

Ein Beitrag zur Frage der Konstitution des Phytins.

Von

E. Winterstein.

(Aus dem agritektur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)

(Der Redaktion zugegangen am 16. Oktober 1908.)

Im Jahre 1897¹⁾ habe ich gezeigt, daß die aus Senfsamen (*sinapis nigra*) mit Hilfe von Essigsäure extrahierbare organische phosphorhaltige Substanz bei der Spaltung mit Säuren unter Druck Inosit liefert, und man durfte wohl annehmen, daß diese Substanz eine mit Inosit gepaarte Phosphorsäure einschloß.

S. Posternak²⁾ hat dann später eine Methode zur Darstellung einer einheitlichen Substanz angegeben, welche in ihrer Zusammensetzung mit einer Inositphosphorsäure übereinstimmt. Das saure Ca-Mg-Salz dieser Säure wurde mit dem Namen Phytin³⁾ belegt und wird von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel als wertvolles Heilmittel in den Handel gebracht.

Posternak hat für die aus dem Phytin darstellbare Säure eine Konstitutionsformel angegeben, wonach dieselbe eine Anhydrooxymethylendiphosphorsäure sein soll; eine Ansicht, welche besonders seitens der Pflanzenphysiologen großen Anklang gefunden hat. Die Ansicht Posternaks wird hauptsächlich durch die Befunde unterstützt, welche der Genannte bei der Molekulargewichtsbestimmung der aus dem Phytin darstellbaren Säure nach der kryoskopischen Methode (Ermittlung der Depression des

¹⁾ Über einen phosphorhaltigen Pflanzenbestandteil, welcher bei der Spaltung Inosit liefert, Ber., Bd. XXX, S. 2299.

²⁾ Man vergleiche die Arbeiten: *Revue générale de Botanique*, 1900, Bd. XII, S. 5; *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1903, Bd. CXXXVII, S. 202; *ibid.*, S. 337, S. 439.

³⁾ *Comptes rendus des séances de la Société de Biologie*, Bd. LV, S. 1190.

Gefrierpunktes des Wassers) erhalten hat. Da wir aber über die Größe der elektrolytischen Dissoziation solcher komplexen Verbindungen keine eingehenden Untersuchungen besitzen, so lassen die erhaltenen Zahlen auch eine andere Deutung zu. Vom rein chemischen Gesichtspunkt müßte die Kondensation von Formaldehyd zu Inosit, welche nach Posternak bei der Spaltung mit Schwefelsäure quantitativ verlaufen soll, als eine ohne Analogie dastehender, höchst eigenartiger Vorgang bezeichnet werden. Es sind daher auch von verschiedener Seite¹⁾ Bedenken gegen die von Posternak angegebene Konstitutionsformel des Phytins geäußert worden.

Nach dem von mir gemachten Befund, wonach das Phytin bei der Spaltung mit Laugen unter Druck Inosit und Alkali-phosphate liefert, muß es als recht wahrscheinlich bezeichnet werden, daß dem Phytin eine gepaarte Inositphosphorsäure, die man wohl mit dem Namen Phytinsäure bezeichnen darf, zugrunde liegt.

Über die diesbezüglichen Versuche möchte ich im folgenden berichten. Das Phytin ist außerordentlich widerstandsfähig gegen Alkalien; beim Erhitzen mit gesättigter Barytlösung auf 180° während 20—30 Stunden werden nur sehr kleine Mengen Inosit gebildet; erhitzt man etwa 100 Stunden mit 10%iger Natronlauge, so lassen sich aus dem Reaktionsgemisch auch nur kleine Mengen Inosit isolieren. Bessere Ausbeuten erhält man nach folgendem Verfahren.²⁾ 10 g Phytin werden in einem zylinderförmigen mit Hahn versehenen Kupferautoklaven mit 200 ccm 20%iger Natronlauge 20—24 Stunden auf 220—230° erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man die Flüssigkeit in ein Becherglas, rührt um, wobei eine Ausscheidung von Alkali-phosphat stattfindet, nach längerem Stehen saugt man die nahezu farblose Lösung von dem ausgeschiedenen Krystallbrei

¹⁾ C. Neuberg und B. Bruhn, *Biochemische Zeitschrift*, Bd. V, S. 443, 1907. — *Ibid.*, C. Neuberg, Bd. VI, S. 557, 1908.

²⁾ Auch nach dem zu beschreibenden Verfahren erhält man viel weniger Inosit als bei der Spaltung mit Säuren. Der Grund dieser Erscheinung dürfte vielleicht darin liegen, daß der Inosit von Laugen bei Temp. über 200° verändert wird. Dies soll noch geprüft werden.

ab, wäscht die Krystalle mit verdünntem Alkohol einige Male aus und fällt die noch vorhandene Phosphorsäure mit Baryumhydroxyd in der Siedehitze quantitativ aus, die vom Baryumphosphat getrennte Lösung wird mit Eisessig nahezu neutralisiert und die schwach alkalische Lösung mit Bleiessig gefällt, die Flüssigkeit aufgeköcht; nach einiger Zeit bringt man die feine Ausscheidung auf die Nutsche, wäscht mit Wasser wiederholt aus. Die Bleifällung wird mit Wasser fein zerrieben und in der Hitze mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Bleisulfid getrennte farblose Lösung wird auf ein kleines Volumen eingeeengt, mit Alkohol versetzt und aufgeköcht, wobei eine amorphe Ausscheidung erfolgt; man trennt die entstandene Fällung von der Flüssigkeit, fügt soviel absoluten Alkohol hinzu, bis eine schwache Trübung auftritt, und läßt einige Zeit stehen, hierbei scheiden sich feine Nadeln aus, welche aus verdünntem Alkohol und zuletzt aus Wasser umkrystallisiert wurden.¹⁾ Die Krystalle zeigten folgendes Verhalten: Die Zusammensetzung der bei 110° getrockneten Substanz stimmte ziemlich gut auf die Formel $C_6H_{12}O_6$. Die Krystalle schmolzen bei 221° gleichzeitig mit einem Inositpräparat²⁾ unserer Sammlung, den gleichen Schmelzpunkt zeigte auch ein Gemisch des isolierten Körpers mit Inosit.

Sie gaben die sogenannte Scherersche Reaktion. Rosa-färbung beim Erhitzen mit Salpetersäure und darauffolgendem Eindunsten mit Chlorcalciumammoniak. Die Substanz schmeckt süß, in Wasser ist sie leicht löslich, aus der wässrigen Lösung scheiden sich beim Verdunsten im Exsikkator stark glänzende sechsseitige Krystalle aus, welche beim Trocknen bei 110° undurchsichtig werden und dabei 2 Moleküle Krystallwasser verlieren. Die wässrige Lösung reduziert eine mit Natronlauge versetzte ammoniakalische Lösung von Silbernitrat. Eine 2%ige wässrige Lösung zeigte im 5 cm-Rohr im Soleil-Ventzke-

¹⁾ Es wurden drei verschiedene Versuche ausgeführt, wobei die Temperatur des Erhitzens und die Dauer etwas variiert wurde; das Ergebnis war in allen drei Fällen das gleiche.

²⁾ Der Schmelzpunkt wird für Inosit verschieden angegeben. In Lippmanns Chemie der Zuckerarten, Bd. I, S. 1027, ist für i-Inosit 225° angegeben.

schen Apparat keine Drehung. Die bei der Spaltung des Phytins mit Laugen erhaltene Substanz stimmt somit in ihren Eigenschaften mit Inosit überein.

C. Neuberg sagt am Ende seiner Abhandlung: «Danach ist die Auffassung des Phytins als Inositphosphorsäure begründet». Durch den von mir gemachten Befund erhält diese Auffassung eine weitere Stütze. Ich möchte noch hinzufügen, daß ich schon vor längerer Zeit, noch vor dem Erscheinen der Arbeit Neubergs, die beschriebenen Versuche ausgeführt habe, aus äußeren Gründen aber habe ich die Befunde nicht früher publiziert, besonders auch deshalb, weil ich die Ergebnisse der Synthese der Inositphosphorsäure, die bei uns im Gange ist, noch abwarten wollte.

Dem Inosit scheint im Stoffwechsel der Säugetiere eine bis jetzt noch unbekannte, aber wohl wichtige Rolle zuzukommen,¹⁾ da wir diese Verbindung als Bestandteil wichtiger Organe vorfinden. Da nun das Phytin höchstwahrscheinlich eine Inositphosphorsäure ist,²⁾ so ist anzunehmen, daß dasselbe durch eine hydrolytische Spaltung, nicht erst durch eine Synthese aus dem Formaldehyd entsteht. U. Suzuki, K. Joshinuwa und M. Takaishi³⁾ fanden, daß das Phytin durch ein besonderes Ferment «Phytase» gespalten wird.

¹⁾ P. Mayer, Über das physiologische Verhalten des Inosits, Biochemische Zeitschrift, Bd. II, S. 393, 1907; *ibid.*, Bd. VI, S. 531, 1908.

²⁾ Über Inositurie und die physiologische Bedeutung des Inosits. E. Starkenstein, Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie, Bd. V, S. 378, 1908.

³⁾ Über ein Enzym Phytase, das Anhydro-oxymethylen-diphosphorsäure spaltet. Bull. of the College of Agriculture, Tokio, Imp. University, Bd. VII, S. 503, 1907.
