

der wetzstein-förmigen Krystalle der Doppelverbindung von xylonsaurem Cadmium-Bromcadmium durch.

Nachweis der Fructose: Einige ccm der Hydrolysen-Flüssigkeit wurden zum Sirup eingedampft, dann mit 2-3 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem absolutem Alkohol und 50 mg Resorcin gemischt. Es entstand während ganz kurzer Zeit eine intensive kirschrote Färbung. Zur Differenz-Titration nach Bertrand einerseits und Willstätter-Schudel anderseits verwandten wir 0.5 ccm unseres Hydrolysats.

Bertrand-Bestimmung: Verbraucht 6.7 ccm 0.1-n.  $\text{KMnO}_4$ , entspr. 21.4 mg Zucker. — Willstätter-Schudel: Verbraucht 2.95 ccm 0.1-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , bei 5 ccm 0.1-n. Jodlösung (Titer 1.0056), entspr. 18.6 mg Zucker.

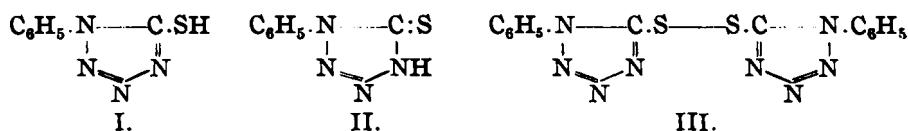
**Glucose-Nachweis:** Die Hydrolyse-Flüssigkeit wurde im Vakuum zum Sirup eingeengt. Diesen verdampften wir mit verd. Salpetersäure (spez. Gew. 1.15) zum Sirup, nahmen mehrere Male mit Wasser auf und verdampften wieder. Dann wurde mit Kaliumcarbonat neutralisiert, filtriert und mit Essigsäure angesäuert. Es entstanden die dicken, nadelförmigen Krystalle mit Trapezflächen des sauren zuckersauren Kaliums, die wir mit aus Glucose bereiteten verglichen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns Mittel zur Verfügung stellte, sprechen wir unsern verbindlichsten Dank aus.

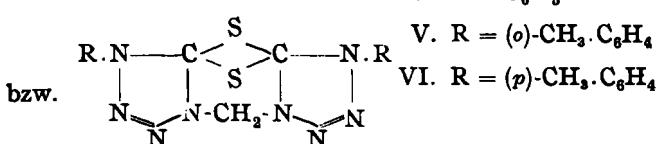
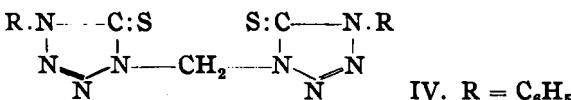
96. R. Stollé und Hertha Perrey: Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Tetrazolyldisulfide<sup>1</sup>).

(Eingegangen am 29. Januar 1930.)

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Stickstoffwasserstoffssäure auf Phenyl-1-mercaptop-5-tetrazol<sup>2)</sup> (I) war mit der



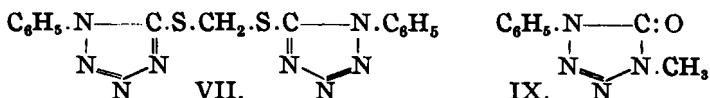
Bildung einer isomeren Verbindung Phenyl-1-thio-5-tetrazol-dihydrid-4,5 (II) gerechnet worden. Zur Kennzeichnung wurde versucht, mit Diazomethan das entsprechende, am Stickstoff methylierte Produkt zu gewinnen. Stickstoffwasserstoffsäure dehydriert unter bestimmten Bedingungen Phenyl-1-mercaptop-5-tetrazol (I) zunächst unter Bildung von Bis-[phenyl-1-tetrazo-]



<sup>1)</sup> vergl. H. Perrey, Inaug.-Dissertat., Heidelberg, 1929.

<sup>2)</sup> vergl. A. Strittmatter, „Über Mercaptotetrazole“, Inaug.-Dissertat., Heidelberg, 1924.

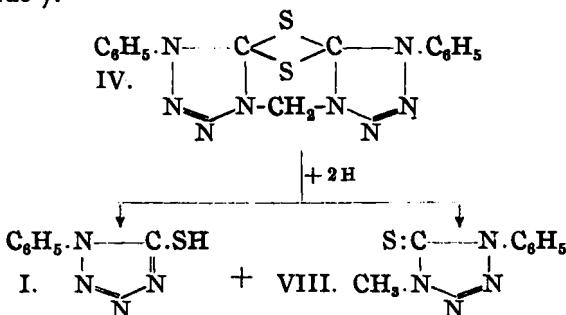
lyl-5]-disulfid (III), so daß Diazo-methan weiter auf dieses zur Einwirkung gebracht wurde. Es ergab sich dann, daß Diazo-methan mit 2 Mol. Tetrazo-lyl-5-disulfid einmal unter Bindung des Methylen-Restes an Stickstoff [Bildung von Bis-[phenyl- $\alpha$ -thio-5-dihydro 4,5-tetrazolyl-4]-methan (IV)] und dann unter Spaltung der Schwefelbindung und Bildung des Bis-[phenyl- $\alpha$ -tetrazolyl-5]-äthers des Dimercapto-methans (VII)



reagiert. Das gleiche gilt für einen Teil der Substitutionsprodukte des Diazo-methans<sup>3)</sup>, wie auch die Substituenten im Tetrazolring Unterschiede ergeben<sup>4)</sup>.

Das bis-[phenyl-1-thio-5-dihydro-4,5-tetrazolyl-4]-methan (IV) ist gegen Säuren sehr beständig, wird aber durch alkoholische Natronlauge in Phenyl-1-oxy-5-tetrazol, Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (I) und eine nicht scharf zu kennzeichnende, schwefelhaltige Verbindung, wohl des abgespaltenen Methylenrestes mit einem Schwefelatom, gespalten, die dann durch Einwirkung der Natronlauge noch weiter verändert sein könnte.

Die Sicherstellung des Baues von Bis-[phenyl-1-thio-5-dihydro-4,5-tetra-zolyl-4]-methan (IV) erbrachte dann die reduktive Spaltung derselben mit Zink und Eisessig-Salzsäure, wobei, neben Phenyl-1-mercaptop-5-tetrazol (I), Phenyl-1-methyl-4-thio-5-tetrazol-dihydrid-4,5 (VIII) gewonnen wurde<sup>5):</sup>



Letztere Verbindung wird durch Oxydationsmittel in Phenyl-1-methyl-4-oxo-5-tetrazol-dihydrid-4,5 (IX) übergeführt, dessen Konstitution in Fortsetzung der Arbeit von R. Stollé und seinen Mitarbeitern einwandfrei festgestellt werden konnte.

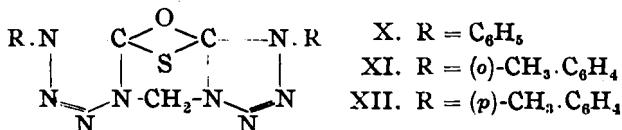
Sehr eigenartig verläuft die Einwirkung von Bromwasser auf Bis-[phenyl-1-thio-5-dihydro-4,5-tetrazolyl-4]-methan (IV), wobei ein Schwefel-

<sup>3)</sup> vergl. B. 62, 1112 [1929].

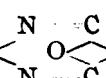
<sup>4)</sup> Eine Zusammenstellung erfolgt in einer späteren Arbeit.

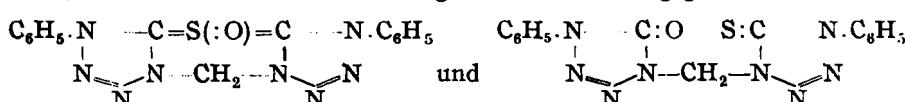
5) Entsprechend verlief die reduktive Spaltung von Bis-[*p*-tolyl-1-thio-5-dihydro-4,5-tetrazolyl-4]-methan (VI) unter Bildung von *p*-Tolyl-1-mercaptop-5-tetrazol und *p*-Tolyl-1-methyl-4-thio-5-tetrazol-dihydrid-4,5 und weiter die Oxydation des letzteren zu *p*-Tolyl-1-methyl-4-oxo-5-tetrazol-dihydrid-4,5.

atom durch Sauerstoff ersetzt wird. Der entstehenden Verbindung soll zunächst unter allem Vorbehalt die Formel (X) gegeben werden.



P. C. Guha und D. N. Dutta<sup>6)</sup> schreiben dem Einwirkungsprodukt von Äthylxanthogen-ameisensäure-äthylester auf Naphthylendiamin-

 1.2 die nebenstehende Formel zu und bezeichnen es als 4.5-Naphthylen-2.7-endoxy-1.3.6-hepta-thiodiazin. Sie sehen als Beweis für die Tatsache, daß das Schwefelatom im Ring steht, den Umstand an, daß der Körper durch Behandeln mit Quecksilberoxyd nicht entschwefelt werden kann, was auch für die von uns dargestellte Verbindung gilt. Formeln wie:

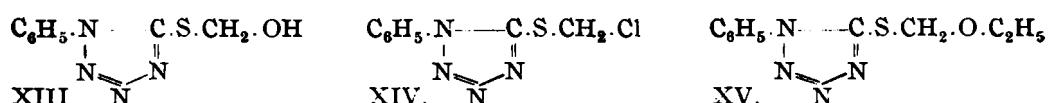


kommen wohl nicht in Betracht.

Auffallend, aber noch nicht genau untersucht ist die Einwirkung von rauchend. Salpetersäure auf die erwähnte Verbindung (X), wobei zunächst nur der Eintritt einer Nitrogruppe festgestellt wurde.

Die Einwirkung von Diazo-methan auf Bis-[*o*-tolyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid und Bis-[*m*-xylyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid ist schon beschrieben worden<sup>7)</sup>. Erstes wurde durch Einwirkung von Jod auf das Silbersalz des *o*-Tolyl-1-mercaptop-5-tetrazols, letzteres durch Oxidation des *m*-Xylyl-1-mercaptop-5-tetrazols mit verd. Salpetersäure gewonnen.

Der Versuch, den Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-äther des Dimercapto-methans<sup>8)</sup> (VII) durch Einwirkung von Phenyl-1-mercaptop-5-tetrazol (I) auf Formaldehyd zu gewinnen, führte zu [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-[oxy-methyl]-sulfid (XIII). Dieses liefert bei der Einwirkung von Sal-



säure wohl [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-[chlor-methyl]-sulfid (XIV), das nicht als solches, sondern nach Umsetzung mit Alkohol als [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-[äthoxy-methyl]-sulfid (XV) gekennzeichnet wurde.

### Beschreibung der Versuche.

Phenyl-1-methyl-4-thio-5-tetrazol-dihydrid-4.5 (VIII).

Die Lösung von 29.7 g (80 MM) Bis-[phenyl-1-thio-5-dihydro-4.5-tetrazolyl-4]-methan<sup>9)</sup> (IV) in 200 ccm heißem Eisessig wurde nach

<sup>6)</sup> Journ. Indian chem. Soc. 6, 65 [1928]; C. 1929, I 2779.

<sup>7)</sup> B. 62, 1115 [1929].

<sup>8)</sup> vergl. B. 62, 1114 [1929].

<sup>9)</sup> B. 62, 1113 [1929].

Zusatz von 200 ccm konz. Salzsäure mit 60 g Zinkstaub mehrere Stdn. bis zur völligen Lösung des letzteren erwärmt. Der nach Zusatz von viel Wasser ausfallende Niederschlag wurde abgesaugt und mit Natronlauge durchgeschüttelt. Die beim Ansäuern der alkalischen Lösung entstehende Ausscheidung wurde durch den Schmp. 151° (auch den einer Mischprobe) als Phenyl-1-mercanto-5-tetrazol (I)<sup>10</sup> gekennzeichnet. Ausbeute an umkristallisiertem Produkt: 8.6 g (48 MM).

Der alkali-unlösliche Anteil stellt, aus Alkohol umkristallisiert, ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 49° dar. Gasentwicklung ist erst beim Erhitzen über 300° wahrnehmbar. Ausbeute: 12.6 g (66 MM).

4.345 mg Sbst.: 7.660 mg CO<sub>2</sub>, 1.585 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1298 g Sbst.: 33.0 ccm N (17°, 764 mm). — 0.2484 g Sbst.: 0.3010 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.0992 g Sbst. in 12.403 g Äther: Δ = 0.0873°.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. C 49.96, H 4.20, N 29.16, S 16.68, Mol.-Gew. 192.  
Gef. 49.95, „ 4.08, „ 29.51, „ 16.65, „ 193.

Wenig in heißem, kaum in kaltem Wasser, nicht in Alkalien, mäßig in Äther, leicht in Alkohol löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Diazomethan ist ohne Einwirkung. Die wäßrige Aufschlammung entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung, ebenso Bromwasser.

Die Quecksilberchlorid-Doppelverbindung von Phenyl-1-methyl-4-thio-5-tetrazol-dihydrid-4.5 wurde durch Zusammengabe der alkohol. Lösungen der beiden Bestandteile gewonnen und stellt, aus Alkohol umkristallisiert, ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 145° dar, das sich bei weiterem Erhitzen, bei etwa 220° beginnend, unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung zersetzt.

0.1952 g Sbst.: 21.6 ccm N (20°, 752 mm). — 0.3235 g Sbst.: 0.1949 g AgCl. — 0.1697 g Sbst.: 0.0844 g HgS.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>SHg. Ber. N 12.08, Cl 15.29, Hg 43.26. Gef. N 12.46, Cl 14.94, Hg 42.88.

#### Einwirkung von Alkali auf Bis-[phenyl-1-thio-5-dihydro-4.5-tetrazolyl-4]-methan (IV).

Wäßriges Alkali ist auch beim Kochen am Rückflußkühler ohne Einwirkung: 15 g Bis-[phenyl-1-thio-5-dihydro-4.5-tetrazolyl-4]-methan (IV)<sup>11</sup> wurden mit etwa 5 g Natriumhydroxyd in 200 ccm Methylalkohol 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die sehr geringe Abscheidung zeigte einen unscharfen Schmp. von etwa 175°; der Schmp. einer Mischprobe mit Poly-thioformaldehyd sank nicht. Das eingedunstete Filtrat wurde mit Wasser aufgenommen. Der ungelöste Anteil stellte, aus Alkohol umkristallisiert, ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 84° dar, das durch Eigenschaften und den Schmp. einer Mischprobe als [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-methyl-sulfid<sup>12</sup>) gekennzeichnet wurde. Ausbeute: 2.5 g.

Die alkalische Lösung schied nach dem Ansäuern mit verd. Essigsäure 3.7 g Phenyl-1-oxy-5-tetrazol<sup>13</sup>) vom Schmp. 186°, dann auf Zusatz von verd. Salzsäure 2.5 g Phenyl-1-mercanto-5-tetrazol<sup>14</sup>) (I) (aus Chloroform umkristallisiert: lange Nadeln vom Schmp. 151°) ab.

<sup>10)</sup> vergl. M. Freund u. H. Hempel, B. 28, 79 [1895]; E. Oliveri-Mandalà u. F. Noto, Gazz. chim. Ital. 43, I 312 [1913]; C. 1918, I 2024; R. Stollé, B. 55, 1295 [1922].  
<sup>11)</sup> B. 62, 1113 [1929].

<sup>12)</sup> M. Freund und H. Hempel, B. 28, 79 [1895].

<sup>13)</sup> M. Freund und H. Hempel, B. 28, 80 [1895].

<sup>14)</sup> B. 28, 78 [1895].

Ein Spaltungsversuch mit äthylalkohol. Natronlauge verlief entsprechend, nur daß in diesem Fall die Bildung von [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-methyl-sulfid nicht festgestellt wurde.

Phenyl-1-mercaptop-5-tetrazol zeigt in alkohol. Lösung mit [p-Dimethyl-amino]-azobenzol intensive Rotfärbung, Phenyl-1-oxy-5-tetrazol nur schwache Färbung, was auch den sehr viel stärkeren Säuregrad der Mercaptoverbindung bestätigt.

Konz. Salzsäure oder Eisessig Salzsäure sind bei Siedetemperatur ohne Einwirkung auf Bis-[phenyl-1-thio-5-dihydro-4,5-tetrazolyl-4]-methan.

Auch Versuche, durch Erhitzen zu faßbaren Spaltungsprodukten zu gelangen, führten nicht zum Ziel. Als etwa 0.5 g Bis:[phenyl-1-thio-5-dihydro-4,5-tetrazolyl-4]-methan in einem mit Azotometer verbundenen Kölben im Kohlensäure-Strom zu zersetzen versucht wurden, fand bei einer Bad-Temperatur von etwa 150° lebhafte Verpuffung unter Zertrümmerung des Apparates und Verkohlung der Substanz statt.

Beim Verkochen in Xylo-Lösung trat keine Veränderung ein.

Im Anschluß an den Spaltungsversuch von Bis-[phenyl-1-thio-5-dihydro-4,5-tetrazolyl-4]-methan (IV) mit alkohol. Natronlauge wurde auch die Einwirkung der letzteren auf den Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-äther des Dimercaptomethans<sup>15)</sup> (VII) untersucht. Die Lösung von 5.5 g (15 MM) des Äthers in 100 ccm Alkohol wurde nach Zusatz von 15 ccm 2-n. Natronlauge mehrere Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Die leicht gelblich gefärbte, von einer geringen Trübung befreite Lösung wurde eingeeignet und schied nach dem Versetzen mit Wasser nach kurzer Zeit einen bei 62° schmelzenden schwefelhaltigen Körper (1.2 g) ab, der noch näher untersucht werden muß. Beim Ansäuern mit Essigsäure, dann mit Salzsäure wurden Phenyl-1-oxy-5-tetrazol (1.0 g = 6 MM) und Phenyl-1-mercaptop-5-tetrazol (I) (2.9 g = 16 MM) herausgearbeitet.

#### Einwirkung von Bromwasser auf Bis-[phenyl-1-thio-5-dihydro-4,5-tetrazolyl-4]-methan (IV).

9.2 g (25 MM) des Methan-Derivates<sup>16)</sup> wurden mit 700 ccm Bromwasser (enthaltend 24 g = 150 MM Brom) etwa 3 Stdn. geschüttelt. Das etwas gelbliche Reaktionsprodukt stellt, aus absol. Alkohol umkristallisiert, weiße Blättchen (X) dar, die bei 134° schmelzen und bei weiterem Erhitzen Gasentwicklung unter Gelbbraunfärbung der Schmelze zeigen. Ausbeute: 7.9 g (23 MM).

0.2402 g Sbst.: 0.4528 g CO<sub>2</sub>, 0.0768 g H<sub>2</sub>O. — 0.2226 g Sbst.: 0.4222 g CO<sub>2</sub>, 0.0844 g H<sub>2</sub>O. — 0.1194 g Sbst.: 34.4 ccm N (24°, 753 mm). — 0.2473 g Sbst.: 71.5 ccm N (22°, 746 mm). — 0.2433 g Sbst.: 0.1666 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1736 g Sbst.: 0.1192 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1297 g Sbst. in 15.252 g Aceton: Δ = 0.039°.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>6</sub>S<sub>4</sub>. Ber. C 51.10, H 3.43, N 31.82, S 9.10, Mol.-Gew. 352.  
Gef. C 51.41, 51.72, H 3.57, 4.10, N 31.84, 31.97, S 9.40, 9.43, Mol.-Gew. 364.

Nicht in Wasser, kaum in Äther, ziemlich schwer in Alkohol löslich. Beim Kochen mit Alkalien tritt Lösung unter Entwicklung eines lauchartigen Geruches ein.

<sup>15)</sup> B. 62, 1114 [1929].

<sup>16)</sup> B. 62, 1113 [1929].

Das wäßrige Filtrat enthielt, wie nach Verjagen des Bromwasserstoffs in einem besonderen Versuch bestimmt wurde, die für Aboxydation eines Atoms Schwefel berechnete Menge Schwefelsäure.

Beim Kochen des Einwirkungsprodukts von Bromwasser auf Bis-[phenyl-1-thio-5-dihydro-4,5-tetrazolyl-4]-methan mit wäßrig-alkohol. Natronlauge wurde Phenyl-1-oxy-5-tetrazol in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

*p*-Tolyl-1-methyl-4-thio-5-tetrazol-dihydrid-4,5.

Die Lösung von 3.9 g (10 MM) Bis-[*p*-tolyl-1-thio-5-dihydro-4,5-tetrazolyl-4]-methan<sup>17)</sup> (VI) in 100 ccm Eisessig wurde mit 3 g Zinkstaub und 50 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Der sich nach Zusatz von Wasser ausscheidende Niederschlag wurde mit kalter Natronlauge behandelt. Der unlösliche Anteil stellt, aus Alkohol umkristallisiert, lange, weiße Nadeln vom Schmp. 111° dar. Ausbeute: 1.7 g (8 MM).

4.310 mg Sbst.: 8.265 mg CO<sub>2</sub>, 1.910 mg H<sub>2</sub>O. — 1.831 mg Sbst.: 0.441 ccm N (20°, 755 mm). — 0.2001 mg Sbst.: 0.2297 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. C 52.50, H 4.86, N 27.17, S 15.46. Gef. C 52.30, H 4.96, N 27.87, S 15.77.

Mäßig in heißem, nicht in kaltem Wasser, leicht in Äther und heißem Alkohol löslich.

Das natron-alkalische Filtrat lieferte, mit verd. Salzsäur. eangesäuert, 1.8 g (9 MM) *p*-Tolyl-1-mercaptop-5-tetrazol<sup>18)</sup> vom Schmp. 156°.

*p*-Tolyl-1-methyl-4-oxo-5-tetrazol-dihydrid-4,5.

2.1 g (10 MM) *p*-Tolyl-1-methyl-4-thio-5-tetrazol-dihydrid-4,5 wurden 2 Stdn. mit etwa 250 ccm Bromwasser (enthaltend 8 g = 50 MM Brom) geschüttelt. Das von der gelbroten Lösung getrennte Reaktionsprodukt stellt, aus verd. Alkohol, dann nochmals aus Methylalkohol umkristallisiert, ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 70° dar.

2.595 mg Sbst.: 0.663 ccm N (23°, 766 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. N 29.47. Gef. N 29.65.

Nicht in Wasser, Alkalien und Säuren, leicht in Äther und Alkohol löslich.

*p*-Tolyl-1-mercaptop-5-tetrazol

ist von E. Oliveri-Mandalà<sup>19)</sup> durch Kochen einer Lösung von [*p*-Tolylthiocarbaminsäure]-azid mit 25-proz. Sodalösung in einer Ausbeute von etwa 60% erhalten worden. Bessere Ausbeuten lassen sich nach dem von R. Stollé<sup>20)</sup> angegebenen Verfahren erzielen. Eine siedende Aufschämmung von 39 g (600 MM) Natriumazid in 500 ccm 95-proz. Alkohol wurde unter Röhren nach und nach mit 60 g (400 MM), mit etwas Alkohol gemischtem *p*-Tolylsenföl versetzt. Die nach etwa 1-stdg. Erhitzen von überschüssigem Natriumazid befreite alkohol. Lösung wurde eingedunstet; die wäßrige Lösung des Rückstandes wurde durch Ausäthern von kleinen Mengen unveränderten *p*-Tolylsenföls befreit und mit verd. Salzsäure angesäuert. Der voluminöse Niederschlag stellt, aus Chloroform umkristallisiert, lange Nadeln

<sup>17)</sup> B. 62, 1114 [1929].

<sup>18)</sup> vergl. E. Oliveri-Mandalà, Gazz. chim. Ital. 44, I 670 [1914]; C. 1914, II 1153.

<sup>19)</sup> Gazz. chim. Ital. 44, I 670 [1914]; C. 1914, II 1153.

<sup>20)</sup> B. 55, 1295 [1922].

dar, die bei  $156^0$  unt. Zers. schmelzen. E. Oliveri-Mandalà gibt den Schmp. etwas niedriger, zu  $150-151^0$ , an. Ausbeute: 72 g (375 MM).

*p*-Tolyl-1-mercaptop-tetrazol löst sich leicht in Sodalösung. Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat- und mit alkohol. Quecksilberchlorid-Lösung weiße Niederschläge.

#### Einwirkung von Bromwasser auf Bis-[*o*-tolyl-1-thio-5-dihydro-4,5-tetrazolyl-4]-methan (V).

3.9 g (10 MM) des Methan-Derivates<sup>21)</sup> (V) wurden mit 450 ccm Bromwasser (enthaltend 12 g = 75 MM Brom) etwa 4 Stdn. geschüttelt. Das aus Alkohol umkristallisierte Reaktionsprodukt stellt farblose Prismen (XI) dar, die bei  $125^0$  schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen bei  $160^0$  zu zersetzen beginnen. Ausbeute: 3.4 g (9 MM).

0.2192 g Sbst.: 58.00 ccm N ( $22^0$ , 751 mm).

$C_{17}H_{16}ON_8S$ . Ber. N 29.47. Gef. N 29.45.

Nicht in Wasser, wenig in Äther, ziemlich in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

#### Einwirkung von Bromwasser auf Bis-[*p*-tolyl-1-thio-5-dihydro-4,5-tetrazolyl-4]-methan.

9.9 g (25 MM) der Verbindung (VI)<sup>22)</sup> wurden mit 800 ccm Bromwasser (enthaltend 24 g = 150 MM) Brom) etwa 4 Stdn. geschüttelt. Das von der gelbroten Lösung getrennte harzige Reaktionsprodukt ging beim Behandeln mit heißem Alkohol in ein weißes Pulver über, das aus Essigester umkristallisiert wurde. Weißes Krystallpulver (XII) vom Schmp.  $172^0$ . Ausbeute: 9.4 g (24 MM).

0.2278 g Sbst.: 60.00 ccm N ( $22^0$ , 756 mm).

$C_{17}H_{16}ON_8S$ . Ber. N 29.47. Gef. N 29.53.

Nicht in Wasser, Alkalien und Säuren, kaum in Äther, schwer auch in heißem Alkohol löslich. Die vom Reaktionsprodukt abgegossene wäßrige Lösung enthielt die einem Atom Schwefel entsprechende Menge Schwefelsäure.

#### Bis-[*o*-tolyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid.

Das durch Zusatz einer wäßrigen Silbernitrat-Lösung zu der alkohol. Lösung von *o*-Tolyl-1-mercaptop-tetrazol<sup>23)</sup> gewonnene Silbersalz wurde, getrocknet und fein gepulvert, in ätherischer Aufschlammung mit ätherischer Jod-Lösung geschüttelt. Aus den alkohol. Auszügen des ausgeschiedenen Gemisches von Jodsilber und Disulfid wurde letzteres in derben Krystallen vom Schmp.  $102^0$  gewonnen.

0.1504 g Sbst.: 40.00 ccm N ( $23^0$ , 757 mm).

$C_{16}H_{14}N_8S_2$ . Ber. N 29.31. Gef. N 29.69.

Nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in Alkohol löslich. Das Disulfid wird offenbar leicht gespalten; denn die aus alkohol. Lösung mit Wasser in feiner Verteilung erhaltene Ausscheidung reagiert auf blaues Lackmus-papier sauer. Die alkohol. Lösung des Disulfids liefert mit alkohol. Silbernitrat-Lösung einen weißen Niederschlag.

<sup>21)</sup> B. 62, 1115 [1929].

<sup>22)</sup> B. 62, 1114 [1929].

<sup>23)</sup> B. 55, 1296 [1922].

Bis-[*m*-xylyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid

wurde durch Erwärmen von *m*-Xylyl-1-mercaptop-5-tetrazol<sup>24)</sup> mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbade gewonnen und stellt, aus 50-proz. Alkohol umkristallisiert, ein feines weißes Krystallpulver vom Schmp. 114° dar.

0.0842 g Sbst.: 19.8 ccm N (15°, 758 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Ber. N 27.32. Gef. N 27.33.

Nicht in Wasser, kaum in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich.

## [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-[oxy-methyl]-sulfid (XIII).

1.8 g (10 MM) Phenyl-1-mercaptop-5-tetrazol (I) wurden mit 10 ccm 40-proz. Formaldehyd-Lösung angerieben, wobei zunächst Lösung, nach kurzer Zeit dann Abscheidung eines dichten Breies verfizter Nadelchen eintrat. Diese schmelzen, aus Formaldehyd-Lösung umkristallisiert, bei 99°. Ausbeute: 2 g (9 MM).

4.080 mg Sbst.: 6.890 mg CO<sub>2</sub>, 1.355 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1886 g Sbst.: 46.4 ccm N (16°, 733 mm). — 0.1575 g Sbst.: 38.0 ccm N (17°, 737 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>4</sub>S. Ber. C 46.13, H 3.87, N 26.90. Gef. C 46.07, H 3.72, N 27.20, 27.00.

Nicht in kaltem Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich. Beim Erwärmen mit Wasser tritt Lösung wohl unter teilweiser Spaltung ein, da Geruch nach Formaldehyd wahrnehmbar ist.

Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung einen weißen Niederschlag (wohl, nach Abspaltung von Formaldehyd, von Phenyl-1-mercaptop-5-tetrazol-silber), der weder auf Zusatz von Ammoniak, noch von Salpetersäure in Lösung geht.

## [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-[äthoxy-methyl]-sulfid (XV).

[Phenyl-1-tetrazolyl-5]-[oxy-methyl]-sulfid (XIII) liefert, in trocknem Chloroform gelöst, bei der Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoff nach Abdunsten des Lösungsmittels ein Öl, das als [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-[chlor-methyl]-sulfid (XIV) angesprochen wird. 2.3 g (10 MM) dieses Öls werden mit Alkohol angerieben. Die entstehende Krystallmasse stellt, aus Alkohol umkristallisiert, Prismen vom Schmp. 56° dar. Ausbeute: 2.2 g (9 MM).

3.790 mg Sbst.: 7.050 mg CO<sub>2</sub>, 1.705 mg H<sub>2</sub>O. — 0.2100 g Sbst.: 44.3 ccm N (16°, 756 mm). — 0.1334 g Sbst.: 27.5 ccm N (16°, 759 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub>S. Ber. C 50.82, H 5.12, N 23.71. Gef. C 50.75, H 5.03, N 24.01, 23.88.

Nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, nicht in Äther, gut in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung liefert beim Kochen mit alkohol. Silbernitrat-Lösung einen weißen Niederschlag (wiederum wohl von Phenyl-1-mercaptop-5-tetrazol-silber), der auf Zusatz von alkohol. Ammoniak nicht in Lösung geht.

Heidelberg, Chem. Institut d. Universität, Januar 1930.

<sup>24)</sup> A. Strittmatter, „Über Mercapto-tetrazole“. Inaug.-Dissertat., Heidelberg, 1924.