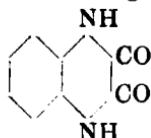


Das abweichende Verhalten der *o*-Diamine gegenüber den isomeren Basen hat offenbar seinen Grund darin, dass die ersteren zur Bildung eines Sechsringes Veranlassung geben:



was bei den *m*- und *p*-Diaminen ausgeschlossen ist<sup>1)</sup>. Man könnte vielleicht erwarten, dass diese mit Oxaläther zu complicirteren Ring-systemen,  $C_6H_4 < \begin{matrix} NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \\ NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \end{matrix} > C_6H_4$  zusammentreten, doch dürften solche aus stereochemischen Gründen wohl nicht existenzfähig sein.

Braunschweig, Technische Hochschule, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

---

**499. Edmund O. von Lippmann: Ueber stickstoffhaltige Bestandtheile aus Rübensaften.**

(Eingegangen am 31. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Schotten.)

Die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Rüben und Rübensaft sind bisher nicht allzu oft Gegenstand chemischer Forschung gewesen, und nur eine ziemlich beschränkte Zahl solcher Substanzen findet sich in der Literatur erwähnt und mehr oder weniger genau charakterisiert, nämlich das Asparagin und Glutamin nebst den ihnen entstammenden Säuren, das Betaïn und Cholin<sup>2)</sup>, das Leucin und Tyrosin<sup>3)</sup>, die Glutaminsäure oder Pyroglutaminsäure<sup>4)</sup>, die Citrazinsäure<sup>5)</sup>, das Lecithin<sup>6)</sup> und das Legumin<sup>7)</sup>. Gelegentlich der Beschreibung des Lecithins habe ich bereits erwähnt, »dass in der Rübe noch andere phosphorhaltige Stoffe vorhanden sind, welche aus dem mit Wasser, Alkohol und Aether erschöpften Zellgewebe durch Alkalien ausge-

<sup>1)</sup> Vor längerer Zeit hat allerdings O. Klusemann angegeben (diese Berichte 7, 1263), aus *m*-Phenyldiamin und Oxaläther einen Körper  $C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > C_2O_2$  erhalten zu haben; er konnte ihn aber nicht reinigen, und seine Angaben sind mit unseren Erfahrungen kaum in Einklang zu bringen.

<sup>2)</sup> s. meine Mittheilung, diese Berichte 20, 3201. Z. f. Rübenzucker-Ind. 38, 68.

<sup>3)</sup> Otto, diese Berichte 17, 2835 und Z. 35, 158.

<sup>4)</sup> Otto, diese Berichte 17, Ref. 171. <sup>5)</sup> Otto, diese Berichte 26, 3061.

<sup>6)</sup> s. unter 2). <sup>7)</sup> Michaelis, Z. 5, 61 und 209; 7, 62.

zogen werden können und jedenfalls den Nucleinen sehr nahe stehen«, und ferner, »dass deren Zersetzungspoducte, die Xanthinkörper, sich fast vollzählig in der Melasse finden und bei der fractionirten Fällung mit Phosphorwolframsäure, auf deren Wichtigkeit schon Scheibler aufmerksam gemacht hat, mit in den Niederschlag eingehen«. Ueber das Vorkommen dieser, sowie sonstiger basischer Bestandtheile, alsbald (wie ich damals vorhatte) Näheres zu berichten, wurde ich durch vielfältige Arbeiten anderer Art abgehalten, die mich auch der stets erhofften Ruhezeit beraubten, die zur Wiederaufnahme gründlicher Studien auf diesem so schwierigen Gebiete unentbehrlich gewesen wäre. Damit aber das mannigfache, zumeist schon vor Jahren gesammelte Material nicht als unbekanntes und nutzloses Gut ruhen bleibe, sei im Nachfolgenden ein kurzer Bericht über die betreffenden Beobachtungen erstattet; diese lassen, wie ich wohl weiss, in mehr als einer Hinsicht zu wünschen übrig, sie werden aber immerhin genügen, um Andere zu erschöpfenderen Untersuchungen anzuregen.

Was nun das Zellgewebe der Rübe selbst anbelangt, so scheint es mir zweifellos, dass es (wie nach den Forschungen Hoppe-Seyler's und Kossel's fast alle entwickelungsfähigen thierischen und pflanzlichen Gewebe) wirklich Nucleinsubstanzen enthält, die ihm auf dem oben angedeuteten Wege entzogen werden können; in der That giebt die schwach alkalische Lösung, so lange sie ganz frisch ist, auf vorsichtigen Zusatz von Säuren einen gelatinösen, Stickstoff und Phosphor enthaltenden Niederschlag, der sich in kaltem Wasser kaum, in Alkohol und Aether gar nicht löst, während bei längerem Stehen, noch rascher aber beim Kochen, Zersetzung erfolgt, als deren Producte u. A. Phosphorsäure und Xantinstoffe auftreten, die mittels der bekannten Reactionen leicht nachweisbar sind<sup>1)</sup>. Auf diesem Wege systematisch weiter zu forschen ist aber, seiner Mühseligkeit und Ungewissheit wegen, so gut wie aussichtslos. Herr Geheimrath Prof. Dr. Scheibler gab mir nun, gelegentlich eines Besuches zu Berlin, in dankenswerther Weise den Rath, die betreffenden Producte da aufzusuchen, wo sie sich bereits angesammelt vorfinden müssten, nämlich in der Melasse; er erinnerte daran, dass ihn dieser Gedanken-gang zur ersten Aufsuchung und Auffindung der Asparaginsäure veranlasst habe (Z. 16, 222), und verwies mich auch auf die damals von ihm angewandten Fällungsmittel, Quecksilbernitrat und Phosphorwolframsäure, von deren combinirter und fractionirter Anwendung viel Nutzen zu erwarten sei. Es lag nahe, als Ausgangsmaterial an Stelle der Melasse geeignete Entzuckerungslaugen zu wählen, da diese alle Nichtzuckerstoffe in noch weit höherer Concentration enthalten,

<sup>1)</sup> Phosphorsäure wird zunächst wohl als Anhydrid abgespalten, s. Kossel, Chem. Centr. 93a, 787; 94a, 1158. Diese Berichte 26, 2753.

von dem so störenden Zucker jedoch bis auf einen geringen Rest frei sind. Aber auch bei diesen hätte man, wie sich alsbald zeigte, von kleinen im Laboratorium zu bewältigenden Mengen ausgehend, kaum auf Erfolg rechnen dürfen; zu ganz besonderem Danke war ich daher Herrn Director B. F. Gross verpflichtet, der es mit gewohnter Liberalität ermöglichte, die nöthigen Arbeiten in grösserem Maassstabe vorzunehmen und dabei von verschiedenen in der Fabrik vorhandenen, zu Versuchszecken bestimmten Apparaten Gebrauch zu machen. Der Gang des Verfahrens war wesentlich folgender: die entkalkten, neutralisierten, etwas verdünnten Laugen wurden einer wiederholten Vorreinigung mit kleinen Mengen Bleiessig unterworfen und hierauf nach Scheibler's Vorschriften theils mit Phosphorwolframsäure, theils mit Quecksilbernitrat, oder auch abwechselnd mit beiden Stoffen, fractionirt gefällt; aus den Niederschlägen setzte man sodann die in sie eingegangenen Substanzen in Freiheit, reinigte sie durch Wiederholung derselben Behandlung, sowie durch Auskochen und Auswaschen (ev. unter Zusatz von Thierkohle) und suchte sie durch Krystallisation, verschiedene Löslichkeit oder Fällbarkeit (durch Phosphorwolframsäure, Quecksilbernitrat, Quecksilberchlorid; . . . ), u. s. f. zu trennen. Es ergeben sich hierbei Schwierigkeiten mannigfacher Natur, die nicht sowohl in dem an sich ganz einfachen Arbeitsgange liegen, als in gewissen, häufig rein mechanischen Umständen, die sicherlich Jedem, der sich schon mit dergleichen Untersuchungen beschäftigt hat, wohlbekannt sind, z. B. die Unregelmässigkeit und Langsamkeit der Fällungen, ihre (ohne nachweisbaren Grund) oft schleimige Beschaffenheit und schwere Filtrirbarkeit, die oft gar nicht vorauszusehenden gegenseitigen Beeinflussungen der Löslichkeits- und Krystallisations-Verhältnisse, das gemeinsame Ausfallen und anscheinend einheitliche Zusammenkrystallisiren verwandter Substanzen, das den Beobachter leicht völlig irreleitet, und dgl. mehr. Nichtsdestoweniger führte die beharrlich fortgesetzte Anwendung der angedeuteten Trennungsmethoden schliesslich zur Isolirung einiger der überraschend zahlreichen, in den einzelnen Fractionen vorhandenen Substanzen, — allerdings in Mengen, die gegenüber jenen des Ausgangsmaterials als geradezu verschwindend bezeichnet werden müssen.

Unter den stickstoffhaltigen Bestandtheilen, deren Identificirung gelang, sind (abgesehen von den bereits eingangs erwähnten und seit längerer Zeit bekannten) folgende zu nennen: die Xanthinkörper, und zwar neben Xanthin das Guanin, Hypoxanthin und Adenin, auch das bisher in Stoffen pflanzlichen Ursprunges nur selten beobachtete Carnin, ferner Arginin, Guanidin, Allantoin, Vernin, und möglicher Weise auch Vicin. Von diesen Stoffen fällt Phosphorwolframsäure die Xanthinkörper, Arginin, Vernin und Guanidin, doch sind die Niederschläge zum Theile in einem Ueberschusse des Reagens wieder

löslich, wodurch unter Umständen grosse Verluste entstehen können; ebenso, und zwar sehr ausgiebig, wirkt Quecksilbernitrat und fällt auch Allantoïn, welches durch Quecksilberchlorid nicht niedergeschlagen wird; dagegen fällt dieses die Xanthinstoffe und das Vicin. Ammoniakalische Silberlösung ist gleichfalls zur Abscheidung der Xanthinkörper geeignet, ebenso auch ammoniakalische Kupferchlorür-lösung (Balke, Journ. prakt. Chem. II, 47, 537); ein analoges Verhalten zeigt bekanntlich das nascirende Kupferoxydul, bezw. Fehlingsche Lösung nebst einem Reductionsmittel (s. Drechsel, diese Berichte 25, 2454 und Krüger, Z. phys. Chem. 18, 351). So ziemlich am leichtesten lässt sich das mittels Quecksilberchlorid gewonnene Basengemisch verarbeiten; nach der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff krystallisiert beim Eindampfen der Filtrate in der Regel zuerst das (auch in relativ grösster Menge vorhandene) Xanthin, dann folgt Guanin, zumeist mit den anderen Basen gemischt, und schliesslich das Hypoxanthin und Adenin. Das Xanthin reinigt man durch Auflösen des Chlorhydrates in Ammoniak und vorsichtigen Zusatz von Essigsäure (mit der es sich nicht verbindet), das Guanin durch Fällen mittels überschüssigen Ammoniaks aus salzsaurer Lösung. Vom Hypoxanthin lassen sich Guanin und Adenin entweder nach der Methode Schindler's (Z. phys. Chem. 23, 432) mittels der Silberverbindungen trennen oder mittels der Pikrinsäure-Verbindungen (Bruhns, diese Berichte 14, 533; Wulff, diese Berichte 17, 468; Bruhns, diese Berichte 23, 225); das Hypoxanthin bleibt hierbei gelöst und kann durch ammoniakalisches Silbernitrat gefällt werden, während sich zur Scheidung des aus den Pikraten zurückgewonnenen Guanins und Adenins die Krystallisation der Chlorhydrate, sowie die Schwerlöslichkeit des Ersteren in warmem wässrigem Ammoniak benutzen lässt (Schindler, a. a. O.). Von Resten Xanthins befreit man das Hypoxanthin durch Versetzen mit ammoniakalischer Silberlösung und Auflösen des Niederschlages in möglichst wenig heißer concentrirter Salpetersäure, wobei beim Erkalten das Nitrat des Hypoxanthins krystallisiert, das Xanthin aber im Filtrate verbleibt und durch Zufügen von Ammoniak als Silberverbindung gewinnbar ist; Adenin und Hypoxanthin endlich trennt man entweder nach einer der oben angegebenen Methoden oder gemäss der Vorschrift Krüger's (a. a. O.) mittels Kupfersulfat und Natriumbhyposulfit, das in der Kälte allein das Adenin fällt, nicht aber das Hypoxanthin.

Das gereinigte Xanthin bildete ein weisses, beim Erhitzen theilweise sublimirendes Pulver, das in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in Ammoniak und besonders in Kalilauge aber reichlich löslich war, die bekannte Strecker'sche Reaction gab (gelbrothe bezw. violetrothe Färbung beim Versetzen bezw. Erhitzen des beim Verdampfen mit Salpetersäure verbleibenden

Rückstandes mit Kalilauge), und mit Quecksilberchlorid eine weisse Fällung, in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat einen gelatinösen Absatz und in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat einen flockigen Niederschlag lieferte. Die Zusammensetzung war: 39.33 pCt. C, 2.69 pCt. H, 36.74 pCt. N, 21.24 pCt. O (ber. für  $C_5H_4N_4O_2$ : 39.47 pCt. C, 2.05 pCt. H, 36.84 pCt. N, 21.04 pCt. O); die Silbernitrat-Verbindung enthielt 33.58 pCt. Ag (ber. für  $C_5H_4N_4O_2 \cdot AgNO_3$ : 33.47 pCt.). — Das Guanin ist durch vorsichtiges Verdunsten seiner Lösung in überschüssigem concentrirtem Ammoniak als weisse mikrokristallinische Masse gewinnbar; es löst sich nicht in Wasser, wenig in Ammoniak (sehr viel schwieriger als Xanthin, Hypoxanthin und Adenin), ziemlich leicht in Kalilauge, giebt beim Verdampfen mit concentrirter Salpetersäure einen gelben Rückstand, der sich in Alkalien rothbraun und beim Erwärmen purpurroth löst, liefert in salzsaurer Lösung einen krystallinischen weissen Niederschlag mit Quecksilberchlorid und einen sehr charakteristischen orangegelben mit Pikrinsäure, ferner in salpetersaurer Lösung auf Silbernitrat-Zusatz eine weisse flockige Fällung, die sich aus heißer starker Salpetersäure in krystallisirter Form wieder abscheidet. Die Analyse ergab 39.62 pCt. C, 3.40 pCt. H, 46.27 pCt. N, 10.71 pCt. O (ber. für  $C_5H_5N_5O$ : 39.73 pCt. C, 3.32 pCt. H, 46.36 pCt. N, 10.59 pCt. O); die Silberverbindung,  $C_5H_5N_5O \cdot AgNO_3$ , enthielt 33.64 pCt. Ag (ber. 33.58 pCt.), die in dunkelgelben Nadeln krystallisirende Platinverbindung,  $C_5H_5N_5O \cdot HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ , 34.65 pCt. Pt (ber. 34.74 pCt.). — Das Hypoxanthin scheidet sich aus der heiß gesättigten wässerigen Lösung beim Erkalten in weissen Flocken aus und löst sich leicht in Ammoniak und Alkalien; mit ammoniakalischer Silberlösung giebt es eine weisse, in Ammoniak unlösliche Fällung, mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der aus heißer Salpetersäure krystallisiert, und mit Platinchlorid ein gelbes, fein krystallinisches Doppelsalz. Der Körper selbst enthielt 44.00 pCt. C, 3.08 pCt. H, 41.32 pCt. N, 11.60 pCt. O (ber. für  $C_5H_4N_4O$ : 44.11 pCt. C, 2.94 pCt. H, 41.18 pCt. N, 11.77 pCt. O), die Silberverbindung, die nicht ganz beständig ist, 35.47 pCt. Ag (ber. für  $C_5H_4N_4O \cdot AgNO_3$ : 35.23 pCt.) und die Platinverbindung 28.46 pCt. Pt (ber. für  $2C_5H_4N_4O \cdot HCl + PtCl_4$ : 28.54 pCt.). — Das Adenin kann man leicht krystallisiert erhalten, indem man entweder nach der Vorschrift Kossel's (diese Berichte 18, 79) eine Lösung seines Sulfates in heißem verdünntem Ammoniak allmählich erkalten lässt oder eine concentrirte Lösung des Chlorhydrates mit Ammoniak übersättigt (Krüger, Z. phys. Chem. 16, 160); es scheiden sich schöne lange Nadeln aus, die drei Moleküle Krystallwasser enthalten und beim Liegen an der Luft unter Abgabe desselben verwittern. Adenin löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser und Ammoniak, leicht in Alkalien, färbt sich in verdünnter Lösung mit

Eisenchlorid intensiv roth und giebt eine in Ammoniak unlösliche Silberverbindung, sowie ein goldgelbes krystallisiertes Platindoppelsalz (Kossel, Z. phys. Chem. 12, 241); es enthielt 31.59 pCt. C, 5.94 pCt. H, 37.14 pCt. N, 25.33 pCt. O (ber. für  $C_5H_5N_5 + 3H_2O$ : 31.75 pCt. C, 5.82 pCt. H, 37.05 pCt. N, 25.38 pCt. O); die Silberverbindung ergab 61.92 pCt. Ag (ber. für  $C_5H_3Ag_2N_5$ : 61.82 pCt.) und die Platinverbindung 28.53 pCt. Pt (ber. für  $C_5H_5N_5 \cdot HCl \cdot PtCl_4$ : 28.62 pCt.). — Das Carnin, dessen Isolirung bisher nur aus einem vegetabilischen Stoffe, nämlich aus der Hefe, gelang (Schützenberger, Bull. chim. II, 21, 204), wurde nur aus einer einzigen Fraction (jedoch in nicht ganz unbedeutender Menge) erhalten, und zwar in Gestalt der sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniak fast unlöslichen Doppelverbindung des Carninsilbers mit Silbernitrat; aus dieser freigemacht, krystallisierte es in weissen mikrokristallini- schen, ein Molekül Krystallwasser enthaltenden Massen, die sich in heissem Wasser ziemlich leicht lösten, mit Bleiwasser den charakteristischen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag gaben und mit Platinchlorid in salzsaurer Lösung ein gelbes, schön krystallisiertes Doppelsalz lieferten. Die bei 100° getrocknete, wasserfreie Substanz enthielt 42.69 pCt. C, 4.20 pCt. H, 28.71 pCt. N, 24.40 pCt. O (ber. für  $C_7H_8N_4O_3$ : 42.85 pCt. C, 4.08 pCt. H, 28.57 pCt. N, 24.50 pCt. O) und die Platinverbindung 34.26 pCt. Pt (ber. für  $C_7H_8N_4O_3 \cdot HCl \cdot PtCl_4$ : 34.19 pCt.).

Von den Xanthinkörpern ist wohl vorauszusetzen, dass sie sämmtlich durch Spaltung von Nucleinsubstanzen entstehen, wenngleich die betreffs des Carnins sehr spärlichen Angaben hinsichtlich dieses Stoffes zur Vorsicht mahnen. Da die Nucleine Bestandtheile aller entwickelungsfähigen Gewebe sind, so ist die bekanntlich ganz allgemeine Verbreitung auch der verschiedenen Xanthinkörper im Pflanzenreiche leicht erklärlich, besonders wenn man deren nahe Verwandtschaft bedenkt (Ueberführung des Guanins in Xanthin und des Adenins in Hypoxanthin durch salpetrige Säure, Oxydation des Carnins zu Hypoxanthin durch Brom oder Salpetersäure); dass sie demnach auch aus den Nucleinen der Rübe abgespalten werden und angesichts ihrer grossen Beständigkeit gegen Alkalien unverändert bis in die Endprodukte der Fabrikation gerathen, lässt sich daher unschwer verstehen, wenngleich die Form, in der diese Wanderung statthat, fraglich bleibt. Grosser Schwierigkeit bietet aber die Erklärung des gleichzeitigen Vorhandenseins solcher Stoffe, die, wie z. B. das Asparagin, in freiem Zustande durch Alkalien zersetzt werden, also eigentlich gleich bei der Kalkscheidung der Rübensäfte völlig zerlegt werden müssten. Nun bildet es allerdings seit vielen Jahren einen Gegenstand berechtigter Klagen, dass diese Scheidung zumeist mit grosser Unvollständigkeit und Oberflächlichkeit vorgenommen wird, dass hieraus

fortdauernde Ammoniakentwicklung und Alkalitäts-Aenderung der Säfte während der weiteren Fabrikation entspringt, und dass man, infolge übermässiger Anwendung von schwefliger Säure, nur allzu häufig in saurer statt in alkalischer Lösung arbeitet; der Einfluss der artiger Umstände muss unbedingt in Betracht gezogen werden, zu einer völlig genügenden Deutung reicht er aber nicht aus; insbesondere bleibt es ungewiss, ob nicht einige jener Stoffe erst durch nachträgliche Zersetzung complicirterer stickstoffhaltiger Körper entstehen, und ob sie in freiem Zustande vorhanden sind oder vielleicht in Gestalt irgendwelcher beständigerer Verbindungen, die sie gegen weiteren Zerfall in gewissem Grade schützen.

Zu den Substanzen dieser Art gehören das Arginin und Guanidin, sowie das Allantoin, die in sehr kleinen Mengen aus einigen der letzten Fractionen der Phosphorwolframsäure- bzw. Quecksilbernitrat-Niederschläge gewonnen wurden. Das von Schulze u. Steiger (diese Berichte 19, 1177) entdeckte und seither in vielen Pflanzen (Lupinen, Steckrüben, Kohlrüben, Topinambur, Cichorien, ...) nachgewiesene Arginin, das nach Hedin (Z. phys. Chem. 21, 155) auch als Derivat thierischer Protein- und Horn-Substanzen auftreten kann, wird sowohl durch Phosphorwolframsäure als durch Quecksilbernitrat gefällt und lässt sich aus letzterem Niederschlage unschwer als Nitrat isoliren. Dieses krystallisierte in feinen weissen Nadeln, die sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und leicht in heißem Wasser lösten; mit Quecksilberchlorid entstand sofort eine weisse, mit Pikrinsäure etwas langsamer eine gelbe, schön krystallinische Fällung, auch setzten sich beim Erkalten der heiß mit Kupferoxyhydrat gesättigten Lösung die charakteristischen dunkelblauen, in kaltem Wasser wenig löslichen Prismen der Kupferbindung ab, und aus der schwach alkalisch gemachten Lösung war mittels Silbernitrat eine sehr schwer lösliche krystallisierte Silberverbindung gewinnbar (s. auch Hedin, a. a. O.). Die Darstellung des freien Arginins, das die Formel  $C_6H_{14}N_4O_2$  besitzt, stark alkalisch reagirt und beim Kochen mit Alkalien unter Abspaltung von Harnstoff zersetzt wird, gelang nicht; der 10.68 pCt. betragende Kupfergehalt der Kupferverbindung (ber. für  $2C_6H_{14}N_4O_2 + Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$ : 10.73 pCt.), und der 30.37 pCt. betragende Silbergehalt der Silberverbindung (ber. für  $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot AgNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ : 30.45 pCt.) stellen jedoch die Natur des Körpers ausser allen Zweifel. — Das Guanidin, das im Pflanzenreiche zuerst von Schulze (im Wickensamen) aufgefunden wurde (Z. phys. Chem. 17, 193. Diese Berichte 25, 648. Landw. Vers. 46, 383), gehört bekanntlich zu den Oxydationsproducten des Guanins, ist in freiem Zustande eine krystallinische, sehr zerfließliche, stark kaustische Masse und zerfällt beim Kochen mit Alkalien unter Entstehung von Harnstoff. Es in Substanz zu erhalten gelang eben-

falls nicht, jedoch wurde das schön krystallisierte, auch in Alkohol und Alkoholäther lösliche Chlorhydrat dargestellt und aus diesem das sehr charakteristische, in langen glänzendgelben Nadeln krystallisirende Chloraurat, enthaltend 49.28 pCt. Au (ber. für  $\text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ : 49.37 pCt.), und das in Wasser ziemlich lösliche, in absolutem Alkohol unlösliche Chloroplatinat, enthaltend 36.84 pCt. Pt (ber. für  $2\text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{HCl} + \text{PtCl}_4$ : 36.89 pCt.). — Das Allantoïn, als vegetabilisches Product zuerst von Schulze und seinen Mitarbeitern (Journ. prakt. Chem. 2, 25, 145. Z. phys. Chem. 9, 425) in den Blattknospen von Platanen und Abornarten und in der Rinde von Rosskastanien, später von Richardson u. Crampton (diese Berichte 19, 1180) auch im keimenden Weizen nachgewiesen, wird durch Quecksilbernitrat (nicht aber durch Quecksilberchlorid) gefällt und krystallisiert in farblosen, in heissem Wasser schwer, in starkem Alkohol fast gar nicht, in Alkalien aber leicht löslichen Prismen der Formel  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$  (gef. 30.20 pCt. C, 3.80 pCt. H, 35.42 pCt. N, 30.38 pCt. O; ber. 30.38 pCt. C, 3.80 pCt. H, 35.44 pCt. N, 30.38 pCt. O); die heisse wässerige Lösung ergibt auf Zusatz von Silbernitrat und etwas Ammoniak einen dichten weissen Niederschlag der Silberverbindung  $\text{C}_4\text{H}_5\text{AgN}_4\text{O}_3$  (gef. 40.76 pCt. Ag; ber. 40.68 pCt.). Da Allantoïn nicht nur beim Kochen, sondern auch schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Alkalien zersetzt wird, so ist sein Vorhandensein besonders auffällig; von seinen näheren Zersetzungsp producten, Allantoïnsäure, Hydantoïnsäure und Hydantoïn war keines aufzufinden, doch sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, dass Hydantoïn einmal aus dem Saft der bleichen Schösslinge erhalten wurde, die bei feuchtwarmem Wetter in oft erstaunlicher Länge durch das sogenannte »Auswachsen« der Rüben in den Mieten entstehen und reich an stickstoffhaltigen Verbindungen verschiedener Natur sind (Z. f. Rübenz.-Ind. 35, 159. Diese Berichte 18, 2835). Es bildete kleine weisse Krystalle, deren Schmelzpunkt, der wegen vorherigen Sinterns schwer genau festzustellen ist, bei  $214^\circ$  lag, löste sich leicht in heissem Wasser, besass die Zusammensetzung  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$  (gef. 35.85 pCt. C, 4.17 pCt. H, 27.88 pCt. N, 32.10 pCt. O; ber. 36.00 pCt. C, 4.00 pCt. H, 28.00 pCt. N, 32.00 pCt. O) und gab mit ammoniakalischem Silbernitrat eine mikrokristallinische Silberverbindung  $\text{C}_3\text{H}_3\text{AgN}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (gef. 48.02 pCt. Ag; ber. 47.93 pCt.). Bekanntlich hat man das Allantoïn als Diureïd der Glyoxylsäure und das Hydantoïn als Ureïd der Glykolsäure zu betrachten und es ist deshalb von Interesse daran zu erinnern, dass diese Säuren beide in Rübensaften nachgewiesen sind (diese Berichte 24, 3299. Z. f. Rübenz.-Ind. 41, 137); in den Rübenschösslingen dürfte übrigens das Hydantoïn, dessen Vorkommen im Pflanzenreiche meines Wissens noch nicht beobachtet worden ist, zweifellos ein Abbauproduct der Albumiinstoffe sein.

Ausser den bisher beschriebenen Substanzen konnte aus dem Phosphorwolframsäure- und Quecksilbernitrat-Niederschlage noch etwas Vernin isolirt werden. Auch diesen Körper entdeckten, wie bekannt, Schulze und seine Mitarbeiter und weisen ihn als einen im Pflanzenreiche sehr weit verbreiteten nach (Z. phys. Chem. 9, 420; 10, 80, 326. Journ. pr. Chem. II, 32, 433. Landw. Vers. 33, 89 und 46, 383), er findet sich z. B. neben Asparagin, Glutamin, Leucin, Guanin, Hypoxanthin und Adenin in Wicken, Luzerne und Klee, im Blüthenstaube vieler Gewächse, in den Kürbiskeimen und nach Ullik (Chem. Centr. 1887, 828) neben Leucin, Tyrosin, Xanthin, Hypoxanthin und Guanin auch im Malz und daher in der Bierwürze. Jedenfalls besteht ein gewisser Zusammenhang zwischen den Xanthinkörpern und dem Vernin, da dieses beim Kochen mit Salzsäure Guanin ergiebt. Durch Fällen mit Quecksilbernitrat gereinigt, krystallisierte das Vernin in feinen glänzenden Prismen, die sich in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser sowie in Alkalien leicht, in Alkohol aber gar nicht lösten und der Formel  $C_{16}H_{20}N_8O_8$  + 3 H<sub>2</sub>O entsprechen (gef. in der getrockneten Substanz 42.31 pCt C, 4.61 pCt H, 24.82 pCt N, 28.26 pCt O; ber. 42.47 pCt C, 4.42 pCt H, 24.78 pCt N, 28.33 pCt O); aus der concentrirten Lösung fällte Silbernitrat eine voluminöse, in Ammoniak lösliche Silberverbindung, die 32.45 pCt Ag enthielt (ber. für  $C_{16}H_{18}Ag_2N_8O_8$  : 32.37 pCt).

In einer Fraction des mit Quecksilbernitrat erhaltenen Niederschlages fand sich in sehr geringer, zu weiterer Untersuchung nicht ausreichender Menge noch eine Substanz vor, die dem Anscheine nach mit dem in einigen Leguminosen nachgewiesenen Vicin identisch ist (Ritthausen, diese Berichte 9, 301. Journ. pr. II, 24, 202. — Schulze, Z. phys. Chem. 15, 140). Sie krystallisierte in Sternen sehr feiner Nadeln, löste sich kaum in Wasser und Alkohol, leicht aber in Alkalien, gab eine weisse Fällung mit Quecksilberchlorid, zeigte die von Ritthausen angeführten Farbenreactionen und besass getrocknet die Zusammensetzung 33.11 pCt C, 6.00 pCt H, 17.31 pCt N, 38.58 pCt O, während die Formel  $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$ , 38.31 pCt C, 5.81 pCt H, 17.57 pCt N, 38.31 pCt O verlangt. Nach einer erst ganz kürzlich erfolgten Mittheilung Ritthausens (diese Berichte 29, 894 und 2108) ist übrigens das Vicin von glucosidartiger Natur und giebt bei der Hydrolyse u. A. reducirende Kohlenhydrate sowie Alloxantin. Es sei deshalb angeführt, dass auch letzterer Körper zuweilen im Safte der oben erwähnten bleichen Rübenachösslinge zu finden ist; er krystallisierte in kleinen schießen Täfelchen, löste sich kaum in kaltem, leicht aber in heissem Wasser, reagirte schwach sauer, reducire warme Silberlösung, zeigte die Murexid-Reaction, färbte sich mit Eisenchlorid und Ammoniak tiefblau und lieferte mit Barytwasser den charakteristischen blauen, beim Kochen allmählich verblassenden Niederschlag. Die

Analyse ergab 11.20 pCt Krystallwasser (ber. für  $C_8H_6N_4O_8 + 2H_2O$  : 11.25 pCt) und 33.69 pCt C, 2.22 pCt H, 19.79 pCt N, 44.30 pCt O (ber. für  $C_8H_6N_4O_8$  : 33.80 pCt C, 2.11 pCt H, 19.71 pCt N, 44.38 pCt O). Die Annahme, dass ein Glucosid unverändert bis in die Melasse gelangen könnte, erscheint im ersten Augenblicke befremdend; bedenkt man aber, dass z. B., wie Drenckmann (Z. f. Rübenz.-Ind. 46, 478) zeigte, Dicksäfte zuweilen grössere Mengen eines dem Rindenzellgewebe unreifer Rüben entstammenden Gerbsäure-Glucosides enthalten, das erst durch andauerndes Kochen in concentrirter, stark alkalischer Lösung bei höherer Temperatur allmäthig zerfällt, so sieht man ein, dass sich allgemeine Analogieschlüsse in dieser Richtung nicht ohne weiteres ziehen lassen.

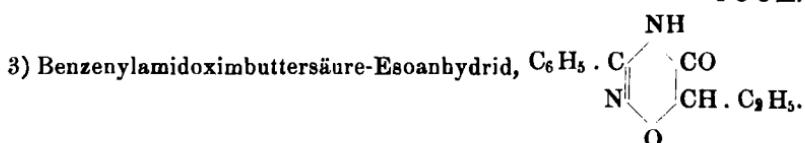
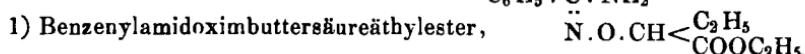
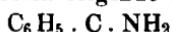
500. Alfred Werner und R. Falck: Ueber  $\alpha$ -Hydroxylaminbuttersäure.

(Eingeg. am 31. October; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn C. Schotten.)

In drei früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> wurden die Resultate mitgetheilt, welche bei der Darstellung von Hydroxylamin-Essigsäure, -Propionsäure und -Isobuttersäure gewonnen worden waren. Wir haben nun die  $\alpha$ -Hydroxylaminbuttersäure dargestellt und dabei folgende Beobachtungen gemacht.

Einwirkung von  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester auf Benzenylamidoxim.

Als Umsetzungsproducte der Einwirkung von 1 Mol.  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester auf 1 Mol. Benzenylamidoxim und 2 Mol. Alkali in alkoholischer Lösung in der Wärme treten folgende Producte auf:



Zur Trennung der drei Substanzen wird das von Alkohol befreite Reactionsgemisch mit Alkali versetzt. Der Ester bleibt unlöslich zurück, verunreinigt mit wenig Dibenzylazoxim:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1567; 27, 3350; 28, 1370.