

in Äther, Methyl- und Äthylalkohol. Mit Pikrinsäure bildet er ein Pikrat von rotbrauner Farbe. Aus Alkohol umkrystallisiert rotbraune Nadeln mit starkem Oberflächenglanz. Schmp. 121—122°.

0.1340 g Sbst.: 17.0 ccm N (19°, 711 mm).

$C_{16}H_{18}O_9N_4$ . Ber. N 13.66. Gef. N 13.70.

Methylester der isomeren Phonopyrrol-carbonsäure. Die Gewinnung dieses Esters deckt sich mit der soeben beschriebenen vollkommen, er zeigt jedoch nicht die Krystallisationsfähigkeit des aus der Phonopyrrol-carbonsäure erhaltenen und wurde daher als Pikrat abgeschieden. Dieses krystallisiert aus Alkohol in feinen, gelben, zentrisch gruppierten Nadeln, die bei 107—108° schmelzen.

0.1185 g Sbst. (im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet): 15.0 ccm N (20°, 720 mm).

$C_{16}H_{18}O_9N_4$ . Ber. N 13.66. Gef. N 13.76.

Den freien Ester der isomeren Phonopyrrolcarbonsäure erhält man durch Zerlegen des Pikrates in krystallisiertem Zustande. Aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, schmilzt er bei 47—48°.

#### 429. Ad. Jolles: Bemerkung zur Darstellung der *p*-Bromphenylhydrazin-Verbindung der Glucuronsäure nach Neuberg.

(Eingegangen am 8. November 1912.)

G. Goldschmiedt und E. Zerner<sup>1)</sup> berichten in einer Abhandlung über die Einwirkung von *p*-Bromphenylhydrazin auf Glucuron<sup>2)</sup>, daß sie bei der Nachprüfung der Neubergschen Reaktion<sup>3)</sup> auf Schwierigkeiten gestoßen sind, indem sie nicht die charakteristischen hellgelben Nadeln, sondern vorwiegend in absolutem Alkohol leicht lösliche dunkelbraune Schmierer erhalten konnten, die nur minimale Spuren eines hellgelben krystallinischen Niederschlages zurückließen. Diese Beobachtung kann ich auf Grund meiner Erfahrungen, die ich gelegentlich meiner Versuche zur Darstellung der Glucuronsäure durch Oxydation von Glucose mit Wasserstoffsperoxyd<sup>3)</sup> gewonnen habe, bestätigen, da auch ich bei der Nachprüfung der Neubergschen Vorschrift anfangs mit denselben Schwierigkeiten zu kämpfen hatte.

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien, math-naturw. Klasse. 121, Abt. II, Juli 1912.

<sup>2)</sup> B. 32, 2395 [1899].

<sup>3)</sup> M. 32, 623 [1911].

Durch eingehende Forschung nach den Ursachen dieser Erscheinung konnte ich feststellen, daß eine geringe Verunreinigung des *p*-Bromphenylhydrazins leicht das Ausbleiben der gelben Nadeln verursachen kann. Es gelang mir die Reaktion von Neuberg ohne weiteres zu reproduzieren, indem ich das käufliche Kahlbaumsche salzsaure *p*-Bromphenylhydrazin zweimal unkrystallisierte und die schneeweiße Substanz sofort oder nach dem Aufbewahren im Vakuum für die Ausführung der Reaktion verwendete.

Meine Versuchsbedingungen waren folgende:

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

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

Goldschmiedt und Zerner haben die Reaktion nach Neuberg nicht reproduzieren können und daher versucht, dieselbe Reaktion mit glucuronsauren Salzen durchzuführen. Sie haben hierbei *p*-bromphenyl-osazon-glucuronsaure Salze erhalten.

Ob durch geänderte Versuchsverhältnisse nicht Bedingungen entstanden sind, welche zu ganz anderen Substanzen führen mußten, als wie bei der Neubergschen Reaktion, entzieht sich meiner Beurteilung.

#### 430. A. Werner und Mc. Cutcheon: Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. VI.

(Eingegangen am 30. Oktober 1912.)

Die bis jetzt in aktiven Formen erhaltenen Verbindungsreihen mit komplexen Radikalen:  $[\text{en}_2\text{CoX}_2]\text{X}$ , enthalten zwei einwertige Säurereste in direkter Bindung mit dem Kobaltatom, so z. B.  $(\text{Cl}_2\text{Coen}_2)\text{X}$  und  $[(\text{O}_2\text{N})_2\text{Coen}_2]\text{X}$ . Es erschien deshalb wichtig, festzustellen, ob die beim Ersatz der beiden X durch einen zweiwertigen Säurerest, z. B. den Oxalsäurerest oder den Koblersäurerest, entstehenden Verbindungsreihen in Spiegelbildisomeren bestehen. Die beiden untersuchten Verbindungsreihen entsprechen folgenden Strukturformeln:

