

N-Bestimmung des exsiccatorrocknen Salzes:

0.1682 g Sbst.: 15.0 ccm N (725 mm, 19°). Beim Erhitzen auf 120° konnte keine Gewichtsabnahme konstatiert werden; folglich ist das Salz wasserfrei.

$\text{CoC}_6\text{H}_{26}\text{N}_6\text{H}_{92}\text{Cl}_7$. Ber. N 9.46. Gef. N 9.72.

Chloroauriat, $[(\text{NH}_3)_2 \text{Co pn}_2] \text{Cl}_3 \cdot \text{AuCl}_3$.

Zu einer warmen, wäßrigen Lösung des Chlorids gibt man die berechnete Menge Goldchloridlösung und läßt auf dem Wasserbade erkalten. Nach kurzer Zeit hat sich das Chloroauriat in kleinen Nadelchen abgeschieden, die eine hellgoldgelbe Farbe besitzen und in Wasser schwer löslich sind. Das mit Alkohol und Äther gewaschene Salz ist wasserfrei und vollkommen analysenrein.

0.1168 g Sbst.: 0.0283 g CoSO_4 . — 0.1168 g Sbst.: 0.0356 g Au. — 0.1155 g Sbst.: 14 ccm N (22°, 724 mm).

$\text{CoC}_6\text{H}_{26}\text{N}_6\text{AuCl}_6$. Ber. Co 9.05, Au 30.26, N 12.93.
(Gef. » 9.22, » 30.50, » 12.99.)

Chloroplateat.

In eine heiße, auf 1:20 verdünnte, wäßrige Lösung des Chlorids wird die berechnete Menge Platinchlorwasserstoffsäure eingetragen. Das Dipropylendiamindiamminkobaltchloridplatinchlorid scheidet sich beim Erkalten der Lösung vollständig aus. Die noch in der Flüssigkeit schwebenden Kryställchen lassen sich recht gut als feine Nadeln erkennen. Dieselben sind sehr zerbrechlich, von hellgelber Farbe und in Wasser fast unlöslich.

Zürich, Universitätslaboratorium, Februar 1907.

11. A. Windaus: Einwirkung von Zinkhydroxyd-Ammoniak auf einige Zuckerarten.

[Aus der medizinisch. Abteilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 21. Februar 1907.)

Im Anschluß an die frühere Untersuchung¹⁾ über die »Überführung von Traubenzucker in Methylimidazol« habe ich nunmehr das Verhalten einiger anderer Zuckerarten gegenüber Zinkhydroxyd-Ammoniak geprüft. Die Versuchsanordnung war dabei die folgende: Zinkhydroxyd aus 1 Teil krystallisiertem Zinksulfat wurde mit 2 Teilen 25-prozentigem wäßrigem Ammoniak und 1 Teil Zucker versetzt und die Lösung bei Zimmertemperatur in einer verschlossenen Flasche im zerstreuten Tageslicht stehen gelassen.

¹⁾ A. Windaus und F. Knoop, diese Berichte 38, 1166.

d-Glucose, *d*-Mannose, *d*-Fructose, *d*-Sorbose, *l*-Arabinose, *l*-Xylose.

Die oben genannten Zucker verhielten sich im wesentlichen gleichartig; die Lösungen färbten sich gelb und allmählich braun und begannen nach 3—5 Tagen ein gelbes Pulver abzusetzen, dessen Menge sich langsam vermehrte. Nach zwei Monaten schien die Reaktion beendigt zu sein; da die Lösungen indessen noch ein schwaches Reduktionsvermögen zeigten, blieben sie weitere 4 Monate stehen. Nach dieser Zeit wurde die Menge des abgeschiedenen Zinksalzes bestimmt:

100 g Hexose ¹⁾	lieferten	durchschnittlich	26 g Niederschlag.
100 » Pentose	»	»	21 «

Die Niederschläge wurden dann einzeln nach dem früher beschriebenen Verfahren ²⁾ auf Methylimidazol verarbeitet, das in jedem Fall durch verschiedene Derivate sicher identifiziert wurde. Außer Methylimidazol waren keine anderen ätherlöslichen Basen im Zinkniederschlag vorhanden.

Von Di- und Trisacchariden wurden die folgenden geprüft:

Maltose: Die Lösung färbte sich alsbald tiefbraun; die Ausscheidung eines Niederschlages begann erst nach sechzehn Tagen. 100 g Maltose lieferten nach 6 Monaten 4.8 g Niederschlag. In einem andern Versuch lieferten 100 g Maltose nach 18 Monaten 7.9 g Niederschlag ³⁾. Die Ausbeute an α -Methylimidazol ist hier also wesentlich geringer als bei Glucose.

Milchzucker. Die Lösung färbte sich rasch tiefbraun; eine Ausscheidung begann erst nach 35 Tagen und blieb sehr gering: 100 g Milchzucker lieferten nach 6 Monaten 0.8 g Niederschlag. In einem weiteren Versuch lieferten 100 g Milchzucker nach 18 Monaten 1.4 g Niederschlag ³⁾.

Merkwürdig ist die große Differenz zwischen Maltose und Milchzucker. Die Ausbeute an Methylimidazol beträgt hier nur etwa $\frac{1}{3}$ derjenigen aus Maltose und $\frac{1}{20}$ derjenigen aus Glucose.

Rohrzucker, Raffinose. Die Lösungen färbten sich langsam gelb. Eine Abscheidung fand auch nach zweijährigem Stehen nicht statt. Zucker ohne freie Carbonylgruppe liefern also kein Methylimidazol.

¹⁾ Es wurden meist 25 g Zucker angewandt, von der Sorbose nur 10 g. Der Unterschied in der Ausbeute an Methylimidazol war bei den einzelnen Hexosen nur geringfügig.

²⁾ Diese Berichte **88**, 1168 [1905].

³⁾ In dem Niederschlag war außer Methylimidazol keine ätherlösliche Base vorhanden.

Während in den bisher erwähnten Fällen im Zinkniederschlag niemals eine andere ätherlösliche Base außer Methylimidazol vorhanden war, entstehen aus der Rhamnose eine Reihe verschiedener Imidazole.

Rhamnose. Die Lösung färbte sich hellbraun und begann nach 4 Tagen, ein hellgelbes Pulver abzusetzen. Die Menge aus 150 g Rhamnose betrug nach 6 Monaten 49 g. Der Niederschlag war nicht einheitlich. Auf Grund des kürzlich beschriebenen Trennungsverfahrens¹⁾, das auf der fraktionierten Krystallisation der Oxalate und Pikrate beruht, gelang es bisher, aus dem Niederschlag 12.8 g α -Methylimidazol und 2.9 g α, μ -Dimethylimidazol zu isolieren. Hieraus ergibt sich das interessante Resultat, daß unter den Zersetzungsprodukten der Rhamnose, außer Methylglyoxal und Formylaldehyd, auch Acetaldehyd auftritt. Über diese Versuche soll noch ausführlich berichtet werden.

Bei der Galaktose gelang es, ein merkwürdiges Zwischenprodukt zu isolieren.

d-Galaktose. Die Lösung von Galaktose in Zinkhydroxyd-Ammoniak erstarrte nach vier Tagen zu einem Krystallbrei feiner, weißer Nadeln. Letztere wurden abfiltriert und mit möglichst wenig 10-prozentigem Ammoniak ausgewaschen. Sie können durch Lösen in Ammoniak und vorsichtigen Zusatz von Alkohol ohne Zersetzung umkrystallisiert werden. Die Krystalle enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Zink. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen sintern sie bei 70° und schmelzen bei etwa 77° unter Zersetzung. Zur Analyse wurde die Substanz über Natronkalk in einer Ammoniakatmosphäre bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

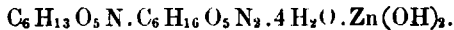
0.2076 g Sbst.: 0.1986 g CO₂, 0.1426 g H₂O. — 0.2218 g Sbst.: 0.2120 g CO₂, 0.1542 g H₂O. — 0.2051 g Sbst.: 0.1958 g CO₂, 0.1290 g H₂O. — 0.2090 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 740 mm). — 0.2114 g Sbst.: 14.0 ccm N (15°, 745 mm). — 0.4365 g Sbst.: 0.0625 g ZnO. — 0.3430 g Sbst.: 0.0490 g ZnO. — 0.2051 g Sbst.: 0.0303 g ZnO. — 0.3610 g Sbst.: 0.0546 g ZnO.

C ₁₂ H ₃₉ O ₁₆ N ₃ Zn.	Ber. C 26.33,	H 7.19,	N 7.70, Zn 11.96.
C ₁₂ H ₄₁ O ₁₇ N ₃ Zn.	» » 25.50,	» 7.31,	» 7.46, » 11.57.
Gef. »	26.09, 26.07,	» 7.68, 7.78,	» 7.42, » 11.54, 11.48.
	» 26.04,	» 7.04,	» 7.60, » 11.87, 12.15.

Beim Übergießen mit Wasser scheidet die Verbindung Zinkhydroxyd ab, und die wäßrige Lösung enthält freies Ammoniak. Sie reduziert Fehlingsche Lösung; beim Kochen mit Salpetersäure liefert sie Schleimsäure, mit essigsauerm Phenylhydrazin entsteht Galaktosazon. Die neue Verbindung steht also augenscheinlich der Galaktose

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3886 [1906].

noch sehr nahe; in ihrem Verhalten erinnert sie auffallend an die Galaktosimine von Löbry de Bruyn und van Leent¹⁾ und tatsächlich geben letztere, wie ich mich überzeugt habe, mit Zinkhydroxyd in Ammoniak schwer lösliche komplexe Zinkverbindungen. Vielleicht läßt sich demgemäß die Formel $C_{12}H_{39}O_{16}N_3Zn$ der hier beschriebenen Verbindung auflösen in



Schließlich habe ich geprüft, ob sich das »Galaktosiminzink« in Methylimidazolzink überführen lasse. Das gelingt ohne Schwierigkeiten. 10 g der Substanz wurden mit 100 cem 10-prozentigen Ammoniaks in einer Druckflasche zwei Stunden auf 100° erwärmt. Es schied sich ein tiefbraun gefärbtes Zinksalz ab, das bei der Verarbeitung 0.62 g Methylimidazol lieferte. In der Kälte findet dagegen die Umwandlung des Komplexsalzes in Methylimidazolzink nur außerordentlich langsam statt. 24 g Galaktose, in der üblichen Weise mit Zinkhydroxyd-Ammoniak behandelt, ergaben nach 45 Tagen neben 5.8 g »Galaktosiminzink« nur 0.67 g Methylimidazolzink.

Schließlich sei erwähnt, daß in einigen Fällen die freiwillige Abscheidung des Galaktosiminzinks unterblieb und die Ausfällung erst nach vorsichtigem Zusatz von Alkohol oder nach Eintragen eines Impfkristalls erfolgte.

Inosit. Inosit liefert, wie zu erwarten war, kein Methylimidazolzink; dagegen bildet sich nach mehrstündigem Stehen ein in Ammoniak sehr schwer lösliches komplexes Zinksalz, das in feinen Nadeln kristallisiert und Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Zink enthält. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Ammoniak, Zinkhydroxyd und Inosit. Zur Analyse wurde das Salz in einer Ammoniakatmosphäre zu konstantem Gewicht getrocknet.

0.2030 g Sbst.: 0.1394 g CO_2 , 0.0932 g H_2O . — 0.2050 g Sbst.: 9.8 cem N (17°, 739 mm). — 0.2128g Sbst.: 0.0898 g ZnO.

$C_{12}H_{37}O_{18}N_3Zn_4$ (?). Ber. C 18.63, H 4.82, N 5.45, Zn 33.84.
Gef. » 18.73, » 5.13, » 5.47, » 33.91.

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 140.