

werden soll. Vielmehr handelt es sich hier um die richtige Deutung dieser Tatsache, bezw. um die Anwendung derselben auf die Deutung der Vorgänge bei der Gärung.

Das von der lebenden Hefe während der Gärung gebildete Glykogen kann nicht die Ursache der Differenz zwischen dem verschwundenen Zucker und der auftretenden Kohlensäure sein. Dagegen kann, wie ich auch schon früher hervorgehoben habe, die Glykogenbildung den Wert von $\Delta-C$ in einem gewissen Grad beeinflussen und andererseits können Harden und Young in ihrer Auffassung insofern recht haben, als, wie ich ebenfalls bereits hervorgehoben habe, synthetische Vorgänge unter der Einwirkung eines revertierenden Enzymes an dem Zustandekommen der in Rede stehenden Differenz beteiligt sein können.

Über die Einwirkung von Kupferhydroxyd-Ammoniak auf Traubenzucker.

Von

Adolf Windaus und Arthur Ullrich.

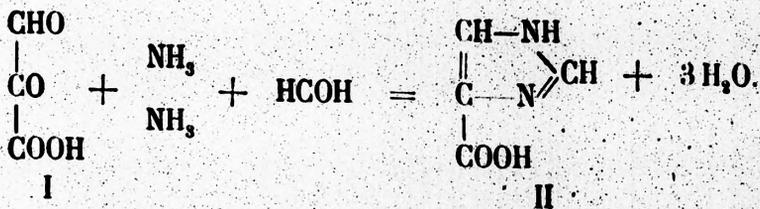
(Aus dem Institut für angewandte medizinische Chemie der Universität Innsbruck.)

(Der Redaktion zugegangen am 6. März 1914.)

Wie durch die Arbeiten von Windaus und Knoop¹⁾ bekannt geworden ist, geht Glukose beim Behandeln mit Zinkhydroxyd-Ammoniak in 4-Methylimidazol über; ähnlich wirkt auch Cadmiumhydroxyd-Ammoniak. Wie sich indessen oxydierend wirkende Metallhydroxyde in ammoniakalischer Lösung gegenüber Traubenzucker verhalten, ist noch nicht eingehend geprüft worden. Wir haben darum Glukose mit Kupferhydroxyd-Ammoniak behandelt und gefunden, daß hierbei neben Oxalsäure die Imidazol-4-carbonsäure gebildet wird.

¹⁾ Chem. Ber., Bd. 38, S. 1166 (1905).

Die Imidazol-4-carbonsäure ist zuerst von Knoop¹⁾ dargestellt worden, und zwar durch oxydativen Abbau des Histidins. Unsere Versuche, in welchen wir dieselbe Säure aus Glukose erhalten haben, weisen erneut auf einen Zusammenhang zwischen Histidin und Zucker hin. Die Bildung der Imidazol-4-carbonsäure aus Glukose dürfte in der Weise erfolgen, daß der Zucker durch Kupferhydroxyd zur Glyoxylcarbonsäure (I) oxydiert wird und diese sich mit gleichzeitig entstehendem Formaldehyd und mit Ammoniak zur Imidazol-4-carbonsäure (II) kondensiert.



50 g Traubenzucker wurden mit Kupferhydroxyd aus 150 g Kupfersulfat und 200 ccm 25%igem Ammoniak versetzt und drei Jahre stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die noch blaue Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand in kochender, verdünnter Schwefelsäure gelöst; die Lösung wurde zur Entfernung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat vom Schwefelkupfer eingedampft und mit Äther ausgeschüttelt;²⁾ die schwefelsaure Lösung wurde mit Barythydrat alkalisch gemacht und so lange erhitzt, bis alles Ammoniak entfernt war; dann wurde wieder mit Schwefelsäure angesäuert und nach Filtrieren des ausgefällten Baryumsulfats die konzentrierte Lösung mit Phosphorwolframsäurelösung versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Der abgesaugte Niederschlag wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und so in rhombischen Blättchen erhalten. Das Phosphorwolframat wurde in der üblichen Weise zersetzt, die entstandene Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Wasser-Aceton umkrystallisiert. Man erhält so feine Krystallnadeln, die leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aceton und

¹⁾ B. Ph. P., Bd. 10, S. 117 (1907).

²⁾ Der Äther nimmt Oxalsäure auf.

Äther sind und bei raschem Erhitzen sich gegen 286° zersetzen. Ausbeute etwa 2 g.

Analyse: 0,1291 g Substanz: 0,2014 g CO_2 und 0,0423 g H_2O .
 0,1129 „ „ : 23,9 ccm N (16° , 762 mm).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$. Berechnet: C = 42,84% H = 3,60% N = 25,01%.
 Gefunden: C = 42,55% H = 3,66% N = 24,81%.

Der Substanz kommt also die Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$ zu. Unter den bekannten Stoffen dieser Formel besitzt nur die Imidazol-4-carbonsäure dieselben Eigenschaften wie unsere Säure.

Um die Identität ganz sicher zu stellen, haben wir aus unserem Material durch Erhitzen Kohlendioxyd abgespalten und uns überzeugt, daß es hierbei genau wie die Imidazolcarbonsäure¹⁾ in Imidazol übergeht. Der Versuch wurde im Sublimationsapparat von R. Kempf im Vakuum bei 250° angestellt und ergab ein Sublimat, das ebenso wie Imidazol bei 89° schmolz. Aus der entstandenen Base wurde noch das schwer lösliche Pikrat bereitet, das in langen Nadeln krystallisierte und den Schmelzpunkt 206° zeigte; ein Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat aus synthetischem Imidazol war unverändert.

Mikroanalyse nach Pregl:

4,963 mg Substanz ergaben 1,054 ccm N (726 mm, 22°).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_5$. Berechnet: N = 23,58%. Gefunden: N = 23,48%.

¹⁾ Knoop, B. Ph. P., Bd. 10, S.118 (1907).