

aus der Metalltheorie wohlbekannten Verhältnisse: $f = d$ für $x < |\alpha|$ bedeutet, daß alle Zellen unterhalb einer gewissen Energie mit der vollen zugelassenen Zahl d ausgefüllt sind; $f = 0$ für $x > |\alpha|$ heißt, daß alle übrigen Zellen leer sind. Für $d = N$ ist nur die Zelle tiefster Energie angefüllt und nimmt sämtliche N Partikeln in sich auf.

Eigentlich interessiert uns aber auch dieser Grenzfall nicht, da er nur in unmittelbarster Nähe des absoluten Nullpunkts realisiert ist. Sondern uns interessiert die Umgebung des λ -Punktes, für den α nahezu den Wert 0, genauer gesagt, einen mit wachsendem N verschwindend kleinen negativen Wert hat. Die Berechnung der Zustandsgleichung wird dann ziemlich heikel und muß hier übergangen werden. Gentile findet in Übereinstimmung mit London einen Druck, der nur von der Temperatur abhängt, wie bei einem gesättigten Dampf und eine spezifische Wärme mit ausgeprägtem Maximum im λ -Punkt. Gentile macht es auch plausibel, daß unter dem Einfluß capillarer Kräfte an der Röhrenwand eine Schichtbildung des in diesem kritischen Zustand befindlichen Gases stattfindet, die zu den oben genannten Transporterscheinungen führen kann. Die Probleme der Viscosität und Wärmeleitung werden von einem Schüler Gentiles, C. Salvetti, unter Zugrundelegung der Gentileschen Statistik nach den strengen Methoden der Gastheorie behandelt⁸⁾.

Zusammenfassend möchten wird der Hoffnung Ausdruck geben, daß das Rätsel des Heliums II durch die von Gentile erfolgreich modifizierte Bose-Statistik seine endgültige Lösung finden werde. Dazu wird es allerdings nötig sein, die Wirkung der van der Waalsschen Kräfte in Rechnung zu setzen, also von dem Gentileschen Gas zur eigentlichen Flüssigkeit überzugehen.

270. Hermann Friese, Rudolf Benze, Horst Pommer und Ruth Wiebeck: Zur Kenntnis der Inhaltsstoffe der Roggenkeime.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.
(Eingegangen am 5. Dezember 1942.)

In den letzten Jahren ist besonders den Inhaltsstoffen des Weizenkeimöls Beachtung geschenkt worden, und es gelang, aus dem unverseifbaren Anteil das Vitamin E zu isolieren. Wenn man von diesem Stoff absieht, so ist über die Chemie des Weizenkeims nicht allzuviel bekannt, auch die Phosphatidfrage ist erst in neuerer Zeit von W. Diemair¹⁾ auf eine exakte Basis gestellt worden.

Noch geringer sind unsere Kenntnisse über die Roggenkeime. So fehlt z. B. eine genaue Angabe über den Vitamin-E-Gehalt, desgleichen der Nachweis eines Phosphatids. Es gibt lediglich einige Arbeiten über die Fettsäuren der Roggenkeime²⁾ sowie ihre Bruttozusammensetzung³⁾, deren Versuchs-Unter-

⁸⁾ Die Arbeit wird in den Atti R. Accad. d'Italia, Bd. XIII, erscheinen; die Korrekturbogen sind mir vom Verf. freundlichst überlassen worden.

¹⁾ Biochem. Ztschr. **276**, 242 [1935].

²⁾ z. B. J. W. Croxford, Analyst **55**, 735 [1930]; A. W. Stout u. H. A. Schuette, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3298 [1932]; **56**, 210 [1934].

³⁾ z. B. S. Frankfurt, Landwirtsch. Versuchsstat. **47**, 449 [1896]; H. Kalning, Ztschr. ges. Getreidewes. **9**, 167 [1917]; F. Honkamp, Landwirtsch. Versuchsstat. **81**, 205 [1913].

lagen aber z. Tl. unsicher sind. In neuerer Zeit haben H. A. Schuette und R. C. Palmer⁴⁾ einige Untersuchungen veröffentlicht und unter anderem den Ligningehalt der Roggenkeime zu 6.82% festgestellt.

Wir sind seit einigen Jahren mit dem Problem der technischen Auswertung der Getreidekeime beschäftigt und haben uns auch wissenschaftlich diesem interessanten Problem zugewandt, denn die Keime enthalten alle für den Aufbau der Pflanze wichtigen Stoffe. Auch im Hinblick auf den Ursprung des Lignins dürfte eine Aufklärung der Inhaltsstoffe von Nutzen sein, wenn auch der Bestimmung von H. A. Schuette, wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden soll, mit Skepsis gegenübergetreten werden muß.

Wir richteten zunächst das Hauptaugenmerk auf die sogenannten stickstofffreien Extraktstoffe, deren Natur noch weitgehend ungeklärt ist und auf die Gewinnung eines Phosphatids. Von den fettlöslichen Stoffen interessierte uns nur der unverseifbare Anteil. Der Eiweißkomplex der Roggenkeime wurde vorläufig nicht untersucht.

Aus frischen Keimen wurden durch Methanol-Extraktion etwa 24% des Ausgangsmaterials als feste Paste erhalten, die mit Äther oder Petroläther behandelt wurde. Aus dem gewonnenen Extrakt konnte mittels Acetons ein fast weißes Phosphatid in einer Ausbeute bis zu 3% der Roggenkeime gefällt werden. Das Verhältnis P:N war 1:1.17. Fehlingsche Lösung wurde nicht reduziert. Durch Behandeln mit Methylenchlorid und Äther ließ sich das Phosphatid in einzelne Fraktionen aufteilen, die sich im Cholingerhalt unterschieden. Die endgültige Aufklärung der Komponenten steht noch aus, auffallend ist der gegenüber dem normalen Lecithin zu niedrige Kohlenstoffgehalt.

W. Diemair erreichte bei der Isolierung seines Phosphatids aus Weizenkeimen nach dem Verfahren von E. Schulze⁵⁾ nur eine Ausbeute von etwa 0.32%. Wir erhielten aus Weizenkeimen bis zu 2.5% fast weißes Phosphatid (P:N = 1:1.2), das Fehlingsche Lösung nicht reduziert und, vor Licht geschützt aufbewahrt, monatelang unverändert haltbar ist. Die Analysenwerte stimmen mit dem von Diemair isolierten Produkt gut überein.

Der nach der Fällung der Roggenkeimphosphatide verbliebene acetonlösliche Anteil (etwa 2.5% der Keime) enthält Stickstoff nur in Spuren, war aber phosphorhaltig. Er wurde zwecks Abtrennung der Fette verseift und der unverseifbare Anteil nach Entfernung der Sterine an Aluminiumoxyd nach Brockmann chromatographiert. Dabei wurden eine Anzahl Stoffe erhalten, die z. Tl. wachsähnliche Konsistenz und einen intensiven Roggengeruch besaßen, teils ölig anfielen. Ihre Kohlenstoffwerte lagen zwischen 75 und 77%, die Wasserstoffwerte zwischen 10.6—11.8%. Die Analysendaten einer Fraktion (80.84% C und 11.67% H) stimmten gut auf das Vitamin E. Sie gab auch die Reaktion nach A. Emmerie. Jedoch war die Reaktion nach M. Furter nur sehr schwach. Inwieweit hier Analogien mit dem von P. Karrer und Mitarbeitern⁶⁾ aus dem unverseifbaren Anteil des Weizenkeimöls isolierten Stoffen vorliegen, kann noch nicht entschieden werden.

Der vom in Äther bzw. Petroläther Löslichen befreite Methanolextrakt der Roggenkeime schied nach erneutem Versetzen mit wenig Methanol nach einiger Zeit insgesamt etwa 9% Saccharose aus. Die Methanolösung lieferte bei weiterem Fraktionieren und Umfällen z. Tl. feste, krystalline Stoffe mit

⁴⁾ Oil a. Soap **14**, 295 [1937]; Cereal Chem. **15**, 445 [1938].

⁵⁾ S. B. Bleyer u. W. Diemair, Biochem. Ztschr. **235**, 243 [1931]; **238**, 197 [1931].

⁶⁾ Helv. chim. Acta **20**, 424, 1422 [1937]; **21**, 514 [1938].

einem Schmelzpunkt zwischen 65° und 75°, z. Tl. wachsähnliche Produkte, deren Reduktionswerte 2—12% von dem der Glucose betragen und die sämtlich optisch aktiv sind.

Zur vorläufigen Charakterisierung dieser Stoffe, die alle wasserlöslich sind, wurden einige Reaktionen angestellt: Durch Vergärung mittels gewöhnlicher Hefe trat Substanzverlust bis zu 50% und Spaltung ein. Der unvergärbare Anteil enthielt eine phosphorfreie, aber stickstoffhaltige Substanz. Der vom Alkohol aufgenommene Anteil besaß ähnliche Zusammensetzung, aber noch 0.54% P. Mittels Acetons ließ sich ein krystalliner, phosphorfreier Stoff abscheiden, der als α -Amino-buttersäure identifiziert wurde.

Der acetonlösliche Teil wurde an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Aluminiumoxydschicht enthielt durchweg die gleiche phosphor- und stickstoffhaltige Substanz, aus dem Filtrat ließ sich *l*-Valin abscheiden.

Eine Spaltung des Ausgangsmaterials mittels verdünnter Schwefelsäure lieferte einen Zucker, der eine Reduktionskraft von etwa 44% der Glucose besaß, und eine stickstoffhaltige Säure mit 23.6% Barium. Der Phosphor war abgespalten worden. Acetylierende Spaltungsversuche lieferten die Kohlenhydratkomponente als Acetat, der Stickstoff-Phosphorsäure-Komplex blieb erhalten.

Diese Stoffe, deren Konstitutionsaufklärung erst im Anfang steht und die etwa 11% der Roggenkeime ausmachen, gehören weder zu den echten noch zu den wasserlöslichen Phosphatiden. Es dürfte sich hier, soweit die vorliegenden Versuchsergebnisse einen Schluß zulassen, um Kohlenhydrat-Aminosäure-Phosphorsäureverbindungen handeln, denen sicher eine physiologische Bedeutung beim Aufbau der Pflanze zukommt.

Die mit Methanol behandelten Keime wurden anschließend noch mit Petroläther oder Benzol extrahiert, wobei in etwa 7- bis 8-proz. Ausbeute ein gelbes Öl anfiel, das keine Phosphatide mehr enthielt und dessen unverseifbarer Anteil ebenfalls chromatographiert wurde, nachdem vorher die Sterine abgetrennt worden waren. Die erhaltenen Stoffe waren ölig. Ihre Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen. Aus dem Filtrat des Chromatogramms ließ sich ein ungesättigter Kohlenwasserstoff isolieren, der sehr gut krystallisierte und dessen Schmelzpunkt bei 28—30° liegt. Er ist mit dem Kohlenwasserstoff, den J. C. Drummond⁷⁾ aus Weizenkeimen isoliert hat, nicht identisch.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung eines Phosphatids aus Roggenkeimen.

3 kg gereinigte frische Roggenkeime wurden 3-mal mit je 6 l Methanol 5 Std. auf der Maschine geschüttelt, abgesaugt, mit Methanol gewaschen und die vereinigten gelben Lösungen unter verminderterem Druck eingedunstet. Es hinterblieben 740 g einer festen gelben Paste, die erschöpfend mit Petroläther behandelt wurde. Ausbeute nach dem Verjagen des Lösungsmittels 150 g gelbes Öl. Es wurde mit etwa 1.2 l Aceton versetzt, wobei 83 g eines weißen Phosphatids ausfielen.

4.769 mg Sbst.: 9.855 mg CO₂, 3.650 mg H₂O. — 5.510 mg Sbst.: 0.073 ccm N (23°, 768 mm). — 0.0953 g Sbst.: 0.1841 g (NH₄)₃PO₄.14MoO₃.

Gef. C 56.4, H 10.07, N 1.5, P 2.80.

⁷⁾ Biochem. Journ. 29, 456, 2510 [1935].

Beim Lösen in Methylchlorid blieb ein geringer Anteil eines feinen, weißen Pulvers zurück, von dem abzentrifugiert wurde. Nach dem Eindunsten ging bei Behandeln mit Aceton nichts in Lösung. Durch Behandeln in absol. Äther konnte ein schwerlöslicher Anteil abgetrennt werden, dessen Cholin-Bestimmung 1.4% ergab, während der Cholingerhalt des ätherlöslichen Phosphatids 3.87% betrug. Das Cholin wurde nach W. Roman⁸⁾ bestimmt.

Es ist auch möglich, die Phosphatide durch Extraktion der Keime mit einem Fettlösungsmittel zu gewinnen: 2.5 kg Roggenkeime wurden 2-mal mit je 5 l Äther geschüttelt und mit Äther nachgewaschen, anschließend 3-mal mit je 4.5 l Methanol 4 Stdn. auf der Maschine geschüttelt, die vereinigten Auszüge auf etwa 1 l unter verminderterem Druck eingedunstet und dann erschöpfend mit Petroläther extrahiert. Die Petrolätherlösung wurde nach dem Eindunsten mit etwa 1.2 l Aceton verrieben, wobei 58 g eines Phosphatids ausfielen. Fehlingsche Lösung wurde nicht reduziert.

0.0306 g Sbst.: 0.40 ccm N (22°, 755 mm). -- 0.0953 g Sbst.: 0.1841 g $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 1 + \text{MoO}_3$.

Gef. N 1.47, F 2.80.

Die Acetonlösung hinterließ nur einige Gramm eines stickstofffreien, aber phosphorhaltigen Öles.

Gewinnung eines Phosphatids aus Weizenkeimen.

1500 g Weizenkeime wurden 3-mal mit je 4 l Methanol behandelt, jeweils mit etwa 1 l Methanol nachgewaschen, die vereinigten Methanolösungen bis zum dünnen Sirup eingedunstet und mit Petroläther erschöpfend ausgezogen. Der Rückstand der Petrolätherlösung wurde mit der 10-fachen Menge Aceton verrieben, schnell abgesaugt und mit Aceton nachgewiesen. Es blieb ein weißliches Produkt zurück.

0.01975 g Sbst.: 0.04080 g CO₂, 0.0152 g H₂O. -- 0.02080 g Sbst.: 0.30 ccm N (19°, 750 mm). -- 0.05276 g Sbst.: 0.1060 g $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 14\text{MoO}_3$.

Gef. C 56.37, H 8.61, N 1.63, P 2.92 (Diemair: Gef. N 1.58, P 3.25).

Die gelbe Acetonlösung hinterließ 46.7 g eines phosphorhaltigen Öls.

Aufarbeitung des Unverseifbaren des acetonlöslichen Anteils der Roggenkeime.

Die Acetonlösung hinterließ nach der Abtrennung der Phosphatide und Verdunsten des Lösungsmittels 67 g eines Öls, aus dem sich nach mehrtätigem Stehenlassen in der Kälte Krystalle abschieden, die sich als Sitosterin erwiesen. Insgesamt konnten 8.1 g isoliert werden.

54 g des Öls wurden mit einem 20-proz. Überschuß einer 20-proz. methylalkohol. Kalilauge in einer Stickstoff-Atmosphäre unter Rühren bei 30° verseift, und dann mit peroxydfreiem Äther extrahiert. Es wurden 5.3 g Unverseifbares erhalten. Anschließend wurde in Alkohol aufgenommen und die noch vorhandenen Sterine mit 1-proz. alkohol. Digitonin-Lösung gefällt. Auf diese Art und Weise konnten noch 1.17 g Sitosterin nachgewiesen werden. Der sterinfreie Rückstand wog 4.1 g. Davon wurden 3 g in 150 ccm Petroläther gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Nach dem Entwickeln des Chromatogramms wurden sechs verschieden gefärbte Zonen beobachtet, die mit Methanol eluiert wurden.

⁸⁾ Biochem. Ztschr. 219, 218 [1930].

Die erste Zone lieferte ein gelbes Wachs (0.1 g), das einen starken Roggengeruch besaß.

4.847 mg Sbst.: 13.380 mg CO₂, 4.61 mg H₂O.
Gef. C 76.68, H 10.84.

Die zweite Zone lieferte ebenfalls ein gelbes Wachs (0.08 g).

4.758 mg Sbst.: 12.530 mg CO₂, 4.390 mg H₂O.
Gef. C 74.16, H 10.66.

Die dritte Zone enthielt ein gelbes Öl (0.08 g).

4.414 mg Sbst.: 11.368 mg CO₂, 4.080 mg H₂O.
Gef. C 73.24, H 10.79.

Die vierte Zone enthielt einen wachsartigen Stoff (0.14 g).

2.104 mg Sbst.: 6.125 mg CO₂, 2.190 mg H₂O.
Gef. C 79.70, H 11.69.

Die fünfte Zone ist ebenfalls wachsartig (0.2 g).

4.539 mg Sbst.: 13.265 mg CO₂, 4.670 mg H₂O.
Gef. C 80.84, H 11.67.

Die sechste Zone stellt ein farbloses, zur Krystallisation neigendes Öl dar.

3.114 mg Sbst.: 8.575 mg CO₂, 3.000 mg H₂O.
Gef. C 75.10, H 10.78.

Das Filtrat (1.71 g) ist eine blaßgelbe, ölige Flüssigkeit, die nach längerein Stehenlassen krystallisiert.

3.041 mg Sbst.: 8.465 mg CO₂, 3.160 mg H₂O.
Gef. C 76.93, H 11.76.

Untersuchung des methanolöslichen Extrakts der Roggenkeime.

Der vom Petrolätherlöslichen befreite Methanolextrakt, insgesamt etwa 590 g, wurde mit wenig Methanol versetzt und einige Zeit sich selbst überlassen, bis die eingetretene Krystallbildung beendet war. Dann wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen, die Methanolösung wieder konzentriert, einige Zeit stehengelassen, wobei sich noch weitere Krystalle abschieden. Insgesamt wurden 265 g eines weißen Pulvers erhalten, das sich nach Schmelzpunkt, Drehung und CH-Bestimmung als Rohrzucker erwies.

0.02532 g Sbst.: 0.03915 g CO₂, 0.01502 g H₂O.
C₁₂H₂₂O₁₁. Ber. C 42.02, H 6.43. Gef. C 42.20, H 6.43.

Die Ausbeute war bei den verschiedenen Ansätzen etwas schwankend; es ist von Vorteil, den Methanolextrakt nur bis zum Sirup einzudunsten. Mitunter enthält die Saccharose noch Spuren von Stickstoff, die sich sehr schwer abtrennen lassen.

Die methanol. Mutterlauge stellt einen gelben Sirup dar, der auch nach monatelangem Stehenlassen nicht mehr krystallisiert und die letzten Spuren Lösungsmittel hartnäckig zurückhält. Er wird nach längerem Behandeln im Vak. fest. Die Durchschnittswerte sind 41.5% C, 6.5% H, 1.9% N und 0.3% P, der Reduktionswert beträgt etwa 5% von dem der Glucose. Mit dieser Substanz wurden verschiedene Versuche angestellt.

Fraktionierung: Durch Behandeln mit Äthanol in der Kugelmühle lässt sich ein gelber Stoff (42.0% C, 6.8% H, 2.1% N und 0.39% P) abtrennen. Durch Lösen in

Methanol in der Wärme und Fällen mit Aceton bleibt in 10-proz. Ausbeute in der Mutterlauge ein wachsartiger Stoff zurück (2.74 % N, 0.15 % P).

Die Acetonfällung ist nicht mehr vollständig in Methanol löslich und kann in mehrere kristalline Fraktionen zerlegt werden, die um 70° schmelzen (41.5 bis 42% C, 6.4 bis 6.8% H, 0.6 bis 2.8% N, 0.24 bis 0.45% P). Reduktionswert gegenüber Glucose 2 bis 13%.

Der äthanollösliche Anteil kann mittels Acetons fraktioniert umgefällt werden. Die Daten der einzelnen Fraktionen gleichen denen der äthanolunlöslichen Stoffe, nur besitzen sie eine wachsartige Konsistenz und einen etwas erhöhten Stickstoffgehalt und Reduktionswert.

Acetylierung: 60 g wurden mit 600 ccm Essigsäureanhydrid und 1 ccm konz. Schwefelsäure 8 Tage mit Glasperlen auf der Maschine geschüttelt, wobei vollständige Lösung eintrat. Nach dem Versetzen mit der auf Schwefelsäure ber. Menge Bariumacetat wurde unter verminderterem Druck bis zum Sirup eingedunstet und anschließend mit Äther behandelt. Die Ätherlösung hinterließ nach dem Eindunsten 59 g eines hellen Sirups, der 72.97% Essigsäure enthielt, dagegen nur Spuren von Stickstoff und Phosphor. Es handelt sich unzweifelhaft um ein Zuckeracetat.

0.220 g Sbst. verbr. 13.50 ccm $n/5$ -NaOH.

Die von Äther nicht aufgenommene Substanz wurde mit insgesamt 700 ccm Aceton behandelt und zentrifugiert. Unlöslich verblieben 8.8 g Bariumsulfat, welches mit einer stickstoff- und phosphorhaltigen Substanz etwas verunreinigt war. Die Acetonlösung wurde auf 150 ccm eingedunstet und mit 800 ccm Äther gefällt.

0.224 g Sbst. verbr. 10.02 ccm $n/5$ -NaOH. — 0.0226 g Sbst.: 0.43 ccm N (24°, 763 mm).
0.0633 g Sbst.: 0.0153 g $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 14\text{MoO}_3$.

Gef. Essigsäure 53.56, N 2.19 und P 0.35.

Aus der Aceton/Ätherlösung ließen sich noch 4.5 g eines Sirups isolieren.

0.0266 g Sbst.: 0.97 ccm N (23°, 752 mm). — 0.0633 g Sbst.: 0.0420 g $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 14\text{MoO}_3$. — 0.1925 g Sbst. verbr. 8.38 ccm $n/5$ -NaOH.

Gef. N 4.11, P 0.96, Essigsäure 52.24.

Spaltung mittels Schwefelsäure: 25 g der Ausgangssubstanz wurden mit 300 ccm 5-proz. Schwefelsäure 8 Std. im Ölbad gekocht, von dem 1.3 g betragenden stickstoffhaltigen, dunklen Rückstand abgesaugt und die Reaktionslösung unter verminderterem Druck eingedunstet. Das Destillat verbrauchte 11.4 ccm $n/5$ -NaOH. Nach dem Versetzen mit 250 ccm Wasser wurde mit Bariumcarbonat in der Hitze neutralisiert, abgesaugt und unter verminderterem Druck zur Trockne gedunstet, dabei blieben 21 g braune Substanz zurück, die durch vorsichtiges Behandeln mit Äthanol in zwei Anteile zerlegt werden konnte.

Die äthanollösliche Fraktion (11 g) stellt einen phosphor- und stickstofffreien Sirup dar, der einen Reduktionswert von 44% der Glucose besaß.

4.817 mg Sbst.: 7.080 mg CO_2 , 2.720 mg H_2O . — 0.0525 g Sbst.: 7.562 mg Cu.
Gef. C 40.11, II 6.32.

Die äthanolunlösliche Fraktion ist ziemlich braun gefärbt, gleichfalls phosphorfrei.

0.0254 g Sbst.: 1.04 ccm N (24°, 759 mm). — 0.1548 g Sbst.: 0.0620 g BaSO_4 .
Gef. N 4.5, Ba 23.57.

Vergärung und Chromatogramm: 86 g der Ausgangssubstanz wurden in 5-proz. Lösung mit der gleichen Menge gewöhnlicher Hefe vergoren, über Kieselgur abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und die Lösung

im Vak. zur Trockne gebracht. An unvergärbarer Substanz blieben 42.5 g zurück, eine Nachgärung war erfolglos. Beim Behandeln mit Äthanol blieben 19 g eines festen Produkts unlöslich zurück, das Spuren Phosphor enthielt, die aber durch Bariumcarbonat entfernt werden konnten.

4.781 mg Sbst.: 6.980 mg CO₂, 2.998 mg H₂O. — 0.0210 g Sbst.: 1.35 ccm N (24°, 757 mm).

Gef. C 39.6, H 6.8, N 7.36.

Der alkohollösliche Anteil hatte ein Gewicht von 23 g, er wurde in 250 ccm Methanol gelöst und mit 1 l Aceton gefällt. Der Niederschlag (1.8 g) war krystallin und stickstofffrei.

0.01893 g Sbst.: 0.03080 g CO₂, 0.01420 g H₂O. — 0.0211 g Sbst.: 2.33 ccm N (27°, 757 mm).

Gef. C 44.37, H 8.39, N 12.52.

Durch vorsichtiges Umkristallisieren aus Alkohol konnten gegen 300° schmelzende Krystalle isoliert werden, deren Kupfersalz veilchenblaue Nadeln bildete. Es handelte sich unzweifelhaft um α -Amino-buttersäure.

Die Acetonlösung wurde eingedunstet, 13 g der Substanz in 500 ccm Methanol gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Nach dem Entwickeln des Chromatogramms mit Methanol konnte keine ausgesprochene Zonenbildung beobachtet werden, die Säule wurde in drei Teile zerlegt und eluiert. Die so erhaltenen drei Fraktionen waren sämtlich sirupartig und bräunlich. Ihr Gewicht betrug 4.4 g, ein Teil des Phosphors war in der Säule zurückgehalten worden.

4.704 mg Sbst.: 6.645 mg CO₂, 2.650 mg H₂O. — 3.82 mg Sbst.: 0.205 ccm N (23°, 768 mm). — 22.9 mg Sbst.: 3.92 mg (NH₄)₃PO₄.14MoO₃.

Gef. C 33.53, H 6.30, N 6.25, P 0.25.

Aus dem Filtrat konnten 6.75 g einer phosphorfreien Substanz (48.67% C, 9.68% H, 10.58% N). Nach längerem Stehenlassen setzte Kristallisation ein und es konnte jetzt ein gegen 288° schmelzender Körper isoliert werden, der ein charakteristisches Kupfersalz gab und als *l*-Valin angesprochen werden kann.

0.01910 g Sbst.: 0.03576 g CO₂, 0.01570 g H₂O. — 0.01991 g Sbst.: 1.98 ccm N (22°, 766 mm).

C₅H₁₁O₂N. Ber. C 51.24, H 9.47, N 11.96. Gef. C 51.06, H 9.20, N 11.37.

Aufarbeitung des Petrolätherauszugs der Roggenkeime.

Die mit Methanol extrahierten Roggenkeime wurden mit 4.5 l Petroläther einige Tage stehen gelassen und nach dem Absaugen des Lösungsmittels noch einmal mit 4.5 l Petroläther 6 Stdn. geschüttelt. Eine dritte Extraktion erwies sich als nicht notwendig, da nur noch 1.4 g vom Petroläther aufgenommen wurden. Die Ausbeute an Petrolätherlöslichem betrug 188.4 g. Zur Vorsicht wurde noch einmal mit 1.2 l Aceton verrieben, wobei jedoch nur 0.7 g eines phosphatidähnlichen Produktes zurückblieben. Aus dem Öl schieden sich auch nach längerem Stehenlassen keine Sterine ab. Es wurde nun wie vorher beschrieben verseift und mit Petroläther erschöpfend extrahiert. Die Petrolätherauszüge hinterließen einen Rückstand von 10 g, der in Pentan gelöst wurde. Beim Aufbewahren im Tiefkühlschrank konnten 4.9 g Sito-sterin abgetrennt werden. Das zurückgebliebene Öl wurde in Alkohol auf-

genommen und der Rest der Sterine mit 1-proz. Digitonin-Lösung gefällt. Es konnten aber nur noch 0.3 g Sitosterin isoliert werden.

4.26 g des Öls wurden in 150 ccm Petroläther gelöst und der chromatographischen Adsorption an Aluminiumoxyd unterworfen. Beim Entwickeln des Chromatogramms konnten sechs Zonen beobachtet werden. Nach der Elution mit Methanol wurden folgende Stoffe isoliert.

1. Zone: 0.15 g, gelbes, dickflüssiges Öl.

5.108 mg Sbst.: 10.390 mg CO₂, 3.440 mg H₂O. — Gef. C 83.54, H 11.35.

2. Zone: 0.48 g, orangegelbes, dickflüssiges Öl.

5.320 mg Sbst.: 16.020 mg CO₂, 5.430 mg H₂O. — Gef. C 82.13, H 11.42.

3. Zone: 0.8 g, goldgelbes Öl.

3.023 mg Sbst.: 8.210 mg CO₂, 3.170 mg H₂O. — Gef. C 74.07, H 11.73.

4. Zone: 0.25 g, gelbes Öl.

4.398 mg Sbst.: 13.500 mg CO₂, 4.670 mg H₂O. — Gef. C 84.03, H 11.88.

5. Zone: 0.28 g, gelbes Öl.

5.345 mg Sbst.: 16.450 mg CO₂, 5.520 mg H₂O. — Gef. C 83.94, H 11.55.

6. Zone: 0.8 g, gelbes Öl.

4.989 mg Sbst.: 14.905 mg CO₂, 5.270 mg H₂O. — Gef. C 81.48, H 11.82.

Aus dem Filtrat (0.7 g) schieden sich beim Eindunsten Krystalle ab, die nach der Reinigung bei etwa 30° schmelzen und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff darstellen.

15.80 mg Sbst.: 50.010 mg CO₂, 18.80 mg H₂O. — Gef. C 86.5, H 13.4.

271. Oskar Stecher und Egon Wiberg: Über einen nichtflüchtigen, polymeren Aluminiumwasserstoff (AlH₃)_x und einige flüchtige Verbindungen des monomeren AlH₃.

[Aus d. anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität München.]

(Eingegangen am 1. Dezember 1942.)

Mit dem Nachweis der Existenz eines Zinn-, Blei-, Wismut- und Poloniumwasserstoffs durch F. Paneth und Mitarbeiter¹⁾ wurde in den Jahren 1918—1920 das System der Wasserstoffverbindungen der Elemente vervollständigt und gezeigt, daß alle bis zu 4 Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente flüchtige Wasserstoffverbindungen zu bilden imstande sind. Seitdem war auf diesem Gebiet keine Fortentwicklung mehr zu verzeichnen. Insbesondere blieb die Frage unbeantwortet, ob die von A. Stock und Mitarbeitern²⁾ seit dem Jahre 1912 aufgefundenen Borwasserstoffe lediglich eine Ausnahme der obigen Regel darstellten oder ob diese Regel auf alle bis zu 5 Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente auszudehnen sei, der Gruppencharakter also auch in der 3. Gruppe bis zum letzten Glied hin gewahrt bleibe.

¹⁾ B. 51, 1704, 1728 [1918]; 52, 2020 [1919]; 53, 1693 [1920].

²⁾ A. Stock u. C. Massenez, B. 45, 3529 [1912].