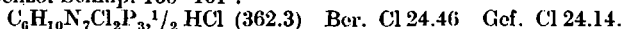
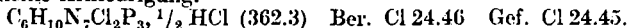


Dichlor-triphosphornitril-diamid-*o*-phenyldiamid: a) In eine siedende benzolische Lösung des *o*-Phenyldiamin-Derivates wird Ammoniak eingeleitet; aus Benzol Schmp. 160–161°.

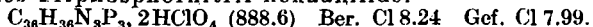


b) Das Diamid-Derivat wird in Benzol mit *o*-Phenyldiamin umgesetzt; aus Benzol Schmp. 160–161°. Der Misch-Schmp. mit dem vorstehend beschriebenen Präparat ergibt keine Erniedrigung.



Darstellung der Perchlorate: Zur Lösung der Stoffe in wenig Eisessig wird 60-proz. Perchlorsäure hinzugefügt, bis Krystallabscheidung erfolgt. Man krystallisiert aus perchlorsäurehaltigem Eisessig um. Es wurden dargestellt:

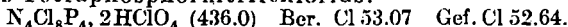
Perchlorat des Triphosphornitril-hexaanilids:



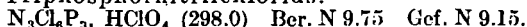
Perchlorat des Tetrachlor-triphosphornitril-bis-methylamids:



Perchlorat des Tetraphosphornitrilchlorids:

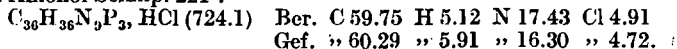


Perchlorat des Triphosphornitrilchlorids:



Die Perchlorate zeigen keine Schmelzpunkte; beim Erhitzen auf dem Spatel tritt Verpuffung ein.

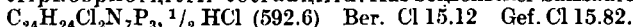
Darstellung der Chloride: Hexaanilid wird mehrere Tage mit benzolischer Salzsäure geschüttelt oder einen halben Tag damit in einer Druckflasche auf 100° erwärmt; aus absol. Alkohol Schmp. 221°.



Beim Kochen mit wasserhaltigen Lösungsmitteln sowie beim längeren Erhitzen auf 130° wird der Chlorwasserstoff abgespalten. Wird über die Hexaanilid-Verbindung trockener Chlorwasserstoff geleitet, so wird ebenfalls ein Mol. HCl angelagert.

Auf dieselbe Weise wurden einige weitere Chloride dargestellt:

Dichlor-triphosphornitril-tetraanilid: Aus benzolischer Salzsäure Schmp. 217°.



Tetrachlor-triphosphornitril-bis-äthyldiamid: nicht umkrystallisierbar, ohne Schmp.



### 93. Richard Kuhn und Irmentraut Löw: Notiz über ein Alkaloidglykosid aus den Blättern einer Wildtomate.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 13. November 1948.)

Im Sommer 1948 wuchs im Garten unseres Instituts eine auffallend kleinblättrige und kleinfrüchtige Tomatenpflanze. Aus ihren Blättern isolierten wir ein schön krystallisiertes Alkaloidglykosid (0.74% vom Trockengewicht). Dieses enthält wie Demissin<sup>1)</sup> aus *Solanum demissum* eine Pentose, erweist sich jedoch bei der katalytischen Hydrierung als ungesättigt. Demnach ist dieser Stoff weder mit Demissin, das gesättigt ist, noch mit Solanin (t), das keine Pentose enthält, identisch. Aus Blättern von gewöhnlichen Tomatenpflanzen erhielten wir kein Alkaloidglykosid.

Nach einem kürzlich erschienenen Bericht<sup>2)</sup> haben S. P. Doolittle und Th. D. Fontaine aus den Blättern einer kleinfrüchtigen südamerikanischen Tomate „Tomatin“ in krystallisierter Form isoliert, das gegen *Fusarium*

<sup>1)</sup> R. Kuhn u. I. Löw, B. 80, 406 [1947].

<sup>2)</sup> Chem. and Eng. News, 26, 2440 (16. 8. 1948).

oxysporum (*F. lycopersici*), einen Erreger von Welkekrankheit bei Tomaten, antibiotisch wirkt. Die Frage in welcher Beziehung die von uns isolierte Substanz zum Tomatin steht, ist offen.

Hrn. Hermann Haas danken wir für eifrige Unterstützung bei Durchführung der Versuche.

#### Beschreibung der Versuche.

50 g bei 50° getrocknete Blätter der kleinfrüchtigen Tomatenpflanze wurden 2mal mit je 800 ccm 2-proz. Essigsäure bei etwa 20° extrahiert und die Auszüge in der für Demissin<sup>1)</sup> angegebenen Weise verarbeitet. Durch Auskochen der Ammoniak-Fällung mit Methanol erhielten wir 370 mg krystallisiertes Glykosid. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol lagen 150 mg vor. Farblose Nadeln vom Schmp. etwa 270° (unkorr.).

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-0.15^\circ \times 100/1 \times 0.506 = -30^\circ$  (in Pyridin).

Gef. 0.96 Mol Pentose colorimetrisch (Benzidin-Reaktion) durch Vergleich mit Xylose bei Annahme eines Mol.-Gew. von 1018 für das Alkaloidglykosid.

Gef. 0.72 Doppelbindungen durch katalyt. Hydrierung mit Platin (aus Platinoxyd) in 50-proz. Essigsäure, ber. für ein Mol.-Gew. des Glykosids von 1018.

Gef. Äquiv.-Gew. = etwa 1000 durch papierchromatographische Bestimmung<sup>2)</sup> des Bindungsvermögens von Schwefelsäure in Vergleichsversuchen mit Solanin.

### 94. Richard Kuhn und Gerhard Wendt: Anhydro-*d*(+)-ribit.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg,  
Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 13. November 1948.)

Über die Acetylaceton-Verbindung läßt sich aus technischem Ribamin-Sirup in guter Ausbeute reines *d*-Ribamin-hydrochlorid gewinnen. Dieses liefert bei der Einwirkung von Königswasser ein Produkt, aus dem bei der Destillation im Hochvakuum ein Anhydro-pentit,  $C_5H_{10}O_4$ , vom Schmp. 99° und  $[\alpha]_D^{21}$ : +66.7° (in Wasser) hervorgeht.

Nach M. Roux<sup>1)</sup> läßt sich *d*-Glykamin mit Acetylaceton unter Austritt von 1 Mol. Wasser zu einer bei 172° schmelzenden Verbindung kondensieren. Wir haben gefunden, daß *d*-Ribamin eine entsprechende, gut krystallisierende Acetylaceton-Verbindung liefert (Schmp. 114–115°), die sich zur Reindarstellung des Aminopentits aus techn. Sirup, wie er zur Synthese des Lactoflavins Verwendung findet, eignet. Das Acetylaceton-*d*-ribamin gibt mit Eisen(III)-chlorid eine intensiv violette Farbreaktion und mit Kupfer(II)-acetat ein tiefgrünes Komplexsalz, was darauf deutet, daß es ganz oder teilweise als Enol (I) vorliegt. Durch verdünnte Salzsäure läßt sich I schon in der Kälte glatt in Acetylaceton und *d*-Ribamin (II) spalten, wie es für eine derartige Schiffsche Base zu erwarten ist. Nach Ausäthern des Diketons erhält man durch Einengen krystallisiertes *d*-Ribamin-hydrochlorid in nahezu berechneter Ausbeute. Nimmt man die Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure vor und fällt anschließend mit der berechneten Menge Baryt, so erhält man Lösungen, aus denen sich auch das Oxalat,  $C_5H_{13}O_4N_4(CO_2H)_2$ , und andere Salze unschwer rein gewinnen lassen.

Die Einwirkung eines Gemisches von konz. Salzsäure und konz. Salpetersäure auf *d*-Ribamin-hydrochlorid bei 70° führte zu einem Produkt, das bei

<sup>3)</sup> Retentionsanalyse nach Th. Wieland, Angew. Chem. A. 60, 250 [1948].

<sup>1)</sup> Ann. Chim. [8] 1, 109 [1904].