Mutterlaugen in oben beschriebener Weise eingeeengt werden. Die Ausbeuten sind dann sehr gut.

Das reine Trimethyl-bleifluorid krystallisiert aus Äthylalkohol in völlig farblosen, bisweilen zentimeterlangen, haarfeinen Nadeln vom spez. Gew. $d_4^{16} = 3.53$. Die Krystalle zeigen im polarisierten Licht Doppelbrechung und Farbenzerstreuung. Aus der warmen Lösung in Methylalkohol krystallisierte die Verbindung in dicken, prismatischen Säulen; beim Abdunsten der wäßrigen Lösung entstanden eisblumen-artige Gebilde. Das Trimethyl-bleifluorid löst sich leicht in Äthyl- und Methylalkohol, schwer in Benzol und Äther. Besonders Interesse verdient die beträchtliche Löslichkeit in Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer. In reinem Zustande ist die Verbindung bei Lichtabschluß etwa 4 Wochen unzersetzt haltbar. Ältere Präparate müssen vor dem Gebrauch erneut umkrystallisiert werden. Trimethyl-bleifluorid ist bei gelindem Erwärmen auffallend leicht flüchtig und verbreitet hierbei einen höchst unangenehmen, metallischen Geruch, der entfernt an faulende Pilze erinnert und die Nasenschleimhäute geradezu unerträglich reizt. Bei längerem Einatmen tritt starker Kopfschmerz ein.

Beim Erhitzen im Röhrchen verändert sich die Substanz zunächst äußerlich nicht, bis bei etwa 305° (unkorr.), meist unter schwacher Verpuffung, eine Abscheidung von schwarzem Blei stattfindet¹⁾.

Löslichkeitsbestimmungen: Es lösen 100 g: Methylalkohol 8.24, Äthylalkohol 6.89, Benzol 0.028, Wasser 5.51 g bei 30.0°. — Es lösen 100 g: Methylalkohol 99.5, Äthylalkohol 82.0, Benzol 0.87, Wasser 26.3 g bei 50.0°.

¹⁾ Die Zersetzungspunkte sind natürlich sehr stark von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig. Wir erhitzten im allgemeinen so schnell, daß 250° in etwa 2—3 Min. erreicht wurden. Bei langsamem Erhitzen traten die Zersetzungen viel eher ein.

0.1240 g Sbst.: 0.0605 g CO₂, 0.0379 g H₂O. — 0.1330 g Sbst.: 0.0187 g CaF₂¹⁾.

C₃H₉PbF (271.3). Ber. C 13.28, H 3.34, F 7.00.

Gef. » 13.31, » 3.42, » 6.84.

Triäthyl-bleifluorid, (C₂H₅)₃Pb.F.

20 g Triäthyl-bleibromid²⁾ wurden in 250 ccm Äther gelöst und die Lösung im Scheidetrichter mit ca. 30-proz. Kalilauge kräftig durchgeschüttelt, wobei sich das Hydroxyd alsbald in schönen, langen Nadeln abzuscheiden begann. Diese befanden sich in der ätherischen Schicht bezw. schwammen auf der Kalilauge, so daß sich letztere ohne erhebliche Schwierigkeiten abtrennen ließ. Nach nochmaligem Schütteln mit frischer Kalilauge war die Umsetzung beendet. Zur Reinigung wurde das Hydroxyd aus wenig Alkohol umkrystallisiert, wobei es in Form von dicken Nadeln³⁾ erhalten wurde, die lange Zeit unzersetzt haltbar waren.

Zur Verwandlung des Hydroxyds in das Fluorid wurde die alkoholische Lösung wie bei der Methylverbindung mit Flußsäure neutralisiert und vorsichtig eingedunstet. Das Robprodukt krystallisiert aus wenig heißem Alkohol in langen, dünnen, doppelbrechenden und farbenzerstreuenden Prismen vom spez. Gew. $d_4^{16} = 2.48$, die sich beim Erhitzen im geschlossenen Röhrchen bei etwa 240° (unkorr.) schwärzen. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer.

¹⁾ Die Verbrennung der mit Bleichromat gemischten Substanzen erfolgte anfangs sehr rasch, erforderte aber gegen Schluß längeres Glühen, weil sonst leicht Kohlenstoff zurückgehalten wurde.

Zur Fluor-Bestimmung wurde die Substanz in heißem Alkohol gelöst bezw. suspendiert und frisch bereitetes, farbloses Schwefelammonium (aus 25-proz. Ammoniak) im Überschuß zugefügt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade begann allmählich die Bildung von Schwefelblei, die sich besonders bei den Alkylverbindungen sehr auffällig autokatalytisch³⁾ steigerte und zuerst von gewissen Keimzentren an der Wandung des Glases auszugehen schien, so daß diese einer sich entwickelnden photographischen Platte ähnelte. Die Bildung von Schwefelblei verlief im allgemeinen um so langsamer, je höher das Molekulargewicht der Verbindung war, war jedoch nach 24 Stdn. stets quantitativ. Nunmehr wurde mit Wasser verdünnt und das Bleisulfid abfiltriert. Das Filtrat wurde nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure mit Chlorcalcium gefällt. Das Calciumfluorid wurde in Calciumsulfat übergeführt und auch dieses zur Wägung gebracht.

²⁾ G. Grüttner und E. Krause, B. **49**, 1415 [1916].

³⁾ Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen zersetzte sich das Hydroxyd bei etwa 190° unter schwacher Verpuffung und Ausstoßung einer Wolke metallischen Bleies.

Löslichkeitsbestimmungen: Es lösen 100 g: Methylalkohol 7.24, Äthylalkohol 6.11, Benzol 0.185, Wasser 1.30 g bei 30.0°. — Es lösen 100 g: Methylalkohol 90.0, Äthylalkohol 75.1, Benzol 0.60, Wasser 7.04 g bei 50.0°.

0.1545 g Sbst.: 0.1298 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.6405 g Sbst.: 0.0777 g CaF₂, 0.1351 g CaF₂.

C₆H₁₅PbF (313.35). Ber. C 22.99, H 4.83, F 6.06.

Gef. » 22.92, » 4.89, » 5.90, 5.89.

Tri-*n*-propyl-bleifluorid, (n-C₃H₇)₃Pb.F.

20 g Tri-*n*-propyl-bleibromid wurden in 250 ccm Äther gelöst und im Scheidetrichter mit ca. 30-proz. Kalilauge geschüttelt. Im Gegensatz zu der Äthylverbindung schied sich das Hydroxyd nicht sofort ab, sondern blieb in der ätherischen Lösung. Das Ende der Umsetzung war an dem Klarwerden der Äther-Schicht zu erkennen. Diese wurde abgetrennt, über festem Ätzkali getrocknet und der Äther im Vakuum-Exsiccator über gebranntem Kalk abgesaugt. Es hinterließ zunächst eine ölige Flüssigkeit, die an zerflossenes Kaliumhydroxyd erinnerte. Erst nach längerem Stehen in der Kälte über Ätzkalk begannen sich langsam sehr große, farblose, durchsichtige Krystalle abzuscheiden. Beim Erhitzen zersetzte sich das Hydroxyd unter Schwarzfärbung bei etwa 140° (unkorr.).

Bei der Neutralisation der alkoholischen Lösung des Tri-*n*-propylbleihydroxyds mit alkoholischer Flußsäure entstand sofort an der Einfallstelle jedes Tropfens eine krystalline Abscheidung von Fluorid. Nach der völligen Neutralisation bildete das Reaktionsprodukt einen Brei von feinen Nadelchen, die abgesaugt und mit wenig Alkohol und Äther gewaschen wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol war die Substanz analysenrein. Aus der alkoholischen Lösung krystallisierte das Tri-*n*-propyl-bleifluorid in prächtigen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom spez. Gew. $d_4^{18} = 1.56$. Im polarisierten Licht zeigten die Krystalle lebhafte Doppelbrechung und Farbenzerstreuung. Beim Erhitzen im Druckröhrchen verpuffte die Substanz bei etwa 235° (unkorr.) unter Bleiabscheidung.

Löslichkeitsbestimmungen: Es lösen 100 g: Methylalkohol 2.01, Äthylalkohol 1.21, Benzol 0.055, Wasser 0.17 g bei 30.1°. — Es lösen 100 g: Methylalkohol 4.94, Äthylalkohol 3.53, Benzol 0.082, Wasser 0.23 g bei 50.0°.

0.3875 g Sbst.: 0.4294 g CO₂, 0.2084 g H₂O. — 0.3924 g Sbst.: 0.0452 g CaF₂, 0.0762 g CaSO₄.

C₉H₂₁PbF (355.4). Ber. C 30.40, H 5.96, F 5.35.

Gef. » 30.25 » 6.02, » 5.60, 5.36.

Tri-*i*-butyl-bleifluorid (i-C₄H₉)₃Pb.F.

Das analog dem Tripropylbleihydroxyd dargestellte Tri-*i*-butylbleihydroxyd hinterbleibt beim Eindunsten der ätherischen Lösung

zunächst als dickflüssiges Öl, aus dem sich nach längerem Stehen im Vakuum-Exsiccator über gebranntem Kalk sehr große, spießige Krystalle abscheiden. Beim Erhitzen zersetzt es sich gegen 115° unter Schwarzfärbung.

Verwandlung in das Fluorid wie bei der vorigen Verbindung. Tri-*i*-butyl-bleifluorid krystallisiert aus heißem Alkohol in schneeweißen, meist zu wattebausch-ähnlichen Gebilden vereinten, gut ausgebildeten, langen, dünnen, doppelbrechenden und farbenzerstreuenden Prismen vom spez. Gew. $d_4^{17} = 1.50$. Beim Erhitzen im Röhrchen trat bei etwa 230° Zersetzung unter Schwarzfärbung und schwacher Verpuffung ein.

Löslichkeitsbestimmungen: Es lösen 100 g: Methylalkohol 1.76, Äthylalkohol 1.09, Benzol 0.042, Wasser 0.12 g bei 30.0° . — Es lösen 100 g: Methylalkohol 2.96, Äthylalkohol 2.13, Benzol 0.071, Wasser 0.18 g bei 50.0° .

0.4570 g Sbst.: 0.6052 g CO_2 , 0.2844 g H_2O . — 0.4732 g Sbst.: 0.0472 g CaF_2 , 0.0800 g CaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{PbF}$ (397.5). Ber. C 36.24, H 6.85, F 4.78.

Gef. » 36.13, » 6.96, » 4.85, 4.72.

Tri-*i*-amyl-bleifluorid, $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_3\text{Pb.F.}$

Darstellung genau analog der vorigen Verbindung. Das Hydroxyd krystallisierte nicht mehr, sondern blieb ölig¹⁾. Das Fluorid krystallisierte sehr schön in farblosen, langen Nadeln, die sich leicht ineinander verfilzten. Die Krystalle vom spez. Gew. $d_4^{17} = 1.46$ zeigten im polarisierten Licht lebhafte Doppelbrechung und prächtige Farbenzerstreuung. Beim Erhitzen im geschlossenen Röhrchen zersetzten sie sich bei etwa 251° unter gleichzeitiger Schwarzfärbung.

Löslichkeitsbestimmungen: Es lösen 100 g: Methylalkohol 2.34, Äthylalkohol 1.73, Benzol 0.063, Wasser 0.019 g bei 30.1° . — Es lösen 100 g: Methylalkohol 6.32, Äthylalkohol 4.55, Benzol 0.034, Wasser 0.022 g bei 50.0° .

0.3815 g Sbst.: 0.5715 g CO_2 , 0.2618 g H_2O . — 0.3890 g Sbst.: 0.0356 g CaF_2 , 0.0585 g CaSO_4 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{PbF}$ (439.5). Ber. C 40.97, H 7.57, F 4.32.

Gef. » 40.86, » 7.68, » 4.45, 4.42.

Triphenyl-bleifluorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb.F.}$

kann abweichend von den Trialkyl-bleifluoriden wegen seiner Schwerlöslichkeit direkt aus Triphenyl-bleibromid durch Umsetzung mit

¹⁾ Bei längerem Stehen über Ätzkalk trat Zersetzung unter Abscheidung brauner Massen ein.

neutralem Kaliumfluorid gewonnen werden. Man löste hierzu das Bromid in Benzol und schüttelte mit einer wäßrigen Lösung von neutralem Fluorkalium, wobei das Fluorid als anfangs sehr feinkrystalliner Niederschlag ausfiel, der nach Stehen über Nacht abfiltriert werden konnte. Das Rohprodukt wurde aus viel kochendem Alkohol umkrystallisiert, wobei man es in Gestalt von völlig farblosen, mikroskopischen, sehr scharf begrenzten, feinen Nadelchen vom spez. Gew. $d_4^{16.5} = 1.82$ erhielt, die sich leicht zu kleinen Flöckchen ineinander verfilzten. Die Krystalle zeigten im polarisierten Licht Doppelbrechung und schwache Farbenzerstreuung. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzte sich die Substanz gegen 318° unter Schwarzfärbung.

Löslichkeitsbestimmungen: Es lösen 100 g: Methylalkohol 0.36, Äthylalkohol 0.15, Benzol 0.080, Wasser 0.031 g bei 30.0° . — Es lösen 100 g: Methylalkohol 1.45, Äthylalkohol 0.24, Benzol 0.092, Wasser 0.10 g bei 50.0° .

0.1100 g Sbst.: 0.1901 g CO_2 , 0.0341 g H_2O . — 0.4642 g Sbst.: 0.0397 g CaF_2 , 0.0666 g CaSO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PbF}$ (457.4). Ber. C 47.24, H 3.31, F 4.15.

Gef. » 47.15, » 3.47, » 4.16, 4.01.

Das Fluorid kann natürlich auch durch Neutralisation der alkoholischen Lösung des Triphenyl-bleihydroxyds erhalten werden.

Zu den Eigenschaften des bereits von G. Grüttner¹⁾ erwähnten Triphenyl-bleihydroxyds möchten wir noch bemerken, daß sich diese Verbindung in viel Benzol und auch in Alkohol nicht allzu schwer löst. Beim Verdunsten der benzolischen Lösung erhielten wir es nicht krystallisiert, wogegen beim Erkalten der heißen, alkoholischen Lösung mikroskopisch kleine, an beiden Enden dachgiebelartig begrenzte, längliche Quadern erhalten wurden. Die Krystallgestalt war täuschend ähnlich der des Triphenyl-zinnhydroxyds, nur daß bei letzterer Verbindung die Krystalle leicht eine Länge von einem Zentimeter erreichten.

Tri-*p*-tolyl-bleifluorid, $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{Pb.F}$,

fiel beim Vermischen einer Lösung von Tri-*p*-tolyl-bleijodid²⁾ mit einer Lösung von neutralem Fluorkalium in wasserhaltigem Alkohol als weißer, zuerst sehr feiner, mikrokristalliner Niederschlag aus. Beim Umkrystallisieren aus viel heißem Alkohol erhielt man scharf begrenzte, haarfeine Nadelchen, die sich leicht zu kleinen Rosetten zusammensetzten und der Phenylverbindung weitgehend ähnelten. Dieselben Krystalle bildeten sich beim Neutralisieren der alkoholischen

¹⁾ B. 51, 1298 [1918].

²⁾ E. Krause und G. G. Reißaus, B. 55, 888 [1922].

Lösung von Tri-*p*-tolyl-bleihydroxyd¹⁾ mit Flußsäure. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzte sich die Substanz, ohne zu schmelzen, unter Schwarzfärbung bei etwa 280°.

0.1130 g Sbst.: 0.0097 g CaF_2 , 0.0157 g CaSO_4 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{PbF}$ (499.5). Ber. F 3.81. Gef. F 4.18, 3.88.

Tri-*cyclo*-hexyl-bleifluorid, $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb.F}$, aus dem Jodid²⁾ mittels Fluorkalium oder aus dem Hydroxyd und Flußsäure analog den vorigen Verbindungen dargestellt, ist gleichfalls schwer löslich und krystallisierte aus viel heißem Alkohol in mikroskopisch kleinen Krystall-Lanzetten vom spez. Gew. $d_4^{16.5} = 1.79$ mit eigenartig gesplitteter Endbegrenzung, die sich leicht zu dornengeflecht-ähnlichen Gebilden zusammensetzten. Auch im übrigen Verhalten ähnelte Tri-*cyclo*-hexyl-bleifluorid weitgehend der Phenylverbindung. Zersetzungspunkt etwa 198°.

Löslichkeitsbestimmungen: Es lösen 100 g: Methylalkohol 0.66, Äthylalkohol 0.39, Benzol 0.11, Wasser 0.096 g bei 30.0°.

0.2460 g Sbst.: 0.4104 g CO_2 , 0.1563 g H_2O . — 0.2321 g Sbst.: 0.0198 g CaF_2 , 0.0331 g CaSO_4 .

$(\text{C}_{18}\text{H}_{33})\text{PbF}$ (475.55). Ber. C 45.44, H 6.99, F 4.00.

Gef. » 45.51, » 7.11, » 4.15, 3.98.

151. R. Stollé: Über die Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an Carbodimid-Abkömmlinge³⁾. (Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 18. März 1922.)

A. Hantzsch und A. Vagt⁴⁾ haben gezeigt, daß Stickstoffwasserstoffsäure sich an Cyansäure zum Carbaminsäure-azid anlagert, E. Oliveri-Mandalà und F. Noto⁵⁾ haben für Cyansäure- und Iso-

¹⁾ Aus dem Jodid durch Schütteln mit Kalilauge dargestellt, weißes krystallinisches Pulver.

²⁾ E. Krause, B. **54**, 2064 [1921].

³⁾ Die in dem soeben erschienenen Februarheft der Gazz. chim. enthaltene Mitteilung von E. Oliveri-Mandalà »Sul comportamento delle azidi degli acidi« veranlaßt mich zur Veröffentlichung einer noch nicht zu Ende geführten Versuchsreihe, um für meine Mitarbeiter, die HHrn. cand. chem. H. Wille, K. Ehrmann und A. Strittmatter, die ungestörte Fortführung der begonnenen Arbeiten zu sichern. Das zu schildernde Verfahren zur Darstellung von Amino-tetrazol-Abkömmlingen ist schon unter dem 25. Oktober 1921 zum Patent angemeldet worden.

⁴⁾ A. **314**, 361 [1901]. ⁵⁾ G. **43**, I 304 [1913], **44**, I 670 [1914].