

reitetes Papier gab mit dem *p*-Nitroanilinreagens auch nicht einmal Spuren einer Färbung.

Ein recht instruktives Vorlesungsexperiment zum Nachweis von Lignocellulosen läßt sich in der Weise ausführen, daß man eine gewisse Menge der heißen Lösung gegen einen langen Streifen holzhaltigen Papiers, etwa eines solchen, wie es die Zeitungen verwenden, spritzt.

Zum Schluß möchte ich für die Herstellung des neuen Reagens empfehlen, 2 g *p*-Nitro-anilin in 100 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.06 zu lösen; wendet man diese Lösung heiß an, so erhält man beim Vorhandensein von Lignocellulosen sofort eine blutrote Färbung.

Universität von Nord-Carolina, U. S. A., 21. Februar 1907.

## 256. Katsuji Inouye: Über die Einwirkung von Zinkoxyd-Ammoniak auf *d*-Galaktose und *l*-Arabinose.

[Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität zu Kyoto.]

(Eingegangen am 15. April 1907.)

Fr. Knoop und Ad. Windaus<sup>1)</sup> erhielten durch Einwirkung von Zinkoxydammoniak auf Traubenzucker im Sonnenlicht bei Zimmertemperatur einen Körper, der bei näherer Untersuchung als Methylimidazol erkannt wurde. Die Entstehung dieser Base versuchten sie in der Weise zu erklären, daß der Traubenzucker zunächst in Glycerinaldehyd zerfällt und dann Methylglyoxal erzeugt, das sich mit Formaldehyd und Ammoniak zu Methylimidazol kondensiert. Diese Erklärung gewinnt um so mehr an Wahrscheinlichkeit, als Windaus<sup>2)</sup> festgestellt hat, daß beim Zusatz von Acetaldehyd zu einer Lösung von Traubenzucker in Zinkoxydammoniak Dimethylimidazol entsteht.

Wie weit aber die Einwirkung von Zinkoxydammoniak auf Zuckerarten zur Entstehung von Methylimidazol führt, ob überhaupt diejenigen Zuckerarten, welchen eine ganz andere Konfiguration zukommt als dem Traubenzucker, unter den erwähnten Bedingungen die Bildung von Methylimidazol veranlassen, ist noch nicht ermittelt<sup>3)</sup>. Zur Auf-

<sup>1)</sup> Fr. Knoop und Ad. Windaus, diese Berichte **38**, 1166 [1905]. Hofmeisters Beiträge zur Physiol. u. Pathol. **6**, 392.

<sup>2)</sup> Ad. Windaus, diese Berichte **39**, 3886 [1906].

<sup>3)</sup> Eine diesen Punkt behandelnde Abhandlung von A. Windaus (diese Berichte **40**, 799 [1907]) konnte dem Verfasser bei Absendung seines Manuskripts noch nicht bekannt sein.

klärung dieser Verhältnisse habe ich *d*-Galaktose und *l*-Arabinose in der gleichen Richtung untersucht.

Aus *d*-Galaktose und Zinkoxydammoniak entstand eine Base in guter Ausbeute, deren Verhalten keinen Zweifel darüber ließ, daß sie mit Methylimidazol identisch war. Die aus *l*-Arabinose unter gleichen Verhältnissen gebildete Base gab ein schön krystallisiertes Pikrat, das bei den Analysen sich als die Pikrinsäureverbindung des Methylimidazols erwies.

### Experimentelles.

#### I. Methylimidazol aus *d*-Galaktose und Zinkoxydammoniak.

150 g *d*-Galaktose wurden in einer nach der Vorschrift von Fr. Knoop und Ad. Windaus bereiteten, ammoniakalischen Zinkoxydlösung aufgenommen und in einer Flasche verschlossen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Lösung nahm allmählich eine dunkelbraune Färbung an und ließ im Verlaufe von 6 Wochen 15 g Zinkverbindung<sup>1)</sup> als braunes Pulver ausfallen. Diese Zinkverbindung wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Aus der eingeengten Flüssigkeit wurde die Base durch Schütteln mit Äther ausgezogen.

Der Versuch wurde mit gleichem Erfolge wiederholt.

1. Freie Base  $C_4H_6N_2$ : Die freie Base stellt eine krystallinische Masse dar, deren Schmelzpunkt bei 55–56° liegt. Die wäßrige Lösung wird durch Salzsäure und Phosphorwolframsäure gefällt.

0.1851 g Sbst.: 0.3991 g  $CO_2$ , 0.1218 g  $H_2O$ . — 0.3055 g Sbst.: 85.5 ccm N (5°, 759.6 mm).

$C_4H_6N_2$ . Ber. C 58.48, H 7.37, N 34.14.

Gef. » 58.26, » 7.36, » 34.21.

2. Pikrolonat  $C_4H_6N_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$ : Das Pikrolonat, durch Vermischen der Komponenten in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet gelb gefärbte Nadeln, die unter Zersetzung bei 287–288.5° schmelzen. Wie aus der Analyse hervorgeht, verbindet sich 1 Mol. Base mit 1 Mol. Pikrolonsäure.

0.1481 g Sbst.: 0.2638 g  $CO_2$ , 0.0560 g  $H_2O$ . — 0.1986 g Sbst.: 39.5 ccm N (5°, 761 mm).

$C_4H_6N_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$ . Ber. C 48.35, H 4.07, N 24.29.

Gef. » 48.57, » 4.23, » 24.36.

3. Pikrat  $C_4H_6N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ : Das Pikrat fällt in gelben Prismen aus, wenn man eine ätherische Lösung der Base mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt, schmilzt im Capillarrohr bei 161–162° und gibt bei der Analyse folgende Werte:

0.2288 g Sbst.: 0.3244 g  $CO_2$ , 0.0591 g  $H_2O$ . — 0.1344 g Sbst.: 25 ccm N (8°, 761.4 mm).

<sup>1)</sup> Bei längerem Stehenlassen schied sich noch mehr Zinkverbindung aus.

$C_4H_6N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ . Ber. C 38.57, H 2.91, N 22.51.

Gef. » 38.67, » 2.89, » 22.51.

4. Chlorplatinat ( $C_4H_6N_2 \cdot 2H_2PtCl_6$ ): Gibt man zu einer alkoholischen Lösung des Hydrochlorats eine alkoholische Platinchloridlösung, so scheidet sich sehr bald das Chlorplatinat in gelbroten Nadeln aus, deren Schmp. bei  $206^\circ$  liegt. In Wasser ist es bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich, beim Erwärmen leichter.

0.1994 g Sbst.: 0.1226 g  $CO_2$ , 0.0442 g  $H_2O$ . — 0.2316 g Sbst.: 19 ccm N ( $6^\circ$ , 758 mm). — 0.1865 g Sbst.: 0.0636 g Pt.

$(C_4H_6N_2)_2H_2 \cdot PtCl_6$ . Ber. C 16.73, H 2.46, N 9.80, Pt 33.96.

Gef. » 16.77, » 2.48, » 9.97, » 34.10.

5. Chloraurat  $C_4H_6N_2 \cdot HAuCl_4$ : Das Chloraurat scheidet sich beim Zusammenbringen einer konzentrierten, wäßrigen Lösung des Hydrochlorids mit überschüssigem Goldchlorid in gelben Nadeln aus. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt es bei  $200^\circ$ .

0.1716 g Sbst.: 0.0728 g  $CO_2$ , 0.0225 g  $H_2O$ , 0.0803 g Au. — 0.1748 g Sbst.: 9.5 ccm N ( $6^\circ$ , 756 mm). — 0.1943 g Sbst.: 0.0910 g Au.

$C_4H_6N_2 \cdot HAuCl_4$ . Ber. C 11.37, H 1.67, N 6.65, Au 46.72.

Gef. » 11.57, » 1.46, » 6.59, » 46.80, 46.83.

Ich habe durch einen besonderen Versuch festgestellt, daß das Ringsystem, welches die von mir dargestellte Base besitzt, bei Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge unter Bildung von Dibenzoyl-diaminoäthylen aufgespalten wurde, eine charakteristische Reaktion, die den Imidazolderivaten zukommt. Das dabei erhaltene Dibenzoyldiaminoäthylen krystallisierte in Nadeln und schmolz bei  $142^\circ$ .

0.2017 g Sbst.: 0.5384 g  $CO_2$ , 0.1026 g  $H_2O$ . — 0.3528 g Sbst.: 29 ccm N ( $7^\circ$ , 762.6 mm).

$C_{17}H_{16}N_2O_2$ . Ber. C 72.82, H 5.76, N 10.02.

Gef. » 72.80, » 5.69, » 9.98.

## II. Methyl-imidazol aus *l*-Arabinose und Zinkoxyd-Ammoniak.

20 g *l*-Arabinose wurden auf die gleiche Weise mit Zinkoxyd-ammoniak behandelt, wie bei *d*-Galaktose. Nach 6 Wochen langem Stehenlassen schieden sich 2.5 g Zinkverbindung aus. Die aus der Zinkverbindung erhaltene Base lieferte ein Pikrat, das bei  $161^\circ$  schmolz und bei der Analyse folgende Werte gab:

0.2074 g Sbst.: 0.2936 g  $CO_2$ , 0.0520 g  $H_2O$ . — 0.1875 g Sbst.: 35.5 ccm N ( $10^\circ$ , 757.2 mm).

$C_4H_6N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ . Ber. C 38.57, H 2.91, N 22.51.

Gef. » 38.61, » 2.80, » 22.59.