

Orange-rote Nadeln. Schmp. 272°.

$C_{26}H_{21}O_6Cl$. Ber. Cl 7.6. Gef. Cl 7.7.

p-Oxy-benzaldehyd: 4-[4'-Oxy-styryl]-2.6-diphenyl-pyryliumperchlorat.

Rotviolette Krystalle. Schmp. 265°. In Eisessig blaue Fluoreszenz.

$C_{26}H_{19}O_6Cl$. Ber. Cl 7.8. Gef. Cl 7.9.

Salicylaldehyd: 4-[2'-Oxy-styryl]-2.6-diphenyl-pyryliumperchlorat.

Violettrote Krystalle. Schmp. 243—244°. Schwach bläuliche Fluoreszenz.

$C_{26}H_{19}O_6Cl$. Ber. Cl 7.8. Gef. Cl 7.9.

Zimtaldehyd: 4-[β -Styryl-vinyl]-2.6-diphenyl-pyryliumperchlorat.

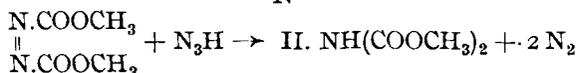
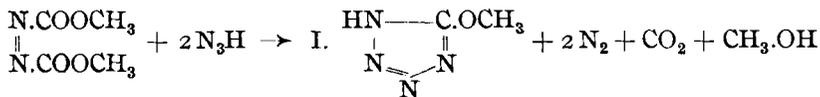
Blauviolette glänzende Krystalle. Schmp. 240°.

$C_{27}H_{21}O_6Cl$. Ber. Cl 7.7. Gef. Cl 7.9.

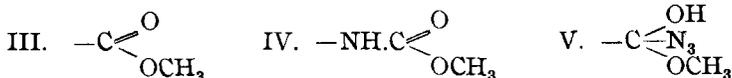
326. R. Stollé und G. Adam: Über die Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Azodicarbonsäure-ester.

(Eingegangen am 19. August 1924.)

Die mit den HHrn. O. Belz und K. Leffler schon vor längerer Zeit begonnene Untersuchung¹⁾ hat bezüglich der entstehenden Produkte, wenn auch noch nicht vollständig hinsichtlich des Reaktionsverlaufs, Klärung gebracht. Stickstoffwasserstoffsäure wirkt in äthyl- oder amyliätherischer Lösung auf Azodicarbonsäure-dimethylester unter Bildung von Methoxy-5-tetrazol (I) und Iminodicarbonsäure-dimethylester (II) bei gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff ein.



Für diese Art der Umsetzungen läßt sich annehmen, daß 1 Mol. Stickstoffwasserstoffsäure, vielleicht nach zunächst erfolgter Anlagerung, 1 Mol. Azodicarbonester unter Entwicklung von 2 Mol. Stickstoff in die Reste III und IV



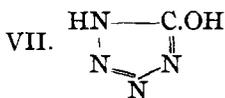
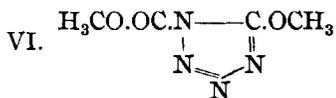
spaltet. Nimmt man einmal nun Anlagerung eines zweiten Moleküls Stickstoffwasserstoffsäure an den Rest III zu einem Rest V und Zusammenlagerung dieses mit dem Rest IV unter Abspaltung von Wasser an, so würde das so gebildete Carbomethoxy-1-methoxy-5-tetrazol (VI) unter Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure Methoxy-5-tetrazol (I) geliefert haben. Andererseits würde Imidodicarbonsäure-dimethylester durch Zusammentritt der Reste III und IV entstanden sein. Wenn die Umsetzung unter den ge-

¹⁾ Z. Ang. 37, 91 [1924]; Chem. Gesellsch. zu Heidelberg, Sitzg. vom 7. 12. 1923; B. 57, 1062 [1924].

wählten Bedingungen ziemlich genau je zur Hälfte im Sinne der beiden Gleichungen verlaufen ist, ist dieses vielleicht auf den nur mäßigen Überschuß von Stickstoffwasserstoffsäure zurückzuführen. Es kann vielleicht auch die Bildung des Iminrestes²⁾ $\text{NH} <$ bei der Reaktion eine Rolle spielen.

Die Umsetzung von Azodicarbonsäure-diäthylester mit Stickstoffwasserstoffsäure verläuft entsprechend, nur weniger lebhaft.

Methoxy-5-tetrazol und Äthoxy-5-tetrazol konnten leicht durch Verseifung in das bekannte Oxy-5-tetrazol³⁾ (VII) bzw. VII a übergeführt werden.



Beschreibung der Versuche.

Umsetzung von Stickstoffwasserstoffsäure mit Azodicarbonsäure-dimethylester.

7 g (48 MM.) Azodicarbonsäure-dimethylester wurden zu einer Lösung von 4.2 g (96 MM.) Stickstoffwasserstoffsäure in 60 ccm Amylätter gegeben. Die unter deutlicher Gasentwicklung und Erwärmung beginnende Umsetzung wurde durch Kühlung gemäßigt. Im Verlauf einiger Stunden trat Abscheidung weißer Krystalle ein; nach etwa 12 Std. war die Lösung entfärbt. Die krystallinische Ausscheidung wurde abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und mit Chloroform behandelt. Der unlösliche Anteil stellte, aus Wasser oder Essigester umkrystallisiert, längliche Blättchen dar, die bei 159° unt. Zers. schmelzen.

0.2010 g Sbst.: 0.1754 g CO_2 , 0.0816 g H_2O . — 0.1439 g Sbst.: 63.75 ccm N (17.5°, 754 mm).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_4$. Ber. C 24.00, H 4.00, N 56.00. Gef. C 23.80, H 4.54, N 55.40.

Methoxy-5-tetrazol (I) ist leicht in heißem Wasser und schon in der Kälte in Alkohol, schwer in Äther, nicht in Benzol und Chloroform löslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und gibt mit Silbernitrat-Lösung ein flockiges, weißes Silbersalz, das durch Lösen in heißer, verd. Salpetersäure, aus der es beim Erkalten flockig ausfällt, gereinigt werden kann. Leicht löslich in Ammoniak; verpufft beim Erhitzen. Die vom Methoxy-5-tetrazol abfiltrierte Chloroform-Lösung hinterließ beim Eindunsten einen weißen, bei etwa 120° schmelzenden Rückstand. Dieser stellte, aus Äther umkrystallisiert, bei 134° schmelzende Nadelchen dar, die durch Analyse, Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe⁴⁾ als Iminodicarbonsäure-dimethylester (II) gekennzeichnet wurden.

0.2304 g Sbst.: 22.6 ccm N (19°, 748 mm). — $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$. Ber. N 11.04. Gef. N 10.53.

Leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, weniger in Äther, nicht in Ligroin löslich. Die wäßrige Lösung reagiert neutral und gibt mit Silbernitrat-Lösung auch nach Zusatz von wenig Ammoniak keinen Niederschlag. Die Umsetzung von Stickstoffwasserstoffsäure mit Azodicarbonsäure-ester wurde so durchgeführt, daß die Bestimmung der entwickelten Gase (Stickstoff und Kohlensäure) ziemlich genau möglich war. Es wurde unter den gewählten Bedingungen die Entwicklung von 2370 ccm N (17°, 752 mm) = 96 MM. und 0.953 g CO_2 = 22 MM. festgestellt.

²⁾ K. F. Schmidt, B. 57, 704 [1924]. ³⁾ B. 34, 3119 [1901].

⁴⁾ nach Franchimont u. Klobbie, R. 8, 294 [1889], 9, 141 [1890], dargestellt.

Die Umsetzung von Stickstoffwasserstoffsäure mit Azodicarbonsäure-ester in äthylätherischer Lösung verläuft sehr viel träger.

Verseifung des Methoxy-5-tetrazols (I).

2 g desselben wurden mit 20 ccm 20-proz. Salzsäure einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die aus der eingeeengten Lösung ausfallende Ausscheidung stellte, aus heißem Wasser umkrystallisiert, ein bei 254° unter lebhafter Zersetzung schmelzendes Krystallpulver dar, das auch durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe als Oxy-5-tetrazol (VII)⁵⁾ gekennzeichnet wurde⁶⁾.

5.300 mg Sbst.: 2.750 mg CO₂, 0.972 mg H₂O. — 1.0547 mg Sbst.: 0.6086 ccm N (23°, 750 mm). — 0.0740 g Sbst.: 42.1 ccm N (17°, 750 mm).

CH₂ON₄. Ber. C 13.95, H 2.33, N 65.12. Gef. C 14.15, H 2.05, N 65.67, 64.80.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und gibt auf Zusatz von Silbernitrat ein weißes, flockiges Silbersalz, das, schnell erhitzt, äußerst heftig explodiert, wie auch M. Freund und Th. Paradies angeben.

Umsetzung von Stickstoffwasserstoffsäure mit Azodicarbonsäure-diäthylester.

8.7 g (50 MM.) Azodicarbonsäure-diäthylester wurden mit 4.3 g (100 MM.) Stickstoffwasserstoffsäure in 60 ccm Amyläther versetzt; Gasentwicklung und Erwärmung setzten erst nach und nach ein, wie auch Entfärbung erst im Laufe von zwei Tagen, zugleich unter Abscheidung einer verhältnismäßig geringen Menge eines in der Kältemischung erstarrenden Öls, eintrat. Die wäßrige Lösung desselben wurde mit den wäßrigen Ausschüttelungen der zur Entfernung der Stickstoffwasserstoffsäure im Vakuum eingeeengten amyliätherischen Lösung vereinigt. Das bei Zugabe überschüssigen Silbernitrats ausfallende weiße, flockige Silbersalz wurde abfiltriert, ausgewaschen und in wäßriger Aufschlammung mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelsilber getrennte Lösung wurde stark eingeeengt, worauf sich beim Erkalten (offenbar durch Verseifung eines Teils des Äthoxy-5-tetrazols entstandenes) Oxy-5-tetrazol (VII) vom Schmp. 240° ausschied und durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe gekennzeichnet wurde.

Die Mutterlaugen erstarrten beim Aufbewahren im Exsiccator zu einer blätterigen Krystallmasse vom Schmp. 96°. Diese lieferte, aus Benzol umkrystallisiert, feine Nadelchen vom Schmp. 98°, die Krystall-Benzol enthielten und nach längerem Trocknen bei etwa 65° im Vakuum über Paraffin analysiert wurden.

1.942 mg Sbst.: 0.1308 ccm N (20°, 753 mm). — C₃H₈ON₄. Ber. N 49.12. Gef. N 49.38.

Sehr leicht in Wasser, Äther, Alkohol und Essigester löslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und gibt mit Silbernitrat-Lösung ein weißes, in heißer verd. Salpetersäure lösliches Silbersalz, das, auf dem Spatel erhitzt, verpufft.

Die von Äthoxy-5-tetrazol-silber abfiltrierte Lösung wurde durch Zusatz von Salzsäure von Silber befreit und wiederholt mit größeren Mengen Äther

⁵⁾ B. 34, 3119 [1901].

⁶⁾ Die mikroanalytischen Bestimmungen verdanken wir der Freundlichkeit von Fr. Dr. A. Benckiser und Hrn. Dr. K. Gottfried.

ausgeschüttelt. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Eindunsten einen öligen, bei Eiskühlung erstarrenden Rückstand, der nach dem Abpressen auf Ton den Schmp. 48° zeigte und durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe als Imidodicarbonsäure-diäthylester⁷⁾ gekennzeichnet wurde.

Heidelberg, Chem. Institut d. Univ., 17. August 1924.

327. C. Wehmer: Oxalsäure- und Citronensäure-Entstehung in ihrer gegenseitigen Beziehung bei verschiedenen Rassen des Pilzes *Aspergillus niger*.

[Aus d. Bakteriolog.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 5. August 1924.)

Der bekannte Versuchspilz *Aspergillus niger*, seit langem auch Objekt für das Studium der Säurebildung bei Pilzen, erzeugte in meinen ersten älteren Versuchen¹⁾ in Zuckerkulturen nur Oxalsäure, einzelne Rassen bei späteren Experimenten auch Citronensäure²⁾. Thom und Currie³⁾, unabhängig davon auch Elfving⁴⁾, machten die ersten Mitteilungen über Vorkommen dieser Säure in dessen Kulturen und das dabei beobachtete auffällige unterschiedliche Verhalten verschiedener Rassen bzw. Stämme des physiologisch interessanten Pilzes.

Die hier vielleicht bestehenden engeren Beziehungen der beiden Säuren zueinander, die Currie³⁾ in einer, hauptsächlich anderen Fragen gewidmeten, bemerkenswerten Arbeit bereits berührte, sind bislang noch nicht geklärt; dieser Punkt verlangt eine weiter ausgreifende, besondere Bearbeitung, der ich mich inzwischen unterzog. Über die Ergebnisse sei hier nur in den Hauptzügen berichtet, die mancherlei methodischen Einzelheiten seien einer ausführlichen Mitteilung a. a. O. vorbehalten.

Auch der oxydative Abbau des Zuckers im Pflanzenreich geht sicherlich über verschiedene Zwischenstufen, man kann heute nicht mehr annehmen, daß er direkt Oxalsäure oder gar Kohlensäure liefert; anscheinend schaltet sich da u. a. die Citronensäure ein, ohne daß sie gerade stets das erste Umwandlungsprodukt des Zuckers zu sein braucht. Dagegen deutet alles auf ihren unmittelbaren Zerfall zu Oxalsäure, ein Vorgang, dem auch das

¹⁾ Bl. [2] 44, 30 [1885].

²⁾ „Entstehung und Bedeutung der Oxalsäure im Stoffwechsel einiger Pilze“, Botan. Ztg. 1891.

³⁾ Die Ergebnisse dieser Versuche sind nicht veröffentlicht [1914]. Auf Vorhandensein von Citronensäure wurde ich zuerst bei mikroskopischer Prüfung der Ca-Oxalat-Abscheidungen meiner Kulturen aufmerksam (Citratnadeln).

⁴⁾ Thom and Currie, „*Aspergillus niger* Group“, Journ. Agric. Res. 1, Nr. 1 [1916]. Ausführlich bei Currie, „Citric Acid Fermentation of *Aspergillus niger*“, Journ. Biol. Chem. 31, 15 [1917]; vergl. Martin, Am. Journ. Pharm. 1916, 337.

⁵⁾ Elfving, „Bildung organischer Säuren durch *Aspergillus niger*“, Ofvers. Finsk. Vetensk.-Soc. Förhandl. 61 [1918—1919], Afd. A. Nr. 15. — Weitere Mitteilungen von Lappalainen 1920, Molliard 1922, Raybraud 1923, Butkewitsch 1923—1924, Falck und V. Beyma 1924, Falck und Kapur 1924, Suhr 1924, folgten später. — Molliard fand als dritte Säure in den Kulturen noch Glykonsäure [1922], sie ist nach Falck Zwischenprodukt zwischen Zucker und Citronensäure [1924].