

gelöst, mit Soda gefällt, und aus Chloroform-Alkohol und Ligroin umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}N_7O_2$ .

Procente: N 31.51.

Gef. » » 31.25.

Braungelbes Pulver vom Schmelzpunkt  $209^{\circ}$ , das sich in concentrirter Schwefelsäure zuerst mit gelber, dann bräunlich-gelber, vorübergehend blauer und schliesslich violet-rother, beim Erwärmen rother bis gelber Farbe löst.

Aus dem nach der Darstellung des Körpers erhaltenen Filtrat fällt Natriumcarbonat eine neue Portion, die in ähnlicher Weise gereinigt wird.

Das *p*-I-Nitroguanazylbenzol lässt sich mit Zinn und Salzsäure in analoger Weise reduciren, wie das oben beschriebene *m*-II-Nitroguanazylbenzol. Die erhaltene Aminobase entfärbt in salpetersaurer Lösung Permanganat und liefert so ein in Aether lösliches Oxydationsproduct.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass *p*-Nitrobenzalamidoguanidin auch mit *m*-Nitrodiazobenzolchlorid reagirt und ein noch nicht analysirtes Di-*p*-, *m*-, I-, II-Nitroguanazylbenzol liefert, das 8 Atome Stickstoff enthält.

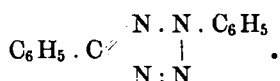
Die Untersuchungen über Guanazylverbindungen sollen fortgesetzt werden.

## 77. Edgar Wedekind: Ueber eine neue Synthese phenylirter Tetrazolabkömmlinge.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

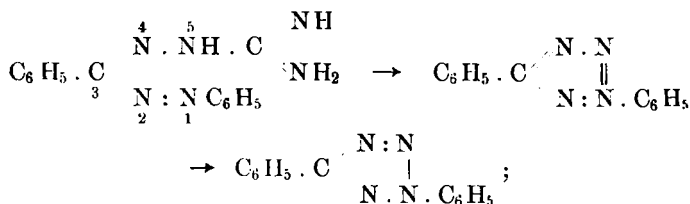
(Eingegangen am 13. Februar.)

Salpetrige Säure wirkt auf das in vorstehender Arbeit geschilderte Guanazylbenzol erst in der Wärme ein und zwar unter Bildung eines farblosen, in Wasser unlöslichen Körpers von geringerem Stickstoffgehalt und niedrigerem Schmelzpunkt, als das Ausgangsmaterial; derselbe ist, wie Analysen und sonstige Beobachtungen gelehrt haben, identisch [mit dem von mir aus *p*-Monoxytriphenyltetrazoliumchlorid kürzlich durch Abbau erhaltenen Diphenyltetrazol<sup>1)</sup>]



<sup>1)</sup> Wedekind, Diese Berichte 29, 1846 ff.

Dasselbe Product gewinnt man beim Behandeln von Guanazylobenzol mit concentrirter Salpetersäure in mässiger Wärme. Der Vorgang stellt also einen Oxydationsprocess vor unter gleichzeitiger Ringschliessung und darauf folgendem Bindungswechsel, wie folgende Formeln es ausdrücken mögen:



d. h. der nichtaromatische Rest verbrennt zu Wasser, Stickstoff und Kohlensäure genau bis zu demjenigen Gliede, welches in der für Stickstoffringschliessungen günstigen Stellung steht, das nämlich vom ersten Azostickstoffatom an gezählt, das fünfte ist. Die zweite Formel stellt das vor eingetretenem Bindungswechsel denkbare hypothetische Zwischenproduct dar. Das nunmehr für weitere Abbauzwecke<sup>1)</sup> leicht zugängliche Diphenyltetrazol — und ebenso seine Derivate und Analogen — wird nach der neuen Methode erhalten, indem man in eine Lösung von Guanazylobenzol in Chloroform einen sehr lebhaften Strom von salpetriger Säure einleitet, bis sich unter starker Wärmeentwicklung und unter Farbenumschlag reichlich farblose Krystalle absetzen. Nach dem Absaugen derselben wird das Filtrat in eine Schale mit warmem Wasser gegossen, worauf sich nach dem Verdunsten des Chloroforms auf der Oberfläche des Wassers schöne Nadeln bilden, die, aus Alkohol langsam krystallisirt, oft centimeterlang werden und ebenso wie das früher gewonnene Präparat bei 106° schmelzen.

Analyse der im Vacuum bis zur Gewichtconstanz getrockneten Substanz: Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>.

Procente: C	70.27,	H	4.5,	N	25.23.
Gef.	»	»	70.58,	4.8,	» 25.22, 25.12.

Noch einfacher gestaltet sich die Darstellung, wenn man Guanazylobenzol mit der 20-fachen Menge concentrirter Salpetersäure vorsichtig bis auf 40—50° erwärmt, wobei plötzlich heftige Reaction unter Entwicklung von nitrosen Dämpfen eintritt, die Temperatur darf jedoch in diesem Moment 80° nicht übersteigen. Die Einwirkung ist beendet, wenn die zuerst braun gefärbte Lösung hell wird und Krystalle absetzt, die nach dem Abfiltriren mit viel Wasser gewaschen werden.

Analyse des nach dieser Methode gewonnenen Präparates: Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>.

Procente: C	70.27,	H	4.5.
Gef.	» 70.21,	»	4.66.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1850.

Lässt man bei der Einwirkung der Salpetersäure die Temperatur höher steigen, als angegeben ist, so erhält man ein Gemisch von Diphenyltetrazol mit einem höher schmelzenden Körper, der nach mannigfachem Umkrystallisiren bei 195—196° schmilzt und wahrscheinlich identisch ist mit dem vor Kurzem durch Abbau erhaltenen *p*-Nitrodiphenyltetrazol, das ebenso wie das aus *p*-I-Nitroguanazylobenzol durch  $N_2O_3$  darstellbare Product bei 198—199° schmilzt.

Die Bildung von Diphenyltetrazol ist gleichzeitig ein Beweis für die Constitution der Guanazyverbindungen.

### 78. O. Emmerling: Butylalkoholische Gährung.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit [diese Berichte 29, 2726 (1896)] theilte ich mit, dass es mir bei Wiederholung einiger Fitz'scher Arbeiten nicht gelungen sei, Glycerin durch Kuhexcremente in butylalkoholische Gährung zu versetzen, resp. aus diesem Material den von Fitz beschriebenen bacillus butylicus zu isoliren.

Bei weiterer Verfolgung dieser Arbeiten versuchte ich, ebenfalls nach Fitz's Vorgang, den gesuchten Gährungserreger aus Heu zu gewinnen, hatte jedoch zunächst auch hier nicht den gewünschten Erfolg. Fünfzehn verschiedene Heusorten, resp. deren wässrige Aufgüsse erzeugten in Glycerin stets nur Aethylalkohol, nie Butylalkohol. Zuletzt kam ich in den Besitz einer kleinen Quantität Heu aus dem Elsass. Auffallender Weise lieferte dieses das gewünschte Resultat. Anfangs entstand in Glycerin nur sehr wenig, aber deutlich bestimmbarer Butylalkohol neben viel Aethylalkohol, letzterer durch die stark vorwiegenden eigentlichen Heubacillen erzeugt.

Auch Plattenkulturen führten nicht direct zur Reingewinnung der Butylbacillen, und erst ein kleiner Kunstgriff machte ihre Isolirung möglich. Eine 5-procentige Glycerinlösung (es sind hier stets solche Lösungen mit den nöthigen Nährsalzen versehen und sterilisirt gemeint) wurde in einer starkwandigen Medicinflasche mit einigen Cubikcentimetern des kalten Heuinfuses versetzt, und die Flasche nach Aufsetzen von Gummistopfen und Glashahn evacuirt. Nach Stehenlassen während 3 Tagen bei 40° ergab die mikroskopische Untersuchung schon ein Zurücktreten des Bacillus subtilis, während andere Formen hervortraten. Von dieser Flüssigkeit wurde eine zweite Impfung in neues Glycerin vorgenommen und abermals unter Luftabschluss 3 Tage stehen gelassen.