

16. Guido Goldschmiedt und Ernst Zerner: Über die Einwirkung von *p*-Bromphenylhydrazin auf Glucuron.

[Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1912.)

Im 15. Hefte S. 3280¹⁾ der vorjährigen Berichte hat Ad. Jolles eine »Bemerkung zur Darstellung der *p*-Bromphenylhydrazin-Verbindung der Glucuronsäure nach Neuberg« veröffentlicht, in der er sich auf eine von dem einen von uns der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften vorgelegte Abhandlung bezieht, die aber zur Zeit des Erscheinens der »Bemerkung« noch nicht veröffentlicht²⁾ war, deshalb für weitere Kreise unverständlich bleiben mußte. Von dem Inhalte dieser Abhandlung hatte Jolles schon vor längerer Zeit durch den einen von uns Kenntnis erhalten; die Arbeit war auch in der Wiener physikalisch-chemischen Gesellschaft vorgetragen worden und führte zwischen dem einen von uns und Jolles zu einer Diskussion. Ein Separatabdruck der Arbeit befand sich schon vorher in Jolles' Händen.

Trotzdem scheint Jolles von dem Inhalte nicht genaue Kenntnis genommen zu haben, und auch Neubergs Arbeiten über den Gegenstand sind ihm in den Details wohl nicht gegenwärtig gewesen, als er die »Bemerkung« niederschrieb. Denn die Tatsache, daß es uns nicht gelungen ist, Neubergs Verbindung unbekannter Struktur zu gewinnen, führt ihn zu der Erwägung: »ob durch geänderte Versuchsverhältnisse Bedingungen entstanden sind, welche zu ganz anderen Substanzen führen mußten, als wie bei der Neubergschen Reaktion, entzieht sich meiner Beurteilung.

Das könnte den Anschein erwecken, als ob wir uns nicht an Neubergs Vorschriften gehalten hätten; jedoch trifft dies keineswegs zu, wir haben sie zunächst vielmehr auf das strengste beobachtet, erst als wir auf Grund unserer Versuche zur Erkenntnis der Struktur der von uns erhaltenen Substanzen gelangt waren, haben wir die Verhältnisse in der sich daraus naturgemäß ergebenden Weise modifiziert, d. h. wir haben, nachdem Neubergs Verbindung aus 1 Mol. Glucuron und 1 Mol. *p*-Bromphenylhydrazin entstanden zu sein schien, unsere sich aber als ein Osazon glucuronsaurer Salze erwiesen hatte, die Menge des Hydrazins verdreifacht; aber selbst dies wäre keine Änderung der Versuchsbedingungen, denn Neuberg sagt in seinen Abhandlungen wiederholt, seine Verbindung entstehe »unabhängig von Konzentration

¹⁾ Ausgegeben am 23. November 1912.

²⁾ M. 1912, 1217, ausgegeben am 2. Dezember 1912.

und Mengenverhältnissen«. Auch die Anwendung von glucuronsauren Salzen statt der freien Säure darf nicht als Änderung der Versuchsbedingungen bezeichnet werden, denn Neuberg sagt, seine Verbindung entstehe aus »Glucuronsäure oder deren Salzen«.

Obwohl wir demnach genau nach Neuberg vorgegangen waren und dabei stets nur aschehaltige Produkte erhalten hatten; obwohl wir, was Jolles als wesentlich für das Gelingen bezeichnet, auch mit mehrmals umkristallisiertem salzaurem *p*-Bromphenylhydrazin gearbeitet hatten, haben wir auf Grund der »Bemerkung« von Jolles den Versuch noch zweimal, genau nach der Vorschrift von Jolles, die mit jener Neubergs nicht ganz übereinstimmt, ausgeführt; diese Vorschrift lautet:

»100 ccm einer — aus Euxanthinsäure gewonnenen — 0.95-prozentigen Glucuronsäurelösung wurden mit 2 g salzaurem *p*-Bromphenylhydrazin und 2.4 g Natriumacetat (beide vorher in heißem Wasser gelöst) versetzt und 5—10 Minuten erwärmt«.

»Die Ausscheidung der hellgelben goldglänzenden Nadeln erfolgte prompt, und an dieser Substanz konnte ich alle von Neuberg publizierten Eigenschaften wiederfinden«.

Die Ausbeute beträgt nach Neuberg¹⁾ 80—85% der Theorie, Jolles verrät die von ihm erzielte Ausbeute in seiner »Bemerkung« nicht — sie war, wie er auf meine dahingehende Frage in der Sitzung der physikalisch-chemischen Gesellschaft mitteilte, »minimal«.

Unsere neuen Versuche wurden — es sei nochmals wiederholt — genau nach obiger Vorschrift von Jolles, unter Anwendung der gleichen Mengen und mit dreimal umkristallisiertem *p*-Bromphenylhydrazin-chlorhydrat ausgeführt, aber nach 5—10 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade erfolgte nicht, wie bei dem genannten Autor, »prompt« die Ausscheidung der hellgelben Nadeln, ja selbst nach 21 Minuten war nur eine geringe Trübung entstanden, die nichts Krystallinisches enthielt; es wurde filtriert und dem Filtrat 1 ccm Eisessig zugesetzt und wieder $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt, es entstand sehr wenig eines krystallinischen hellgelben Niederschlages, der nach wiederholtem Waschen mit Wasser, dann mit kochendem absolutem Alkohol, 0.0124 g wog.

Nach nochmaligem Erwärmen des Filtrates schied sich noch eine Spur derselben Substanz ab. Beim Verbrennen auf dem Platinspatel hinterließ der Körper eine sehr schwer verbrennliche, aschehaltige Kohle, hierbei die Flamme dauernd sehr intensiv gelb färbend, und nach dem Benetzen mit Wasser reagierte der Rückstand stark alkalisch.

¹⁾ B. 32, 2396 [1899].

2.720 mg Sbst. (im Toluolbad getr.): 0.245 ccm N (21°, 755 mm). —
1.800 mg Sbst. (im Toluolbad getr.): 0.162 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N_4Br_2Na$. Ber. N 10.15. }
 $C_{12}H_{17}O_7N_2Br$. Ber. N 7.35. } Gef. N 10.39, 10.38.

Bei der Wiederholung des Versuches, wobei jedoch der Zusatz von Eisessig unterblieben ist, wurden genau dieselben Beobachtungen gemacht; die Ausbeute war, wenn auch etwas besser, doch immer äußerst gering, sie betrug nach dem ersten Erhitzen 0.0494 g, nach dem zweiten 0.0080 g, im ganzen also 0.0574 g aus 0.95 g Glucuron, das sind 3% der theoretischen Ausbeute, berechnet für die Neubergsche Substanz.

3.830 mg Sbst. (im Toluolbad getr.): 0.358 ccm N (22°, 756 mm).
Gef. N 10.76.

Wir sind hiernach auch bei diesen Versuchen zu denselben Ergebnissen gelangt, die wir in unserer Abhandlung in den Monatshäften mitgeteilt haben, und sind nicht in der Lage, die Ursache der Divergenzen anzugeben; unsere neuen Erfahrungen aber bestärken uns in der schon ausgesprochenen Meinung, daß die Darstellung der Neubergschen *p*-Bromphenylhydrazin-Verbindung von so subtilen und unkontrollierbaren Bedingungen abhängig sein müsse, daß sie zum Nachweise der Glucuronsäure nicht geeignet ist.

Hrn. Dr. J. Bregant danken wir für die Ausführung der Stickstoffbestimmungen nach der Mikromethode Fr. Pregls.

17. Oskar Baudisch und Erwin Mayer: Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation. V.

(Eingegangen am 24. Dezember 1912.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ über dieses Thema konnten wir berichten, daß wir experimentell einwandfrei festgestellt hatten, daß eine im Tageslicht oder mit künstlichem Licht (Bogen- oder Quecksilberdampf-Lampe) bestrahlte Lösung von Kaliumnitrat oder -nitrit in Formaldehyd oder wäßrigem Methylalkohol stets Formhydroxamsäure bildet.

Damit war der erste Baustein, zu der von dem einen von uns (B.) aufgestellten Hypothese gelegt, die lautet, daß die Gruppe :N \leqslant $\begin{smallmatrix} O \\ II \end{smallmatrix}$

¹⁾ B. 44, 1009 [1911].