

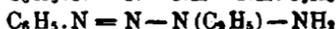
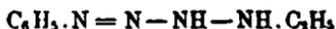
## 539. Emil Fischer: Zur Geschichte der Diazohydrazide.

(Eingegangen am 18. November 1910.)

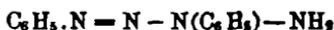
Im Anschluß an die im vorletzten Heft dieser Berichte (48, 2904 [1910]) enthaltene Abhandlung der HHrn. O. Dimroth und G. de Montmollin »Zur Kenntnis der Diazohydrazide« halte ich es für angezeigt, darauf aufmerksam zu machen, daß der erste Vertreter dieser Klasse in völlige Vergessenheit geraten zu sein scheint. Es ist das Diazobenzol-äthylhydrazid<sup>1)</sup>, welches ich 1879, also 14 Jahre vor der Entdeckung des sog. Hippurylphenylbutylens (Diazobenzol-hippurylhydrazide) durch Th. Curtius<sup>2)</sup> beschrieben habe.

Die Verbindung entsteht außerordentlich leicht aus Benzoldiazoniumchlorid und Äthylhydrazin in wäßriger Lösung und gleicht dem schon vorher von Baeyer und Jäger<sup>3)</sup> unter denselben Bedingungen mit Äthylamin erhaltenen Diazobenzol-äthylamid. Allerdings war es nicht möglich, die ölige und ziemlich zersetzliche Substanz in genügender Reinheit für die Analyse darzustellen. Aber ich habe sie durch mehrere Reaktionen unzweideutig als eine Verbindung von Diazobenzol mit der Hydrazinbase kennzeichnen können. Sie wird beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Stickstoff, Phenol und Äthylhydrazin gespalten. Beim Behandeln mit überschüssigem Brom liefert sie Diazobenzolperbromid, und durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung wird sie in Phenylhydrazin und Äthylhydrazin gespalten. Ich habe deshalb kein Bedenken getragen, ihr die Formel  $C_6H_5.N:N.H_2.N_2.C_2H_5$  zu geben.

Wie man sieht, ist darin die Frage offen gelassen, ob die Diazogruppe mit dem  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stickstoffatom des Äthylhydrazins verkuppelt ist, so daß die Wahl zwischen den beiden Formeln:



unentschieden blieb. Diese Vorsicht war durchaus gerechtfertigt, denn A. Wohl hat für das von ihm später entdeckte analoge Diazobenzol-phenylhydrazid<sup>4)</sup> die a priori unwahrscheinlichere Formel:



als richtig erkannt.

Jedenfalls bilden das Diazobenzol-äthylhydrazid, für das ich ursprünglich den noch etwas kürzeren Namen Diazobenzol-äthylazid wählte, und die schon vorher von mir durch Oxydation der sekundären Hydrazine erhaltenen Tetrazone die ältesten Beispiele für die Existenzfähigkeit einer aus 4 Atomen bestehenden Stickstoffkette.

Das erstere ist leider nicht in die Sammelwerke aufgenommen worden. Es wird meines Wissens nur in dem vortrefflichen Lehrbuch von V. Meyer-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 199, 306 [1879].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1263 [1893].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 8, 148 [1875].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 1587 [1893]; 33, 2741 [1900].

Jacobson an richtiger Stelle (Band II, Teil I, S. 349) erwähnt. Meine Erwartung, daß es dadurch der Vergessenheit entrissen werden würde, hat sich aber nicht erfüllt, und darum habe ich es jetzt für nötig gehalten, auf seine Existenz hinzuweisen.

**540. C. Neuberg: Über die Pankreas-Pentose.  
Bemerkung zur gleichbetitelten Mitteilung von P. A. Levene  
und W. A. Jacobs<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 28. November 1910.)

Ohne im einzelnen auf die Angaben von Levene und Jacobs einzugehen, verweise ich bezüglich alles Sachlichen auf meine frühere Mitteilung und betone, daß meine Daten<sup>2)</sup> sich auf die Gesamtpentose des Pankreas beziehen. Die dürftigen Versuche der beiden Autoren sind in keiner Weise geeignet, zu entscheiden, ob im Pankreas verschiedene Nucleinsäuren und verschiedene Pentosen vorkommen. Die Analysen zweier Experten auf diesem Gebiete, H. Steudel<sup>3)</sup> und J. Bang<sup>4)</sup>, weichen weit von den Zahlen ab, die Levene<sup>5)</sup> für seine Pankreas-Nucleinsäure erhalten hat.

Im übrigen haben Levene und Jacobs trotz gegenteiliger Versicherung eine andere Versuchsanordnung als ich eingeschlagen, indem sie u. a. Salzsäure statt Bromwasserstoff benutzten. Zur Anwendung der letzteren war ich seinerzeit gerade wegen der Mißerfolge mit Salzsäure gelangt! Daß sie unter ganz anderen Bedingungen gearbeitet haben, zeigt auch der Umstand, daß sie aus dem Hydrolysegemisch keinen Zucker mit Alkohol zu extrahieren vermochten. Offenbar war auch ihr Pankreas beträchtlich autolytisiert.

Die scheinbar so genau von Levene beschriebenen Pentoside aus Pankreas-Nucleinsäure, die Muttersubstanzen des Leveneschen Fünfkohlensstoffzuckers, haben Steudel und Brigl<sup>6)</sup> trotz vieler, darauf verwandter Mühe überhaupt nicht erhalten können. Nach J. Bang<sup>7)</sup> dreht der Zucker des Pankreas rechts, wie ich früher fand; derselbe Autor konnte auch CdBr<sub>2</sub>-Doppelsalz und Brucinsalz einer wie Xylonsäure sich verhaltenden Penton-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 48, 3147 [1910].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 42, 2806 [1909]. Die schon früher angekündigte erneute Untersuchung meiner Pentonsäure aus Pankreas, speziell ihr Vergleich mit synthetischer  $\alpha$ -Ribonsäure, ist im Gange und wird mitgeteilt werden, sobald das nicht ganz leicht zugängliche synthetische Produkt erhalten ist.

<sup>3)</sup> Ztschr. für physiol. Chem. 68, 40 [1910].

<sup>4)</sup> Biochem. Ztschr. 26, 306 [1910].

<sup>5)</sup> Biochem. Ztschr. 10, 224 [1908].

<sup>6)</sup> Ztschr. für physiol. Chem. 68, 46 [1910].

<sup>7)</sup> Ztschr. für physiol. Chem. 26, 133 [1899].