

welcher Art sein Pilz gewesen, ist heute nicht mehr zu entscheiden, nach seinen Beschreibungen scheint es der Aërogenes nicht gewesen zu sein.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich die in den Lehrbüchern verbreitete Angabe, dass auch Bierhefe die Aepfelsäure zu Bernsteinsäure reducire, dahin richtig stellen, dass reine, bacterienfreie Hefe, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, eine solche Thätigkeit nicht ausübt; in den beobachteten Fällen ist ebenfalls Bacterien die Wirkung zuzuschreiben.

Die leichte Ueberführung der Aepfelsäure in Bernsteinsäure legte die Vermuthung nahe, dass auch höher hydroxylirte Säuren, z. B. die Weinsäure, einer ähnlichen Umwandlung fähig seien. Dass letztere durch Gährungsprocesse unter Umständen grosse Mengen Bernsteinsäure liefert, ist von F. König¹⁾ mitgetheilt worden. Als Gährungserreger nennt er das Bacterium Termo. Da man dieses jedoch nur noch als Sammelnamen beibehalten hat, so weiss man über die näheren Vorgänge bei erwähnter Gährung nichts. Die Vermuthung, dass auch hier der Bacillus aërogenes wirksam sei, hat sich bisher nicht bestätigt; er scheint Zersetzungsgen anderer Art hervorzurufen. Weitere Untersuchungen nach dieser Richtung sind im Gange.

293. Edgar Wedekind: Ueber *p*-III-Acetaminoformazylbenzol.

[Notiz aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 30. Juni.)

Ich habe schon früher²⁾ darauf hingewiesen, dass die den Formazyl-Verbindungen analogen Guanazylkörper sich von ersteren durch die Leichtigkeit unterscheiden, mit der sie Aminoderivate zu bilden im Stande sind.

Verschiedenartige Versuche, Aminoformazyl-Verbindungen durch Reduction der entsprechenden Nitrokörper darzustellen, waren erfolglos, offenbar da das den letzteren zu Grunde liegende Radical an sich durch reducirende Agentien leicht verändert³⁾ wird. Auch durch Reduction von Nitrotetrazoliumsalzen⁴⁾ und darauf folgende Rückverwandlung in die zugehörigen Formazyl-Verbindungen konnten keine einheitlichen Basen erhalten werden.

¹⁾ König, diese Berichte 14, 211.

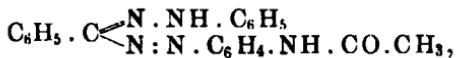
²⁾ Diese Berichte 30, 445. Darstellung des *m*-II-Aminoguanazylbenzols vom Schmp. 193°.

³⁾ Vergl. v. Pechmann und Runge, diese Berichte 27, 1693 ff.

⁴⁾ Vergl. diese Berichte 28, 1695.

Hr. G. Tschorny versuchte daher auf meine Veranlassung in das Formazylbenzol die Gruppe .NH.CO.CH₃ einzuführen, in der Hoffnung, durch Verseifung des Acetyl derivats zu dem erwarteten Product zu gelangen.

p - III - Acetaminoformazylbenzol,



wird dargestellt durch Einwirkung von *p*-Acetaminodiazoniumchlorid auf Benzaldehydphenylhydrazone oder Benzoylameisensäurephenylhydrazone, nach den bekannten Methoden bei Gegenwart von Alkalien.

7.7 g *p*-Amidoacetanilid werden in salzsaurer Suspension mit 3.6 g Natriumnitrit diazotirt und gleichzeitig mit einer gekühlten alkoholischen Lösung der äquivalenten Menge Benzalphenylhydrazone unter starkem Umrühren zu 120 g alkoholischer Kalilauge (1:5) langsam zugegeben. Nach 2-stündigem Stehen wird mit Essigsäure angesäuert und der am Boden des Gefäßes befindliche Niederschlag durch Decantiren gewaschen. Zur Reinigung wird das Acetaminoformazylbenzol in warmem Aceton gelöst und mit Wasser vorsichtig ausgefällt; durch Wiederholung dieser Operation erhält man ein rothschwarzes, krystallinisches Pulver, das zur Analyse im Exsiccator getrocknet wird.

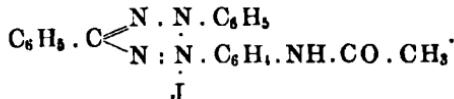
C₂₁H₁₉ON₅. Ber. N 19.61. Gef. N 19.91.

Schmp. 212 — 213°, leicht löslich in Aceton und Eisessig; die Ausbeute an reinem Product beträgt etwa 55 pCt. der Theorie.

Die Abspaltung der Acetylgruppe erfolgt nicht in wünschenswerth glatter Weise, weder durch Erwärmen mit Alkalien noch mit Säuren; durch Verseifung mit Salzsäure wurde die wässrige Lösung eines salzauren Salzes erhalten, aus der eine hellbraune Base abgeschieden wurde, die nach der Reinigung aus Chloroform-Aether von 185° ab sintert und gegen 207° schmilzt; sie ist amorph und hat der Analyse zur Folge nicht die erwartete Zusammensetzung.

Das Acetaminoformazylbenzol erweist sich als echte Formazyl-Verbindung durch die Oxydirbarkeit zum

p - III - Acetamino triphenyltetrazoliumjodid,



1.5 g Acetaminoformazylbenzol werden in überschüssiger, alkoholischer Salzsäure suspendirt und durch Einleiten von gasförmiger, salpetriger Säure oxydiert: es tritt dabei nach einiger Zeit völlige Lösung

und Farbenumschlag von Roth nach Gelbbraun ein. Da das entstandene Chlorid schlecht krystallisiert, wurde mit Wasser verdünnt und das zugehörige Jodid mittels der berechneten Menge Jodkalium als hellgelber Niederschlag ausgefällt. Das Jodid löst sich in siedendem Wasser auf, um beim Erkalten als gelbes, krystallinisches Pulver auszufallen. Zur Analyse wird im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

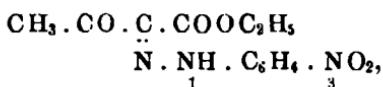


Das Salz schmilzt gegen 289° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit und lässt sich durch alkalische Reduktionsmittel in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln.

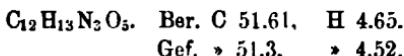
Schliesslich sei noch eines Nebenproductes gedacht, welches bei der Darstellung des Di-*m*-nitroformazylameisensäureesters¹⁾ in wechselnden Mengen entsteht und das jedenfalls ein Analogon des früher beschriebenen Butanonsäure-2-*p*-phenethylhydrazons²⁾,



Das Butanonsäureester-2-*m*-nitrophenylhydrazone,



wurde durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol gereinigt und gab bei der Analyse folgende Zahlen:



Schmp. 129—131°. Durch Verseifen mit verdünnter Natronlauge erhält man eine canariengelbe Säure, die zwischen 170—175° schmilzt; Phenylhydrazin bewirkt in warmer, essigsaurer Lösung die Ausfällung eines hellorange gefärbten Niederschlages.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1695.

²⁾ H. v. Pechmann und E. Wedekind, l. c., Schmp. 172—173°.