

Lösung von Tri-*p*-tolyl-bleihydroxyd<sup>1)</sup> 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<sub>2</sub>, 0.0157 g CaSO<sub>4</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>PbF (499.5). Ber. F 3.81. Gef. F 4.18, 3.88.

**Tri-cyclo-hexyl-bleifluorid, (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>Pb.F,**

aus dem Jodid<sup>2)</sup> 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<sub>4</sub><sup>16.5</sup> = 1.79 mit eigenartig gesplitterter Endbegrenzung, die sich leicht zu dornengeslecht-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<sub>2</sub>, 0.1563 g H<sub>2</sub>O. — 0.2321 g Sbst.: 0.0198 g CaF<sub>2</sub>, 0.0331 g CaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>)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 Stickstoffwasserstoffssäure an Carbodiimid-Abkömmlinge<sup>3)</sup>. (Vorläufige Mitteilung.)**

(Eingegangen am 18. März 1922.)

A. Hantzsch und A. Vagt<sup>4)</sup> haben gezeigt, daß Stickstoffwasserstoffssäure sich an Cyansäure zum Carbaminsäure-azid anlagert, E. Oliveri-Mandalà und F. Noto<sup>5)</sup> haben für Cyansäure- und Iso-

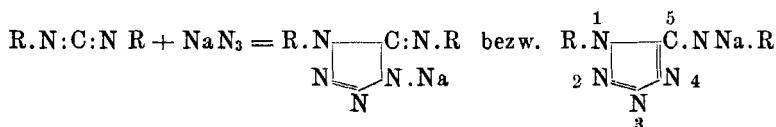
<sup>1)</sup> Aus dem Jodid durch Schütteln mit Kalilauge dargestellt, weißes krystallinisches Pulver.

<sup>2)</sup> E. Krause, B. 54, 2064 [1921].

<sup>3)</sup> 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.

<sup>4)</sup> A. 314, 361 [1901].    <sup>5)</sup> G. 43, I 304 [1913], 44, I 670 [1914].

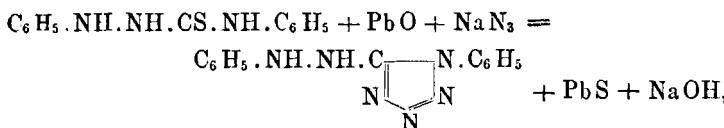
thiocyanssäureester das gleiche Anlagerungsvermögen erwiesen. Beobachtungen bei der Untersuchung der Umsetzung von Dibenzhydrazidchlorid mit Natriumazid<sup>1)</sup> gaben Veranlassung, die Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure, und zwar in Form von Natriumazid, an Carbodiimid-Abkömmlinge, zunächst Carbo-diphenylimid und Carbo-ditolylimid, zu versuchen. Der Erwartung entsprechend, wurden Anilino-5-phenyl-1-tetrazol-1.2.3.4 und *p*-Toluidino-5-*p*-tolyl-1-tetrazol-1.2.3.4 erhalten, die in ihren Eigenschaften mit den schon von M. Busch und P. Bauer<sup>2)</sup> aus den entsprechenden Arylamino-guanidinen mit salpetriger Säure dargestellten Tetrazol-Abkömmlingen vollständig übereinstimmten:



Die genannten Forscher haben schon die beiden tautomeren Formen in Betracht gezogen und auf die schwach sauren Eigenschaften der Verbindungen aufmerksam gemacht; es wurden so beim Behandeln mit Wasser die Tetrazole selbst erhalten. Die Einwirkung von Natriumazid auf die entsprechenden Thio-harnstoffe in Gegenwart von Bleioxyd führte zu den gleichen Verbindungen.

So konnte die Anlagerung denn auch auf zunächst unbekannte oder sich leicht verändernde Carbodiimid-Abkömmlinge angewandt werden.

Diphenyl-1.4-thiosemicarbazid liefert bei der Behandlung mit Bleioxyd und Natriumazid ein Tetrazol-Derivat wohl im Sinne der Gleichung:



da beim Kochen des Reaktionsproduktes mit Quecksilberoxyd oder schneller mit Amylnitrit in Xylo-Lösung Gelbrotfärbung eintritt.

Monophenyl-thioharnstoff liefert, entsprechend, behandelt, Phenyl-1-amino-5-tetrazol-1.2.3.4.

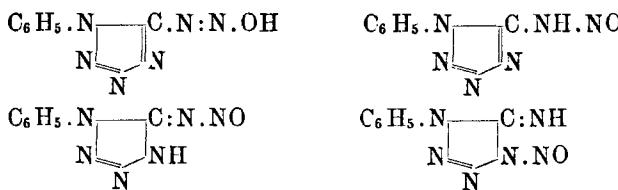
<sup>1)</sup> A. Netz: Über die Umsetzung von Anisal-anishydrazidchlorid mit Hydrazinhydrat und Natriumazid und von Benzal-benzhydrazidchlorid und Dibenzhydrazidchlorid mit Natriumazid. Inaug.-Dissertat., Heidelberg, Oktober 1921.

<sup>2)</sup> B. 33, 1058 [1900].

E. Oliveri-Mandalà und F. Noto<sup>1)</sup> dürften, vom Phenylsenföl ausgehend, den gleichen Körper schon in Händen gehabt haben, haben ihn aber, wohl von falschen Beobachtungen und Voraussetzungen ausgehend, als Anlagerungsprodukt von 2 Mol. Stickstoffwasserstoffsäure an 1 Mol. Phenylsenföl angesprochen. Die Wiederholung des Versuchs der beiden Forscher ergab einen schwefelfreien Körper, der in allen Eigenschaften mit Phenyl-1-amino-5-tetrazol-1.2.3.4 übereinstimmte. E. Oliveri-Mandalà kommt in der eingangs erwähnten Abhandlung<sup>2)</sup> selbst zu der richtigen theoretischen und, so weit die Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Methylsenföl in Betracht kommt, auch praktischen Lösung. Die von ihm aufgefundene interessante Umlagerung der Thio-carbaminsäure-azide in Cyanamide bzw. deren Polymerisationsprodukte<sup>3)</sup>, die sich beim Erhitzen in unempfindlichen Lösungsmitteln unter Abspaltung von Stickstoff und Schwefel vollzieht, findet dabei eine weitere Bestätigung.

Soweit Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an Cyanamide in Betracht kommt, muß erwähnt werden, daß die an Cyanamid selbst zuerst Smythe<sup>4)</sup> geglückt ist.

Phenyl-1-amino-5-tetrazol-1.2.3.4 liefert, mit Essigsäure-anhydrid gekocht, eine Acetyl-Verbindung und mit salpetriger Säure in der Kälte behandelt eine Nitroso-Verbindung, die beide in Soda löslich sind. Gerade die Untersuchung der letzteren, für die immerhin (abgesehen von dem wenig wahrscheinlichen Eintreten der Nitrosogruppe in den Benzolkern) doch 4 Formeln:



zur Erörterung kommen, dürfte unter Vergleich mit dem J. Thiele-schen Isodiazotetrazol<sup>5)</sup> Bedeutung haben. W. Freund und H. Hempel<sup>6)</sup> und andererseits E. Oliveri-Mandalà<sup>7)</sup> haben durch Umlagerung von Thiocarbaminsäure-aziden Mercapto-5-tetrazole in Ausbeuten von 50—60% erhalten. Letztere entstehen glatt und unmittelbar beim Verrühren von Senfölen mit Natriumazid in siedendem Alkohol.

<sup>1)</sup> G. 43, I 313 [1913]. <sup>2)</sup> G. 52, I 103 [1922]. <sup>3)</sup> G. 48, I 313 [1913].

<sup>4)</sup> vergl. A. Hantzsch und A. Vagt, A. 314, 362 [1901].

<sup>5)</sup> A. 273, 147. <sup>6)</sup> B. 28, 78 [1895].

<sup>7)</sup> G. 43, I 304 [1913]; 44, I 670 [1914]; 51, II 195 [1921].

Unter den gleichen Bedingungen liefert Schwefelkohlenstoff unter Entwicklung bezw. Abspaltung der berechneten Mengen Stickstoff und Schwefel:



Rhodannatrium. Inwieweit in einzelnen Fällen das Arbeiten im Kohlensäure-Strom — Kohlensäure macht nur langsam Stickstoffwasserstoffsäure aus Stickstoffnatrium frei — Bedeutung hat, muß noch festgestellt werden; ebenso sind die Versuche über die Anlagerung von Natriumazid an Cyankalium, Cyan-essigester, Phenyl-propiolsäure usw., die bislang nicht geglückt ist, zur theoretischen Auswertung noch nicht abgeschlossen.

Phenylisocyanat setzt sich zu leicht mit dem Lösungsmittel oder mit Spuren vorhandenen Wassers um; auch der Versuch, dasselbe im Entstehungszustand — Bildung aus Benzazid<sup>1)</sup> — mit Natriumazid umzusetzen, hatte zunächst keinen Erfolg.

Die Anwendung einer äthylalkoholischen<sup>2)</sup>, auch methylalkoholischen oder Aceton-Lösung bezw. -Aufschlämmung von Natriumazid, besonders bei Anwendung eines mehr oder weniger großen Überschusses, hat sich sonst meist bewährt.

G. Schröter<sup>3)</sup> hat zur Darstellung von Diphenyl-tetrazol Benzyl-phenylimidchlorid in amylätherischer Lösung mit Stickstoffnatrium umgesetzt. Oxanilid-imidchlorid liefert in äthylalkoholischer Lösung mit Natriumazid glatt Diphenyl-bis-tetrazol. Wie Dibenzhydrazidchlorid lassen sich auch Di-*p*-toluylhydrazidchlorid, Di-*o*-chlor-benzhydrazidchlorid und Di-*p*-nitrobenzhydrazidchlorid mit Natriumazid in äthylalkoholischer Lösung unter Ersatz der Chloratome durch die Azidogruppe, z. T. unter weiterer Umlagerung derselben umsetzen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Anilino-5-phenyl-1-tetrazol-1.2.3.4.

14 g = etwa 70 MM Carbo-diphenylimid (durch Vakuum-Destillation des polymeren Produkts und Behandeln des Destillats

<sup>1)</sup> G. Schröter, B. 42, 3356 [1909], hat gezeigt, daß zur Darstellung der Isocyanate aus den Säure-aziden das Verrühren der Carbonsäurechloride mit Natriumazid in indifferenten Lösungsmitteln genügt. Benzazid als solches läßt sich auch leicht durch längeres Schütteln von Benzoylchlorid mit überschüssigem Natriumazid in ätherischer Aufschlämmung gewinnen, wie K. Fr. Schmidt, »Über stickstoff-haltige Siebenringe«, Habilitat.-Schrift, Heidelberg 1921, Sulfurylazid unmittelbar aus Sulfurylchlorid und Natriumazid gewonnen hat.

<sup>2)</sup> vergl. A. Netz, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1921.

<sup>3)</sup> B. 42, 3360 [1909].

mit Petroläther gewonnen) in 200 ccm absol. Alkohol wurden mit 20 g (300 MM) Natriumazid 5 Stdn. unter Umrühren gekocht. Die heiß filtrierte Lösung schied beim Erkalten weiße filzige Nadeln aus, die bei 161° schmolzen. Weitere Mengen wurden aus dem beim Eindampfen verbleibenden Rückstand gewonnen. Auch die Eigenschaften stimmten mit den im Schriftum<sup>1)</sup> angegebenen überein. Kennzeichnend ist der beim Erhitzen auf 220° auftretende Carbylamin-Geruch.

0.1741 g Sbst.: 45.5 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{13}H_{11}N_5$ . Ber. N 29.53. Gef. N 29.60.

*p*-Toluidino-5-*p*-tolyl-1-tetrazol-1.2.3.4.

16 g (etwa 75 MM) Carbo-di-*p*-tolylimid wurden mit 20 g Natriumazid (rund 300 MM) in 200 ccm absol. Alkohol unter Umrühren etwa 5 Stdn. am Rückflußkübler gekocht. Der nach dem Erkalten abgesaugte ungelöste Anteil wurde durch Waschen mit Wasser von überschüssigem Natriumazid befreit und aus heißem Alkohol umkristallisiert. Weiße Nadelchen, die den Schmp. 211° und die im Schriftum<sup>2)</sup> angegebenen Eigenschaften zeigten.

0.1670 g Sbst.: 39.6 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{15}H_{15}N_5$ . Ber. N 26.41. Gef. N 26.63.

Der gleiche Körper wurde aus Di-*p*-tolyl-thioharnstoff, Bleioxyd und Natriumazid in guter Ausbeute erhalten.

Der Versuch, Stickstoffwasserstoffsäure in amylierischer Lösung bei 50° an Carbo-di-*p*-tolylimid zum  $\alpha$ -Azido- $\alpha$ -*p*-tolylimino- $\alpha$ -*p*-tolylamino-methan anzulagern, führte gleicherweise zum *p*-Toluidino-5-*p*-tolyl-1-tetrazol-1.2.3.4, wie auch M. Busch und P. Bauer<sup>3)</sup> bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amino-diaryl-guanidine unmittelbar Tetrazol-Derivate erhalten haben.

*o*-Toluidino-5-*o*-tolyl-1-tetrazol-1.2.3.4 aus Di-*o*-tolyl-thioharnstoff mit Bleioxyd und Natriumazid in siedendem Alkohol. Nadeln<sup>4)</sup> vom Schmp. 152°.

0.0960 g Sbst.: 21.3 ccm N (10°, 754 mm).

$C_{15}H_{15}N_5$ . Ber. N 26.41. Gef. N 26.23.

Als Nebenprodukt wurde Tri-*o*-tolyl-guanidin<sup>5)</sup> vom Schmp. 130° erhalten.

*m*-Toluidino-5-*m*-tolyl-1-tetrazol-1.2.3.4 aus Di-*m*-tolyl-thioharnstoff mit Bleiglätte und Natriumazid in siedendem Alkohol. Derbe Blättchen vom Schmp. 147°.

0.1012 g Sbst.: 23.3 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{15}H_{15}N_5$ . Ber. N 26.41. Gef. N 26.37.

<sup>1)</sup> B. 33, 1069 [1900]. <sup>2)</sup> B. 33, 1073 [1900]. <sup>3)</sup> B. 33, 1061 [1900].

<sup>4)</sup> B. 33, 1071 [1900]. <sup>5)</sup> A. 286, 364 [1895].

Phenylhydrazino-5-phenyl-1-tetrazol-1,2,3,4 aus Diphenyl-1,4-thiosemicarbazid, Bleioxyd und Natriumazid in Alkohol. Gelblichweiße glänzende Blättchen, die bei 190° unter Zersetzung schmelzen.

0.1153 g Sbst.: 0.2626 g CO<sub>2</sub>, 0.0541 g H<sub>2</sub>O. — 0.1276 g Sbst.: 37.9 ccm N (19°, 754 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 61.91, H 4.76, N 33.33.  
Gef. » 62.12, » 5.25, » 33.53.

Die XyloLösung färbt sich beim Kochen mit Quecksilberoxyd oder Amylnitrit rot; die alkoholische Lösung reduziert alkoholisch-ammoniakalische Silbernitrat-Lösung unter starker Rotfärbung. Nicht in Wasser, wenig in Äther und Benzol, leicht in Alkohol löslich.

Phenyl-1-amino-5-tetrazol-1,2,3,4 aus Monophenyl-thioharnstoff, Bleioxyd und Natriumazid in siedendem Alkohol. Aus heißem Wasser oder Alkohol glänzende Blättchen vom Schmp. 159°.

0.2330 g Sbst.: 0.4445 g CO<sub>2</sub>, 0.0872 g H<sub>2</sub>O. — 1.968 mg Sbst.: 0.7311 ccm N (12°, 742 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 52.16, H 4.35, N 43.48.  
• Gef. » 52.03, » 4.19, » 43.45.

Schwer in Äther, ziemlich leicht in der Hitze in Alkohol und Wasser, nicht in Säuren und Alkalien löslich. Der gleiche Körper wurde durch mehrstündigtes Erwärmen einer amylätherischen Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure (200 MM) und Phenylsenföl (50 MM) auf 100° erhalten. E. Oliveri-Mandalà und F. Noto<sup>1)</sup> geben für den aus Phenylsenföl und Stickstoffwasserstoffsäure bei 70° erhaltenen als C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>S angesprochenen Körper Stickstoffwerte von 43.36 und 43.50%, während sich für C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub> 43.48% berechnen.

Lösungen von Stickstoffwasserstoffsäure in unempfindlichen Mitteln lassen sich leicht und ohne Gefahr gewinnen, indem man eine bestimmte Menge Chlorwasserstoff auf überschüssiges Stickstoffnatrium unter gutem Rühren bei Kühlung einwirken läßt. Die Stärke der filtrierten Lösung wird durch Titration eines kleinen Teils nach Zusatz von Wasser und Phenolphthalein mit Alkali bestimmt; eine Probe der neutralisierten Flüssigkeit muß ein in verd. warmer Salpetersäure vollständig lösliches Silbersalz geben.

Acetyl-Verbindung des Phenyl-1-amino-5-tetrazols-1,2,3,4, aus diesem durch Erwärmen mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade. Aus Aceton filzige Nadelchen, die nach vorhergehendem Schrumpfen bei 211° unter Zersetzung schmelzen.

0.1418 g Sbst.: 0.2785 g CO<sub>2</sub>, 0.060 g H<sub>2</sub>O. — 0.1090 g Sbst.: 33.1 ccm N (17°, 754 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>5</sub>. Ber. C 53.20, H 4.43, N 34.48.  
Gef. » 53.58, » 4.74, » 34.79.

<sup>1)</sup> G. 43, I 313 [1913].

Nicht in Wasser, kaum in Äther, ziemlich in der Hitze in Alkohol, Essigester und Aceton löslich. Fällt aus der alkoholischen Lösung beim Versetzen mit Wasser in ganz feinen Nadelchen aus, die sich in Soda, Ammoniak und Natronlauge, nicht in Säuren, lösen. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von alkoholischer Silbernitrat-Lösung einen weißen in der Hitze löslichen Niederschlag.

#### Nitroso-Verbindung des Phenyl-1-amino-5-tetrazols-1.2.3.4.

5 g (30 MM) des Tetrazols wurden in 100 ccm 2-n. Salzsäure aufgeschäumt und unter Rühren und Kühlung mit einer Lösung von 3 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser versetzt. Die schaumige weiße Masse wurde abgesaugt, mit ganz verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und scharf getrocknet. Verpuffungspunkt etwa 108°.

0.1476 g Sbst.: 0.2378 g CO<sub>2</sub>, 0.0460 g H<sub>2</sub>O. — 0.0938 g Sbst.: 36.2 ccm N (14°, 760 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>6</sub>. Ber. C 44.21, H 3.16, N 44.21.  
Gef. » 43.95, » 3.49, » 44.24.

Die Nitroso- bzw. Isonitroso-Verbindung löst sich in Soda und wird durch Mineralsäuren, nicht durch Essigsäure, unverändert wieder ausgefällt. Sie spaltet beim Kochen mit Wasser salpetrige Säure ab und macht, mit verd. Mineralsäuren und Jodkalium-Lösung in der Kälte geschüttelt, nach und nach Jod frei. Sehr leicht löslich in warmem Aceton und anscheinend nicht ganz ohne Zersetzung in heißem Alkohol. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung einen schwach gelb gefärbten Niederschlag.

#### p-Tolyl-1-amino-5-tetrazol-1.2.3.4

aus p-Tolyl-thioharnstoff in heißer alkoholischer Lösung mit Bleiglätte und Natriumazid. Aus Alkohol weiße glänzende Blättchen vom Schmp. 176°.

0.1401 g Sbst.: 50.4 ccm N (22°, 748 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>. Ber. N 40.00. Gef. N 39.90.

Kaum in Äther und kaltem, ziemlich schwer in heißem Wasser, leicht in der Hitze in Alkohol löslich. Liefert mit salpetriger Säure eine sodalösliche Nitroso-Verbindung.

#### Phenyl-1-mercanto-5-tetrazol-1.2.3.4.

Das Natriumsalz entsteht glatt beim Verrühren (etwa 20 Stdn.) einer alkoholischen Lösung von Phenylsenföl mit Natriumazid bei Siedehitze und liefert nach Abdunsten des Lösungsmittels das Mercanto-tetrazol<sup>1)</sup> vom Schmp. 152° und den bekannten Eigenschaften.

<sup>1)</sup> M. Freund und H. Hempel, B. 28, 79 [1895]; E. Oliveri-Mandalà und F. Noto, G. 43, I 312 [1913].

*o*-Tolyl-1-mercanto-5-tetrazol-1.2.3.4<sup>1)</sup>) wird entsprechend aus *o*-Tolylsenföl gewonnen. Aus Alkohol umkristallisiert, Krystallpulver vom Schmp. 131° unter Zersetzung.

0.1204 g Sbst.: 30.2 ccm N (15°, 755 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. N 29.16. Gef. N 29.02.

### Rhodannatrium aus Schwefelkohlenstoff und Natriumazid.

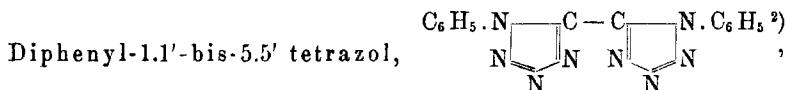
19 g Schwefelkohlenstoff (250 MM) in 200 ccm siedendem Alkohol wurden mit 13 g Natriumazid (200 MM) unter Rühren bis zur Beendigung der sehr lebhaften Stickstoff-Entwicklung behandelt. Es wurden im Kohlensäure-Strom etwa 5100 ccm Gas (17°, 752 mm) aufgefangen, während 4900 ccm unter den gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen 200 MM Stickstoff entsprechen würden. Die heiß von dem ausgeschiedenen Schwefel (5.6 g = 175 MM, wobei die noch in der alkoholischen Lösung befindliche Menge Schwefel nicht inbegriffen ist) abfiltrierte Lösung wurde eingedunstet und schied während des Eindunstens 11.5 g reines Rhodannatrium (= 140 MM) in Blättchen krystallisiert ab. Die letzten, weniger reinen Anteile wurden nicht weiter berücksichtigt.

0.2139 g Sbst.: 32.9 ccm N (23°, 754 mm). — 0.2248 g Sbst.: 0.1938 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1958 g Sbst.: 0.5665 g BaSO<sub>4</sub>.

CNSNa. Ber. N 17.28, Na 28.4, S 39.50.

Gef. » 17.09, » 27.91, » 39.83.

Das Salz zeigte alle Eigenschaften des Rhodannatriums; die Zerfließlichkeit trat erst bei feuchter Luft in die Erscheinung. Zersetzt sich, im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, nach schon bei 150° beginnendem Schrumpfen bei etwa 310°.



entsteht beim Verröhren von Oxanilid-imidchlorid mit Natriumazid in alkoholischer Aufschämmung bei Siedehitze. Aus Eisessig Nadeln vom Schmp. 212°.

0.2064 g Sbst.: 0.4364 g CO<sub>2</sub>, 0.0634 g H<sub>2</sub>O. — 0.0798 g Sbst.: 27.0 ccm N (18°, 754 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>8</sub>. Ber. C 57.93, H 3.45, N 38.62.  
Gef. » 57.66, » 3.44, » 38.57.

<sup>1)</sup> G. 51, II 199 [1921].

<sup>2)</sup> Wurde bei Gelegenheit der Untersuchung der Einwirkung von Hydrazin auf Oxanilid-imidchlorid von Fr. cand. chem. Seubert dargestellt.

Schwer löslich in der Hitze in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig.

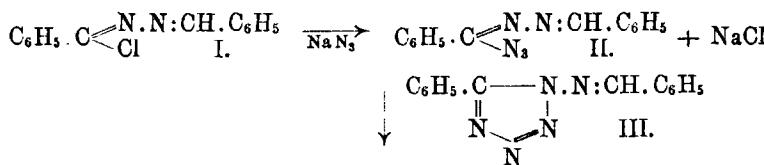
Meinen Privatassistenten, den HHrn. Dr. E. Knebel und Dr. A. Netz, sage ich auch an dieser Stelle für ihre eifrige und geschickte Hilfe bei den Vorversuchen meinen besten Dank.

Heidelberg, Chem. Institut d. Univ., 15. März 1922.

152. R. Stollé und A. Netz: Über die Umsetzung von Benzal-benzhydrazidchlorid und Dibenzhydrazidchlorid mit Natriumazid<sup>1).</sup>

(Eingegangen am 22. März 1922.)

R. Stollé und Fr. Helwerth<sup>2)</sup> haben durch Umsetzung von Benzal-benzhydrazidchlorid (I.) mit Hydrazin-Hydrat Benzal-benzenzyl-hydrazonhydrazid und durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dieses Benzal-benzhydrazidazid (II.) gewonnen. Da dieses sich schon beim Erwärmen in alkoholischer Lösung in [Benzyliden-amino]-1-phenyl-5-tetrazol-1.2.3.4 (III.) umlagert, gelang es uns zwar, beim Kochen von Benzal-benzhydrazid-chlorid mit Natriumazid in äthyl-alkoholischer Lösung bzw. Aufschlammung das Chloratom durch den Azido-Rest zu ersetzen, wobei dann aber, wie zu erwarten, sofort Umlagerung des zunächst gebildeten Benzal-hydrazidazids in [Benzyliden-amino]-1-phenyl-5-tetrazol-1.2.3.4 eintrat:



Eine solche Umlagerung ließ sich auch bei Anwendung des niedriger siedenden Methylalkohols nicht verhindern. Dagegen gelang es, beim Kochen von Anisal-anishydrazidchlorid in methylalkoholischer Lösung mit Natriumazid Anisal-anishydrazidazid neben durch Umlagerung gebildetem [Anisyliden-amino]-1-anisyl-5-tetrazol-1.2.3.4 heraus zu arbeiten.

<sup>1)</sup> vergl. A. Netz, Über die Umsetzung von Anisal-anishydrazidchlorid mit Hydrazin-Hydrat und Natriumazid und von Benzal-benzhydrazidchlorid und Dibenzhydrazidchlorid mit Natriumazid, Inaug.-Dissertat., Heidelberg, Oktober 1921.

<sup>2)</sup> B. 47. 1132 [1914].