

die aus der Formel $C_8H_2N_3O_5K$ für die übrigen Elemente berechneten Werthe mit den gefundenen ebenfalls befriedigend übereinstimmen; sie würde meiner Ansicht nach den Vorzug vor der um 2 Atome Wasserstoff reicheren verdienen.

Man hat angenommen, dass in den Isopurpuraten 1 Mol. Krystallwasser enthalten sei, und sie



geschrieben. Indessen scheint mir diese Ansicht durch das bisher vorliegende experimentelle Material nicht hinreichend begründet. Hlasiwetz giebt nur für das krystallisirte Calciumisopurpurat einen Gehalt von 3 aq an ($[C_8H_4N_3O_6]_2Ca + 3H_2O$), der von ihm auch analytisch nachgewiesen werden konnte.

491. G. Giemsa: Ueber einige Verbindungen des Glucuronsäurelactons.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]
(Eingegangen am 13. August.)

Das Glucuronsäurelacton besitzt die Fähigkeit, mit Hydroxylamin, Semicarbazid, Phenylhydrazin, Benzylphenylhydrazin, Bromphenylhydrazin gut krystallisirende Verbindungen einzugehen.

Bei der Darstellung des Oxims sowie des Semicarbazons geht man vortheilhaft von dem Hydroxylamin-, bezw. Semicarbazid-Chlorhydrat aus, indem man aus diesen in absolutem Alkohol gelösten Salzen durch Hinzufügen der berechneten Menge Natrium (in 3-proc. äthylalkoholischer Lösung) die Basen frei macht, dieselben vom Chlor-natrium abfiltrirt und bei 100° mit der berechneten Menge (1 Mol. : 1 Mol.) des gelösten Glucuronsäurelactons in Reaction treten lässt. Zur Herstellung der drei genannten Hydrazinverbindungen kann man sich des käuflichen Phenylhydrazins, Benzylphenylhydrazins sowie Bromphenylhydrazins bedienen. Man löst das betreffende Hydrazin in wenig absolutem Alkohol und erwärmt es je nach Bedarf schwach oder stark mit der berechneten Menge des gelösten Lactons. Da es bei der Herstellung sämtlicher Verbindungen darauf ankommt, eine möglichst wasserfreie Lösung des Glucuronsäurelactons zu erzielen, so löst man dasselbe erst als feines Pulver in möglichst wenig heissem Wasser und fügt allmählich unter Umschütteln siedenden Alkohol hinzu, indem man weiter erwärmt.

Sämtliche Verbindungen reduciren in der Wärme die Fehling'sche Lösung.

Die

Hydroxylaminverbindung

scheidet sich nach 10 Minuten langem Kochen des Reaktionsgemisches unter dem Rückflusskühler und nachherigem längerem Stehen als farblosere reichlicher Krystallbrei ab. Aus heissem Alkohol umkrystallisiert, bildet sie Drusen von grossen, bis 2 cm langen, wasserhellen Krystallen. Ausbeute 82 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Schmp. 149° unter Zersetzung. Die Substanz ist in Alkohol und Aether wenig löslich. Löslichkeit in Wasser = 21.2 pCt. Die Analyse der gereinigten Substanz ergab die Werthe:

$C_6H_9O_8N$. Ber. C 38.08, H 4.81, N 7.36.
Gef. » 37.60, » 4.71, » 7.32.

Die Lösung des Oxims reagirt neutral, nimmt in der Wärme 1 Mol. Kalilauge auf, ohne alkalisch zu werden, liefert indessen weder hiermit noch mit Natrium, Baryum, Calcium, Kupfer, Zink oder Cadmium krystallisirende Salze.

Die spezifische Drehung war folgende:

freie Verbindung $(\alpha)_D = +14.40^{\circ}$,

Kaliumsalz $(\alpha)_D = +11.73^{\circ}$.

Ausgeführt wurden diese, sowie die noch folgenden Bestimmungen im 2.2-Decimeterrohr des Wild'schen Halbschattenapparates.

Die

Semicarbazidverbindung

fängt schon an, sich während des Kochens des Reaktionsgemisches auszuschleiden und fällt beim Abkühlen desselben fast quantitativ aus. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, stellt der Körper reine, weisse, seidenartig glänzende, bis $\frac{1}{2}$ cm lange Nadeln dar. Ausbeute 91 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Schmelzpunkt der gereinigten Substanz 188° unter Zersetzung. Sie löste sich in Alkohol und Aether wenig. Löslichkeit in Wasser von Zimmertemperatur = 0.57 pCt. Die Analyse ergab die Werthe:

$C_7O_8H_{11}N_3$. Ber. C 36.00, H 5.1, N 18.46.
Gef. » 36.00, » 4.7, » 18.00.

Die Lösung des Semicarbazons reagirt neutral. Ein Molekül desselben vereinigt sich mit 1 Mol. Kali zu einem neutralen Salze, das jedoch ebenso wie das des Natrium, Baryum, Calcium, Kupfer, Zink oder Cadmium nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Die spezifische Drehung des Kaliumsalzes war

$(\alpha)_D = -20.83^{\circ}$.

Die

Benzylphenylhydrazinverbindung

krystallisirt beim Abkühlen des Reaktionsgemisches, nachdem dasselbe vorher 10 Minuten lang auf 80° erwärmt worden war, noch besser aber, wenn das Gemisch, sobald sich beim Abkühlen die ersten Krystalle bilden — unter lebhaftem Reiben mit einem Glas-

stabe an den Gefässwandungen — mit der 10 — 20-fachen Menge kalten Wassers portionsweise versetzt wird. Aus heissem, 90-proc. Alkohol umkrystallisirt, bildet sie bis 1 cm lange, schneeweisse, seidenglänzende Nadeln. Ausbeute 72 pCt. Schmp. 141° unter Zersetzung. Die Substanz löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Löslichkeit in Wasser = 0.1 pCt. Die Analyse ergab die Werthe:

$C_{19}H_{20}O_5N_2$. Ber. C 63.40, H 5.72, N 8.02.

Gef. » 64.00, » 5.61, » 7.86.

Neben anderen krystallisirbaren Salzen liefert die Verbindung ein farbloses, aus büschelförmig gruppirten Nadeln bestehendes, linksdrehendes Kaliumsalz vom Schmp. $176-178^{\circ}$.

Ber. K 9.46. Gef. K 9.50.

Die specifische Drehung des Kaliumsalzes

$(\alpha)_D = -20.29^{\circ}$.

Die

Bromphenylhydrazinverbindung

scheidet sich, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, in Drusen ab, bestehend aus farblosen, derben, langgestreckten, quadratischen Tafeln, welche das Licht ausserordentlich stark brechen und bei 142° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 68 pCt. In kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol. Die Verbrennung ergab die Werthe:

$C_{12}H_{13}O_5BrN_2$. Ber. C 42.04, H 4.13, N 8.06.

Gef. » 41.70, » 3.76, » 8.11.

Auch die Bromphenylhydrazin-Verbindung giebt gut krystallisirende Salze. Das Kaliumsalz bildet, aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt, schöne, farblose Nadeln, wenig löslich in Wasser und Alkohol, noch weniger in Aether, rechtsdrehend.

Ber. K 9.72. Gef. K 9.61.

Die

Phenylhydrazinverbindung

bildet, aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt, schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 160° . Sie ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol oder Aether, besser löslich in einem Gemisch aus gleichen Theilen Alkohol und Wasser. Die Analyse ergab die Werthe:

$C_{12}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 54.4, H 5.02, N 10.71.

Gef. » 54.1, » 5.26, » 10.51.

Eine ausführliche Mittheilung erscheint demnächst in der Zeitschrift für physiologische Chemie.