

war. Die äussere Flüssigkeit gab aber keine Proteïnreactionen. Als ich jedoch ein halbes Liter dieser Flüssigkeit eindunstete, blieb ein Rückstand, der Proteïnreactionen gab. Also konnte die Proteïnsubstanz in dieser diastatisch wirkenden Flüssigkeit durch ihre gewöhnlichen Reactionen nicht nachgewiesen werden.

Schluss. Meine Untersuchung führt zum Schluss, dass Diastase ein Proteïnstoff ist. Die gleiche Ansicht ist schon früher von anderen Forschern ausgesprochen, aber experimentell nicht nachgewiesen worden. Bekanntlich betrachtet man auch andere Enzyme mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit als Proteïnstoffe. Wir müssen also nach unserem gegenwärtigen Wissen die Enzyme den Proteïnstoffen anreihen und in der Classification der Proteïngruppe ihnen Platz geben. Enzyme sind den Eiweissstoffen ähnlich, gehören zur Klasse der albuminoïden Substanzen und zwar als eine besondere Unterklasse¹⁾.

Zürich. Laboratorium von Prof. Dr. Ernst Schulze.

410. M. Scholtz: Ueber Diacetylutidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 2. October.)

Während ein Aldehyd der Pyridinreihe bisher noch nicht bekannt ist, sind die Ketone mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, doch ist die Zahl der bekannten Pyridylketone immer noch eine beschränkte, und in Folge der geringen Ausbeute, welche die bisher angewandten Darstellungsweisen liefern, sind sie immer noch schwer zugänglich geblieben. Die zuerst bekannt gewordenen Pyridylketone sind das α - und β -Phenylpyridylketon, welches Skraup und Cobenzl²⁾ bezw. Bernthsen und Mettegang³⁾ aus den entsprechenden Benzoylpicolinsäuren darstellten. 1889 begann Engler das Studium der Pyridylketone, wozu er durch die Aussicht veranlasst wurde, durch Reduction derselben zu Alkinen zu gelangen, die nahe Beziehungen zu in der Natur vorkommenden Alkaloïden hätten, und zwar bediente er sich, da die Ketonisirung des Pyridins mit Säurechloriden nach Friedel-Crafts nicht zum Ziele führte, der Destillation der Calciumsalze der Pyridincarbonsäuren mit den Calciumsalzen der Fettsäuren. Auf diese Weise gelang es ihm, das β -Methyl-

¹⁾ Vergl. A. Wróblewski. Zur Classification der Proteïnstoffe. Centrbl. f. Physiol. 1897, 306.

²⁾ Monatshefte 4, 436 u. 479. ³⁾ Diese Berichte 20, 1208.

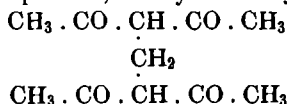
pyridylketon¹⁾, das α -Methylpyridylketon²⁾, das α -Aethylpyridylketon³⁾, dessen Reductionsproduct anfangs für identisch mit dem von Ladenburg und Adam³⁾ untersuchten Pseudoconhydrin gehalten wurde, das α -Propylpyridylketon⁴⁾, das β -Aethylpyridylketon⁵⁾ und das β -Propylpyridylketon⁶⁾ darzustellen. Sodann wurde 1892 von Knudsen⁷⁾ durch Oxydation des α -Pikolyl- β -Methylalkins das α -Pikolyl- β -Methylketon gewonnen.

Alle diese Darstellungsweisen gingen von dem schon vorgebildeten Pyridinring aus und erzeugten die Ketone nach bekannten Methoden. In dem letzten Heft der Annalen beschreibt nun Claisen⁸⁾ die Ueberführung des Methenylbisacetylacetons in Diacetylallidin. Da ich zur Zeit mit der Untersuchung der Reductionsproducte dieses Körpers beschäftigt bin, den ich auf anderem Wege erhielt, so will ich über meine bisherigen Beobachtungen vorläufig nachstehende Mittheilungen machen.

Paal und Strassner⁹⁾ haben 1887 durch die Synthese des $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridins aus Diphenacylessigsäure gezeigt, dass 1.5-Diketone durch Einwirkung von Ammoniak in Pyridinderivate übergeführt werden können. Neuerdings hat auch Knoevenagel¹⁰⁾ bei seiner Untersuchung der 1.5-Diketone solche Condensationen ausgeführt. Knoevenagel zeigte ferner, dass die Condensation von Ketoverbindungen mit Aldehyden zu 1.5-Diketonen durch sehr geringe Mengen von primären und secundären Aminen bewirkt wird.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung eines Pyridindiketons wählte ich das Acetylaceton, welches sich unter dem Einfluss einer sehr geringen Menge Piperidin sehr leicht mit Formaldehyd condensirt. Es wurde hierbei in der Weise vorgegangen, dass 50 g Acetylaceton mit 20 g 40-procentiger Formaldehydlösung gemischt und in Eiskühlung mit wenigen Tropfen Piperidin versetzt wurden. Nach wenigen Stunden hat sich die anfangs homogene Flüssigkeit in zwei Schichten getrennt, deren untere das Condensationsproduct darstellt, während die obere aus Wasser besteht.

Das Condensationsproduct, Methylendiacetylaceton:



stellt eine syrupdicke, wasserhelle Flüssigkeit dar. Diese wird von der wässerigen Schicht getrennt, mit dem gleichen Volumen Alkohol

1) Diese Berichte 22, 597.

2) Diese Berichte 24, 1671.

3) Diese Berichte 24, 2539.

4) Diese Berichte 25, 2988.

5) Diese Berichte 20, 2756.

6) Diese Berichte 24, 2530.

7) Diese Berichte 24, 2536.

8) Diese Berichte 24, 2541.

9) Ann. der Chemie 297, 71.

10) Ann. der Chemie 281, 25.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$.

Procente: C 69.1, H 6.7, N 7.3.

Gef. » » 69.2, » 7.0, » 7.5.

Die salzsaure Lösung der Base, mit Platinchlorid versetzt, scheidet erst nach einiger Zeit ein aus stäbchenförmigen Krystallen bestehendes Platinsalz aus. Dasselbe schmilzt bei 179° und enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$.

Procente: Pt 23.43, C 32.0, H 3.8.

Gef. » » 23.47, » 31.9, » 4.1.

Das Goldsalz fällt sofort in Prismen aus. Beim Umkrystallisiren aus Wasser tritt theilweise Zersetzung ein; aus verdünnter Salzsäure lässt es sich aber gut umkrystallisiren und bildet dann centimeterlange Nadeln, die bei 167° schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{13}NO_2 \cdot HCl) \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 37.0.

Gef. » » 36.9.

Das pikrinsaure Diacetylutidin bildet lange gelbe Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2 \cdot C_8H_3N_3O_7$.

Procente: C 48.5, H 3.8.

Gef. » » 48.4, » 4.1.

Die Diketonnatur des Diacetylutidins wird dadurch bewiesen, dass sich dasselbe sowohl mit ein, wie mit zwei Molekülen Phenylhydrazin verbindet. Zwar sind die freien Phenylhydrazone ölig, doch bilden sie gut krystallisirende Salze.

Wird die Base (1 Mol.) in wenig Alkohol gelöst und mit Phenylhydrazin (2 Mol.) versetzt, so wird das Phenylhydrazon durch Wasser als Oel abgeschieden, das bisher nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Schüttelt man aber das Gemisch mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich das Diphenylhydrazon des salzsauren Diacetylutidins in Nadeln ab, die sich aus Alkohol gut umkrystallisiren lassen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N(N_2H \cdot C_6H_5)_2 \cdot HCl$.

Procente: C 67.7, H 6.3.

Gef. » » 67.4, » 6.5.

Aus dem oben beschriebenen salpetersauren Diacetylutidin kann man sowohl das salpetersaure Mono-, wie das Diphenylhydrazon direct erhalten. Lässt man molekulare Mengen der salpetersauren Base und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf einander einwirken, so scheiden sich im Laufe einiger Stunden gelbe Nadeln vom Schmp. 180° ab, die salpetersaures Diacetylutidin-Monophenylhydrazon darstellen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO(N_2H \cdot C_6H_5) \cdot HNO_3$.

Procente: C 59.2, H 5.8.

Gef. » » 58.9, » 6.0.

Versetzt man hingegen ein Molekül der salpetersauren Base, in wenig Alkohol gelöst, mit zwei Molekülen Phenylhydrazin, so erstarrt die Mischung nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei. Das entstandene Product ist in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich. Zum Umkrystallisiren eignet sich Eisessig, aus dem es in sehr feinen, gelben Nadeln erhalten wird, die bei 232° schmelzen. Wie die Analyse ergibt, ist die Verbindung durch Zusammentritt von einem Molekül salpetersaurem Diacetylutidin mit zwei Molekülen Phenylhydrazin entstanden.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N(N_2HC_6H_5)_2 \cdot HNO_3$.

Procente: C 63.6, H 6.0.

Gef. » » 63.8, » 6.2.

411. E. Winterstein: Ueber einen phosphorhaltigen Pflanzenbestandtheil, welcher bei der Spaltung Inosit liefert.

(Eingegangen am 8. October.)

Von E. Schulze und mir¹⁾ ist ein phosphorhaltiger Bestandtheil²⁾ der Pflanzensamen beschrieben worden, welcher neben Eiweissstoffen in Lösung geht, wenn man die Pflanzensamen mit 10-procentiger Kochsalzlösung behandelt; aus der Lösung kann er in der von uns angegebenen Weise isolirt werden. Dieser Pflanzenbestandtheil kann nach seinem Verhalten als das Calcium-Magnesiumsalz einer gepaarten Phosphorsäure betrachtet werden. Im Einverständniss mit Prof. E. Schulze suchte ich festzustellen, welche organische Substanz in vorliegendem Körper mit Phosphorsäure verbunden ist. Da die organische Substanz nur einen geringen Theil des phosphorhaltigen Körpers ausmacht, und da ferner die Darstellung einer grösseren Menge desselben durch Extraction mit 10-procentiger Kochsalzlösung etc. ausserordentlich langwierig und zeitraubend ist, so suchte ich zunächst ein Verfahren auszuarbeiten, welches eine möglichst vollständige Extraction aus den Pflanzensamen und eine schnelle Gewinnung der fraglichen Substanz ermöglicht. Ueber dieses Verfahren theile ich in aller Kürze Folgendes mit: Die zuvor entfetteten und feingepulverten Samen von *Sinapis nigra*³⁾ wurden zu je

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 90.

²⁾ Dieser Körper ist zuerst von W. Palladin beobachtet worden (Zeitschr. f. Biologie 1894, S. 191.). Palladin überliess ihn uns zur näheren Untersuchung.

³⁾ Der phosphorhaltige Körper findet sich nach Palladin in verschiedenen Samen; für die Isolirung eignen sich die Samen des schwarzen Senfes gut, weil dieselben reich daran sind.