

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  $232^{\circ}$  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 mir<sup>1)</sup> ist ein phosphorhaltiger Bestandtheil<sup>2)</sup> 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*<sup>3)</sup> wurden zu je

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 90.

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

<sup>3)</sup> 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.

500 g in einem hohen Cylinder mit 120—150 ccm Eisessig und 4 Litern Wasser übergossen; das Gemisch 2 Tage bei Zimmertemperatur unter öfterem Durchrühren stehen gelassen, der syrupöse, braune Extract vom Ungelösten abgegossen und der Rückstand möglichst vollständig ausgepresst. Letzterer wurde dann in gleicher Weise nochmals behandelt. Die vereinigten Extracte wurden zum Sieden erhitzt, die dabei erfolgte Ausscheidung von Eiweissstoffen nach dem Erkalten abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht; dabei entsteht ein Niederschlag, welcher sich beim Kochen beträchtlich vermehrt. Denselben sammelte ich nun auf einem Heisswassertrichter und wusch so lange mit heissem Wasser aus, bis das Waschwasser neutral reagirte; den weissen voluminösen Niederschlag verrieb ich mit einer grösseren Menge Eisessig, verdünnte den Brei mit soviel Wasser, dass die Flüssigkeit circa 4—5 pCt. Essigsäure enthielt, filtrirte vom Ungelösten ab und schied den in Lösung gegangenen Stoff durch Zusatz von Ammoniak und Kochen der Flüssigkeit wieder aus. Derselbe wurde nun durch Auswaschen auf einem Heisswassertrichter von dem grössten Theil des Ammoniaks befreit, darauf in einem hohen Cylinder durch Decantation solange ausgewaschen, bis Nessler's Reagens keine Ammoniakreaction mehr gab; die hinterbliebene weisse Masse sammelte ich auf ein Filter und wusch mit Alkohol und Aether aus. Das so erhaltene Product bildete eine amorphe, weisse, erdige Masse, welche sich in verdünnter Essigsäure vollständig auflöst und aus dieser Lösung beim Kochen zum Theil, auf Zusatz von Ammoniak zur heissen Lösung aber vollständig sich ausscheidet. Anfänglich versuchte ich diese Calcium-Magnesiumverbindung direct durch Säuren zu spalten und erhielt dabei zwar ein krystallinisches Product, doch war die Ausbeute sehr gering. Ein besseres Resultat erhielt ich, als ich zunächst das Calcium mit Oxalsäure wegschaffte. 50 g der phosphorhaltigen Substanz verrieb ich mit ungefähr 50 g Eisessig, verdünnte das Gemisch mit mehreren Litern Wasser und versetzte die Lösung mit Oxalsäure im geringen Ueberschuss. Die vom Calciumoxalat getrennte Flüssigkeit wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und von der beim Eindampfen entstandenen Ausscheidung abfiltrirt. Diese Flüssigkeit goss ich unter Umrühren in absoluten Alkohol ein; dabei entstand eine zähe klebrige Masse, welche sich allmählich zusammenballte; dieselbe löste ich wieder in Wasser, wobei nicht alles in Lösung ging; das bis zur Syrupconsistenz eingedampfte Filtrat fällte ich abermals mit absolutem Alkohol und wiederholte diese Operationen so oft, bis die durch Alkohol entstandene Fällung sich nahezu vollständig im Wasser auflöste. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether und Trocknen im Vacuum bildet dieselbe eine weisse, amorphe, pulverige Masse; sie enthält 42.24 pCt.  $P_2O_5$ .

und 12.97 pCt. MgO. Es dürfte die erhaltene Substanz wohl als ein Magnesiumsalz der gepaarten Phosphorsäure anzusehen sein. Versuche, die freie Säure zu isoliren, blieben bis jetzt resultatlos; ich habe daher jenes Magnesiumsalz für die Spaltungsversuche verwendet. 5 g desselben wurden mit 25 g rauchender Salzsäure im Rohr auf 130—140° circa 30 Stunden erhitzt. Das Rohr zeigte beim Oeffnen nur geringen Druck, der Röhreninhalt repräsentirte eine braune Flüssigkeit, mit geringer Menge kohligter Abscheidung. Diese Flüssigkeit wurde einige Male, behufs Entfernung von Salzsäure, mit Wasser eingedampft, die saure syrupöse Lösung alsdann mit absolutem Alkohol gefällt, und die Fällung einige Male aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

Das so gewonnene Product krystallisirte in weissen, kleinen, glänzenden Nadeln, welche sich bei der Untersuchung als Inosit erwiesen.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen, welche gut auf die Formel  $C_6H_{12}O_6$  stimmen:

Analyse. Ber. Procente:	C 40.00,	H 6.66.
Gef. » »	40.23, 39.96,	» 6.68, 6.66.
Mittel » »	40.09.	• 6.67.

Die Krystalle schmolzen bei 217°, während für Inosit der Schmelzpunkt 218° angegeben ist<sup>1)</sup>. Das in bekannter Weise dargestellte Acetylderivat schmolz bei 211°, den gleichen Schmelzpunkt besitzt (auch das Inosithexaacetat. Als ich einige Krystalle des erhaltenen Spaltungsproductes mit etwas Salpetersäure eindampfte und darauf unter Zusatz von Ammoniak und Chlorcalcium wieder zur Trockne verdampfte, erhielt ich eine schön roth gefärbte Masse; dieselbe Reaction giebt nach Scheerer<sup>2)</sup> auch der Inosit. Die Ausbeute an Inosit berechnet sich auf ungefähr 60 pCt. derjenigen Menge, welche erhalten werden muss, wenn man annimmt, dass der organische R-st des obenerwähnten phosphorhaltigen Körpers nur Inosit ist.

Man kann indessen nicht annehmen, dass der phosphorhaltige Bestandtheil der Pflanzensamen, welcher als Material für die Darstellung des Inosits diente, das Calcium-Magnesium-Salz einer Inositphosphorsäure ist, in welcher auf 1 Molekül Inosit 1 Molekül Phosphorsäure kommt, denn die Phosphorsäure-Menge, welche beim Verbrennen jenes phosphorhaltigen Körpers mit Soda und Salpeter resultirte, war weit grösser, als jener Annahme entspricht<sup>3)</sup>. Es lässt

<sup>1)</sup> Vergl. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, Bd. I.

<sup>2)</sup> Eben daselbst, Bd. I.

<sup>3)</sup> Dies gilt nicht nur für das in der oben beschriebenen Weise gewonnene Präparat, sondern auch für Präparate, welche nach dem früher benutzten Verfahren (vergl. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 22, 90) dargestellt waren.

sich daher über die Constitution jenes phosphorhaltigen Körpers zur Zeit nichts sagen. Zur Entscheidung der Frage, ob das Ausgangsmaterial ein einheitlicher Körper oder ein Gemenge war, sind Versuche im Gange.

Zürich. Laboratorium von Prof. E. Schulze.

#### 412. Hugo Schiff: Ueber Furfurobensidin.

(Eingegangen am 12. October.)

In einer im 14. Heft der diesjährigen Berichte (80, 2012) befindlichen Note über Einwirkung von Furfurol auf *p*-Diamine, beschreibt Hr. R. Ehrhardt auch ein Toluidinderivat des Furfurols, welches sich bei directer Einwirkung beider Körper, zuerst bei 100°, dann bei 180° unter heftiger Reaction bildet. Der Autor hat dafür die Zusammensetzung  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{C}_5\text{H}_4\text{O})_2$  und den Schmelzpunkt 188—189° gefunden; er hat aber übersehen, dass ich bereits 1890 (Ann. d. Chem. 258, 378) eine gleich zusammengesetzte Verbindung bei Anwendung alkoholischer Lösungen, bei mittlerer Temperatur und ohne heftige Reaction erhalten habe. Sie bildet ebenfalls goldgelbe Blättchen und schmilzt bei 192°.

	Ehrhardt	Schiff u. Vanni	Berechnet
C	78.19	78.10	78.26.
H	5.74	5.54	5.43.

In ähnlicher Weise (stürmische Reaction bei 100°, dann im Oelbad bis 160°) hat Hr. Ehrhardt eine Benzidinverbindung des Furfurols erhalten, welche bei 231—232° schmilzt, welche er aber nicht analysirt hat. In diesem Falle erinnert der Autor auch an eine Verbindung, welche ich »vor einigen Jahren« (diese Berichte 1878) erhalten und auch analysirt habe. Diese Verbindung schmilzt weit höher, sie verhält sich in alkoholischer Lösung mit Salzsäure oder mit Eisenchlorid verschieden von der eben beschriebenen und daraufhin gelangt der Autor zu dem sonderbaren Schluss, dass

»H. Schiff die reine Furfurolverbindung aus Benzidin und Furfurol nicht in Händen gehabt habe, wie dies auch aus seiner Analyse hervorgeht, die auf die Formel  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$  nicht stimmt«.

Der Autor führt auch die ausführlichere Mittheilung (Ann. d. Chem. 201 355) an. Es ist mir aber sehr zweifelhaft, ob er sie auch wirk-