

## IV. Glykocoll unter Zusatz von Kaliumsulfat 25 Stunden elektrolysiert:

a) Ohne Zusatz von Natronlauge destilliert: 0.2138 g Sbst.: 40.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>. Gef. 66.33 pCt. Cl. b) Nach Zusatz von Natronlauge destilliert: 0.2068 g Sbst.: 38.35 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>. Gef. 65.75 pCt. Cl.

Das bei der directen Destillation erhaltene Salz ist reiner Salmiak, das aus der alkalisirten Lösung erhaltene Salz, dessen Menge etwas mehr als ein Drittel des vorher gewonnenen betrug, enthielt 3.78 pCt. Aethylendiaminsalz.

Die sauren Destillate wurden auf Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure geprüft. Die Reaction auf Oxalsäure fiel ganz negativ aus. Die mit Chlorcalcium versetzte Lösung gab weder direct, noch auf Zusatz von Ammoniak oder Natriumacetat einen Niederschlag. Auch Essigsäure konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Als die saure Lösung mit Silberoxyd gekocht und das Filtrat vom Silberoxyd noch so lange erhitzt wurde, als es Metall abschied, lieferte die Lösung beim Abdampfen nur einen minimalen Rückstand weisser Krystalle. Auch als die Lösung zur Zerstörung der Ameisensäure einige Zeit mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gekocht und dann destilliert wurde, konnte mit dem mit wenig Natronlauge alkalisirten und abgedampften Destillat weder eine deutliche Kakodylreaction, noch Essigestergeruch erhalten werden.

Das erwähnte Verhalten der Lösung gegen Silberoxyd deutet bereits auf Ameisensäure. Der weitere Nachweis derselben wurde mit Hilfe von Quecksilberchlorid erbracht. Wurde eine Probe der Lösung mit Sublimatlösung, event. unter Zusatz von Natriumacetat, einige Zeit gekocht, so schied sich ein weisser Niederschlag ab, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und mit Ammoniak übergossen wurde. Er färbte sich dabei intensiv schwarz, bestand also aus Calomel bezw. Quecksilberoxydulacetat. Die Reduction von Quecksilber-Oxyd- zu -Oxydul-Salzen ist bekanntlich eine für Ameisensäure charakteristische Reaction.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

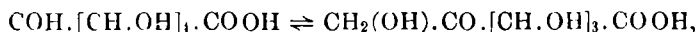
### 281. An. Medwedew: Ueber ein Derivat der Glucuronsäure und des *p*-Nitrophenylhydrazins.

(Eingegangen am 7. April 1905.)

Bei der Ermittlung von Methoden zur Abscheidung und Bestimmung des physiologisch wichtigen Acetons und der Acetessigsäure hatte ich Gelegenheit, mich davon zu überzeugen, dass unter gewissen Bedingungen wässrige Lösungen dieser Substanzen ungemein leicht

mit *p*-Nitrophenylhydrazin reagieren. So kann z. B. Aceton<sup>1)</sup> sogar aus Harn quantitativ in Form des schwer löslichen Hydrazons abgeschieden werden; ebenso leicht reagieren und können in Form von Hydrazonen selbst aus verdünnten Lösungen einige Ketonensäuren abgeschieden werden: Acetessigsäure, Pyroweinsäure und Lävulinsäure. Andererseits hatte ich schon lange die Beobachtung gemacht, dass reine Glucuronsäure (aus Euxanthbinsäure dargestellt), sowie aus gepaarten Glucuronsäuren des Menschenharns gewonnene Glucuronsäure die Seliwanoff'sche Reaction geben<sup>2)</sup>. Bei Anwendung dieser Reaction in der an Empfindlichkeit und Genauigkeit verschärften Form, welche von H. Rosin<sup>3)</sup> vorgeschlagen wurde, erhält man vollständig deutliche Resultate in Lösungen, welche mehr als 1.25 pCt. polarimetrisch bestimmter Glucuronsäure enthalten.

In Anbetracht der positiven Resultate dieser Reaction, deren Bedeutung durch die ausführlichen Untersuchungen C. Neuberg's<sup>4)</sup> klargelegt ist, kann man annehmen, dass in den Lösungen der Glucuronsäure folgende Gleichgewichtsverhältnisse statthaben:



zwischen der Glucuronsäure als solcher, deren Aldehyd-Formel nach den bekannten Untersuchungen von E. Fischer<sup>5)</sup> allgemein anerkannt ist, und einer isomeren Ketonform aus der Gruppe der theoretisch möglichen sechsgliedrigen Ketonensäuren, als deren einziger Vertreter vorläufig die *d*-Oxygluconsäure zu rechnen ist, welche von Boutroux<sup>6)</sup> und Bertrand<sup>7)</sup> bei der biologischen Oxydation von *d*-Oxygluconsäure, sowie von Ruff<sup>8)</sup> bei der Oxydation derselben durch Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Ferriacetat erhalten wurde.

Diese Erwägung veranlasste mich, das Verhalten der Lösungen von Glucuronsäure zum *p*-Nitrophenylhydrazin zu studiren,

1) Ueber Acetonabscheidung mittels *p*-Nitrophenylhydrazins s. Eug. Bamberger u. H. Sternitzki, diese Berichte 26, 1306 [1893]; Eug. Bamberger, diese Berichte 32, 1806 [1899]; W. Alberda van Ekenstein u. J. J. Blanksma, Recueil des trav. chim. Pays-Bas, 22, 434 [1903].

2) Th. Seliwanoff, diese Berichte 20, 181 [1887].

3) H. Rosin, Zeitschr. für physiolog. Chem. 33, 554 [1903].

4) C. Neuberg, Zeitschr. für physiolog. Chem. 31, 564 [1900] und 36, 228 [1902].

5) Emil Fischer u. Oscar Piloty, diese Berichte 24, 521 [1891].

6) L. Boutroux, C. r. de l'Acad. des sciences 102, 924; 111, 185; 127, 1224; Ann. de l'Inst. Pasteur 2, 309 [1888]; Ann. de chim. et de phys. (6) 21, 565 [1890].

7) G. Bertrand, Bull. Soc. chim. de Paris (3) 19, 947 [1898]; Ann. de chim. et de phys. (8) 3, 279 [1904].

8) Otto Ruff, diese Berichte 32, 2263 [1899].

wobei ich auf ein analoges Verhalten mit den oben erwähnten Substanzen hoffte. Thatsächlich ergab sich, dass wässrige Lösungen der Glucuronsäure in der Kälte sehr leicht mit *p*-Nitrophenylhydrazin reagieren, wobei sich allerdings die Reaction viel complicirter erwies, als ich angenommen hatte. Wie aus den beifolgenden analytischen Resultaten ersichtlich, habe ich eine Verbindung vom Typus Hydrazon-Hydrazid oder Osazon erhalten, und — was am meisten auffällt — in dieser Verbindung war das Nitrophenylhydrazin reducirt. Ungeachtet der einleuchtenden Complicirtheit der Reaction gelingt es doch unter bestimmten Bedingungen, ein vollständig gleichartiges und homogenes Product zu erhalten; die Bedingungen sind dieselben, unter denen Aceton, Acetessigsäure und Lävulinsäure Hydrazone von normaler Zusammensetzung geben. Bei der Darstellung der Glucuronsäure aus Euxanthinsäure folgte ich im allgemeinen der von C. Neuberg<sup>1)</sup> angegebenen Vorschrift. Lösungen der Glucuronsäure von polarimetrisch bestimmter Concentration zwischen 1.5—2.5 pCt. wurden mit Natriumacetat annähernd gesättigt und sodann mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht; giebt man zu einer solchen specifisch schweren Mischung eine schwache Lösung von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin, so erhält man, bei vorsichtigem Arbeiten, zwei deutlich getrennte Schichten, an deren Grenzfläche eine sich allmählich verstärkende Trübung bemerkbar wird, welche sofort krystallinisches Gefüge annimmt; durch vorsichtiges Hin- und Her-Bewegen des Gefäßes befördert man das Mischen der Schichten, schichtet darauf eine neue Portion von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin u. s. w. Dank dem eigenartigen Charakter des Niederschlages, verwandelt sich allmählich die ganze Flüssigkeit in einen Krystallbrei. Nach Absaugen des Niederschlags wird das Filtrat mit Soda neutralisirt und mit demselben die ursprüngliche Procedur wiederholt. Der mit kaltem Wasser ausgewaschene krystallinische Niederschlag besteht aus orangefarbenen langen Nadeln und Fäden und schmilzt bei 122—123°. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem 20-proc. Alkohol erhält man schöne, gleichartige, flache Prismen vom Schmp. 125° (unter Zersetzung). Die Gleichartigkeit der Krystalle ist, dank der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. Melikoff, auch durch Untersuchung im polarisirten Licht bestätigt worden; hierbei ergab sich, dass die Krystalle, aller Wahrscheinlichkeit nach, zum monoklinen System gehören und einen Auslöschungswinkel von ungefähr 45—46° aufweisen.

Dr. Sawadsky hat, auf meinen Vorschlag, das hier beschriebene Verfahren zum Nachweis der aus gepaarten Verbindungen des Menschenharns gewonnenen Glucuronsäure angewandt, wobei die von ihm er-

<sup>1)</sup> C. Neuberg, diese Berichte 33, 3315 [1900].

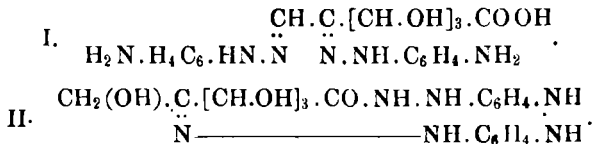
haltenen Krystalle sich als identisch mit den oben beschriebenen erwiesen.

Die Analysen der bei 105° getrockneten Substanz ergaben auf die Zusammensetzung  $C_{18}H_{22}N_6O_5$  stimmende Werthe.

1. 0.1452 g Sbst.: 0.2851 g  $CO_2$ , 0.0733 g  $H_2O$ . — 0.1304 g Sbst.: 22.7 ccm N (18°, 768 mm). — 2. 0.1038 g Sbst.: 0.2039 g  $CO_2$ , 0.0522 g  $H_2O$ . — 0.1512 g Sbst.: 27.8 ccm N (18.6°, 755.9 mm).

$C_{18}H_{22}N_6O_5$ . Ber. C 53.73, H 5.47, N 20.89.  
Gef. » 53.54, 53.57, » 5.61, 5.58, » 21.21, 21.09.

Für diese Zusammensetzung können folgende Constitutionsformeln in Betracht kommen:



Die erste, einem Osazon entsprechende Formel veranschaulicht die Voraussetzung, dass beide Nitrogruppen zu  $NH_2$ -Gruppen reducirt wurden; die zweite — eines Hydrazon-Hydrazids — setzt die Reducirung der Nitrogruppen zu  $NH_2$ , resp.  $NH.OH$  mit darauf folgender Ringschliessung voraus.

Die Substanz löst sich verhältnissmässig leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, desgleichen in Säuren und Alkalien; Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden von derselben schon in der Kälte reducirt. Sie zeigt ferner folgende Reaction, welche wohl kaum anders als durch die Gegenwart der  $.NH_2$ - oder  $:NH$ -Gruppe erklärt werden kann. Einige Milligramm der Substanz werden in möglichst geringer Menge Alkohol gelöst und mit ein wenig Eisenchlorid gelinde erwärmt; schüttelt man nach dem Erkalten mit Chloroform, so nimmt dasselbe eine intensive blutrothe Färbung an, während die wässrig-alkoholische Schicht eine schwach grüne Färbung aufweist. Die Hydrazone mit intacten Nitrogruppen, wie das Aceton-Hydrazon oder Lävulinsäure-Hydrazon, weisen diese Reaction nicht an. Auf Grund dieser Reaction lässt sich aber weder der einen noch der anderen von den angeführten Formeln der Vorzug geben.

Die Lösung der Fragen nach dem Mechanismus, welcher die Reducirung des Nitrophenylhydrazins bedingt, ob hier eine Oxydation der Glucuronsäure statthat, oder ob wir es — was ebenso zulässig ist — mit einer Selbstreduction des Hydrazins zu thun haben, ferner, ob die Reducirung vor oder nach der Bildung des Glucuronsäure-Derivates stattfindet, soll mich in allernächster Zeit beschäftigen. Als erste

Aufgabe stelle ich mir bei diesen Untersuchungen die Erforschung der Wechselwirkung zwischen der Glucuronsäure und vorher reducirtem Nitrophenylhydrazin, d. h. — *p*-Aminophenylhydrazin —, welche Verbindung, soviel mir bekannt, noch nicht beschrieben ist.

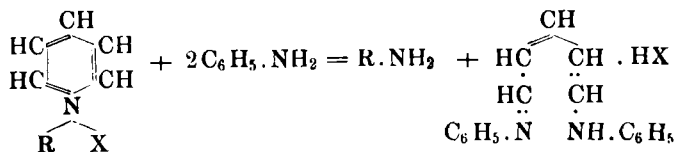
Odessa, Universitätslaboratorium, März 1905.

282. W. Dieckmann: Notiz über  $\alpha$ -Chlor-glutaconaldehyd.  
[2-Chlor-pentadiën-(1 3)-ol-(1)-al-(5)].

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

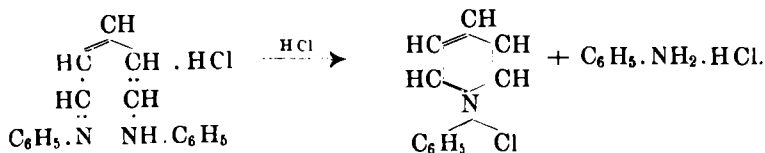
(Eingegangen am 6. April 1905.)

Th. Zincke<sup>1)</sup> und W. Koenig<sup>2)</sup> haben in ihren interessanten Arbeiten den von ihnen unabhängig von einander durch Aufspaltung des Pyridins — durch Einwirkung von Anilin auf Dinitrophenylpyridiniumchlorid (Zincke) resp. Bromcyan und Pyridin (Koenig) — erhaltenen Farbkörper als Chlorhydrat resp. Bromhydrat des Glutaconaldehyddianilids charakterisirt und seine Bildung durch die Reaktionsformel:



interpretirt<sup>3)</sup>, in der X Halogen, R Cyan oder Dinitrophenyl bedeutet.

Diese Auffassung stützt sich unter anderem auf die glatte Ueberführbarkeit des Dianilids in Phenylpyridiniumchlorid unter Abspaltung von Anilin und Ringschliessung bei der Einwirkung von Salzsäure:



<sup>1)</sup> Th. Zincke, Ann. d. Chem. 330, 361; 333, 296; 338, 107.

<sup>2)</sup> W. Koenig, Journ. für prakt. Chem. [2] 69, 105; 70, 19.

<sup>3)</sup> Von der Formulirung als Abkömmling der ringförmig geschlossenen Form des Glutaconaldehyds sei hier abgesehen.