

$\alpha$ -Naphthoesäure,  $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.COOH.

Das Natriumsalz der  $\alpha$ -Naphthoesäure wurde bei 350° in Gegenwart von Nickeloxyd unter denselben Bedingungen wie die  $\beta$ -Naphthoesäure der Hydrogenisation unterworfen, wobei aber ganz andere Resultate erhalten wurden. Das Reaktionsprodukt bestand hauptsächlich aus einem bei 215—220° siedenden flüssigen Kohlenwasserstoff, der sich nach seinen Eigenschaften und den Ergebnissen der Analyse als das Tetrahydro-naphthalin erwies.

0.2048 g Subst.: 0.6846 g CO<sub>2</sub>, 0.1588 g H<sub>2</sub>O. — 0.1950 g Stbst.: 0.6543 g CO<sub>2</sub>, 0.1536 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 90.90, H 9.09.

Gef. » 91.17, 91.47. » 8.67, 8.75.

Ein speziell angestellter Versuch zeigte ferner, daß die Naphthoesäuren bei hohen Temperaturen und Drucken in Gegenwart von Kupferoxyd keine Hydrogenisation erleiden.

St. Petersburg, 14./27. April 1909, Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie.

### 310. P. A. Levene und W. A. Jacobs: Über die Pentose in den Nucleinsäuren.

(Eingegangen am 14. April 1909.)

[Aus dem Rockefeller-Institute for Medical Research, New York.]

In den letzten Jahren ist nachgewiesen worden, daß einige Nucleinsäuren in ihrem Molekül eine Pentose enthalten. Eine eingehende Untersuchung über die Natur dieser Pentose wurde bisher nur von C. Neuberg<sup>1)</sup> ausgeführt. Dieser Forscher benutzte als Ausgangsmaterial das Nucleoprotein der Pankreasdrüse und kam zu dem Schluß, daß die darin vorliegende Pentose eine *l*-Xylose ist. Auch aus dem Nucleoprotein der Leber sollte man denselben Zucker isolieren können, und schließlich wollten Neuberg und Brahn<sup>2)</sup> die *l*-Xylose auch in der Inosinsäure nachgewiesen haben. Die Nucleinsäuren, in denen eine Pentose vorkommt, sind: die Guanylsäuren (aus der Leber und der Pankreasdrüse), die Hefe-Nucleinsäure und die Inosinsäure. Was die Natur der Pentose in der Inosinsäure angeht, so ist durch die Arbeiten von Haiser und Wenzel<sup>3)</sup> und von uns festgestellt, daß sie keine Xylose und auch

<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 1467 [1902].    <sup>2)</sup> Biochem. Ztschr. **5**, 438 [1907].

<sup>3)</sup> Monatsh. für Chem. **30**, 147 [1909].

keine Arabinose ist. Die Substanz ist auch keine Lyxose, da es uns gelungen ist, aus synthetisch dargestellter Lyxose ein Xylosazon zu gewinnen, während das Osazon der Carnose (wir möchten provisorisch diesen Namen für die Pentose vorschlagen) ein Osazon mit anderen Eigenschaften liefert. Auch einige Derivate der Carnose sind von denen der Ribose wie sie von Fischer und Piloty angegeben sind, in ihren Eigenschaften abweichend. Die schon jetzt erhaltenen Resultate scheinen jedoch zu der Annahme zu berechtigen, daß die Carnose zur Arabinose-Gruppe gehört.

Nun hat sich erwiesen, daß die Pentose in anderen Nucleinsäuren der Carnose in manchen Eigenschaften ähnlich ist, und daß sie sich von der *l*-Xylose unterscheidet. Schon vor einem Jahre haben Levene und Mandel<sup>1)</sup> die Beobachtung gemacht, daß man bei der Hydrolyse der Leber-Guanylsäure zu einer linksdrehenden Pentose gelangt. Das Drehungsvermögen des Osazons konnte aber wegen der Dunkelheit der Lösung nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Nun ist es uns jetzt gelungen, durch Umkrystallisieren aus Pyridin-Wasser-Gemisch Osazone zu erhalten, welche sich in Pyridin-Alkohol nach Neuberg mit ganz heller Farbe auflösten, und so ist es möglich geworden, festzustellen, daß das Osazon ein anderes Drehungsvermögen als die Xylose besitzt.

Weiter ist es gelungen, zu bestimmen, daß das Drehungsvermögen des Zuckers aus der Leber-Guanylsäure denselben Wert besitzt wie bei der Carnose.

Auch aus der Pankreas-Guanylsäure gelang es, einen linksdrehenden Zucker zu erhalten, welcher ein Phenylosazon mit den Eigenschaften des Carnosazons lieferte.

Aus der Hefe-Nucleinsäure ist es ebenfalls gelungen, ein Phenylosazon mit demselben Drehungsvermögen wie das Carnosazon zu erhalten. Es ist uns aber bis jetzt nicht gelungen, den freien Zucker in genügender Reinheit darzustellen, um sein wahres Drehungsvermögen zu bestimmen. Dieses ist aber Boos<sup>2)</sup> gelungen. Bei der Hydrolyse des Kupfersalzes der Hefe-Nucleinsäure erhielt er eine linksdrehende Lösung, aus welcher er weiter ein Phenylosazon und ein Benzyl-phenylhydrazon darstellte. Scheinbar waren die von ihm erhaltenen Derivate stark verunreinigt, da sie ihn zu kaum möglichen Schlüssen über die Natur der reduzierenden Substanz führten. Auffallend ist, daß der Schmelzpunkt des Benzyl-phenylhydrazons, welches Boos darstellte, mit dem Schmelzpunkte des rohen Benzyl-phenylhydrazons der Carnose identisch war. Beim Umkrystallisieren aus

<sup>1)</sup> Biochem. Ztschr. **10**, 221 [1908].

<sup>2)</sup> Journ. f. Biol. Chemistry **5**, 469 [1908].

Essigäther stieg der Schmelzpunkt des Carnose-Benzyl-phenyl-hydrazons aber an.

Nach alledem muß die alte Ansicht über die Natur der in Nucleinsäuren vorkommenden Pentose aufgegeben werden. Mit der Aufklärung der wahren Natur der Substanz sind wir jetzt beschäftigt.

#### Experimenteller Teil.

Die Inosinsäure. — In früheren Mitteilungen über die Inosinsäure wurde schon angegeben, daß die aus dieser Substanz erhaltene Pentose sich von der *l*-Xylose und *l*-Arabinose unterscheidet, und zwar in Folgendem: Im Schmelzpunkt und Drehungsvermögen des Zuckers, im Schmelzpunkte des Benzyl-phenyl-hydrazons. Seitdem sind noch andere Derivate dargestellt worden, welche sich von den entsprechenden Derivaten der *l*-Xylose oder *l*-Arabinose unterscheiden. Das Vorliegen von *d*-Lyxose muß man gleichfalls auf Grund des Drehungsvermögens des Phenylsazons ausschließen.

Phenylhydrazon. 0.4 g des Zuckers wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit 0.27 g Phenylhydrazin versetzt. Die Lösung wurde bei 35° 24 Stunden lang stehen gelassen. Dann krystallisierten große, dicke, sechseckige Prismen aus. Die Lösung wurde mit mehreren Volumen trockenem Äther versetzt und im Eisschrank 18 Stunden lang stehen gelassen. Hierdurch schieden sich noch lange Nadeln aus. Die Krystalle wurden abgesaugt und zweimal aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt blieb konstant. Aus der Mutterlauge konnte durch Petroläther noch mehr Substanz gewonnen werden. Der Körper aus der alkoholischen Lösung bildet lange, seidenartige Nadeln; im Capillarrohr rasch erhitzt, schmilzt er zwischen 124° und 127°. Die Arabinose- und Riboseverbindungen schmelzen bei 153° resp. 154—155°. Im Wasser ist er besonders beim Erwärmen löslich. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, Essigäther, schwer in den kalten Lösungsmitteln, unlöslich in Äther und Petroläther.

0.1507 g Sbst. wurden in 4 ccm absolutem Alkohol gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 3.7897 g; drehte im 0.5-dm-Rohr mit Natriumlicht 0.09° nach rechts.  $[\alpha]_D^{20} = +4.53^\circ$ .

*p*-Bromphenylhydrazon. Dies Derivat wird in derselben Weise dargestellt wie oben beim Phenylhydrazon beschrieben. Die alkoholische Lösung muß aber mit trockenem Äther versetzt werden, bevor die Krystallisation anfängt. Dabei scheiden sich farblose, seidenartige Nadeln aus. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank werden die Krystalle abfiltriert und zweimal aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. — Rasch erhitzt, fängt der Körper gegen 168° an zu sintern, und bei 172—173° (korr.) schmilzt er unter langsamer Zersetzung. Die Arabinose-, Xylose-

und Ribose-Verbindungen schmelzen bei 160° resp. 128° und 165°. In kaltem Wasser und Alkohol löst sich der Körper kaum, aber leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol, der ihn allmählich aufnimmt. In anderen Lösungsmitteln gleicht er dem Phenylhydrazon.

0.2025 g Sbst. werden in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 4.4280 g; drehte mit Natriumlicht im 0.5-dm-Rohr 0.13° nach links. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = -5.69^\circ$ .

Die Leber-Guanylsäure. — 2 g der Substanz wurden mit 100 ccm 4-prozentiger Schwefelsäure übergossen und über Nacht stehen gelassen und dadurch eine vollständige Lösung der Substanz erreicht. Die Lösung wurde dann am Rückflußkühler 4 Stunden lang erhitzt. Die ursprünglich rechtsdrehende Lösung erwies sich dann als linksdrehend; die Hydrolyse wurde an diesem Punkt unterbrochen. Die Purinbasen entfernte man in üblicher Weise mittels Silbersulfat; das Filtrat vom Purinsilber wurde von Silber und Schwefelsäure befreit und bei vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde mit heißem 98-prozentigem Alkohol ausgezogen, der Alkohol abgedampft und der Rückstand in 25 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung wurde dann auf das Drehungsvermögen und auf die Reduktionskraft für Fehlingsche Lösung untersucht. Die Reduktionskraft entsprach einem Pentose-Gehalt von etwa 0.075 g; das Drehungsvermögen war im 2-dm-Rohre  $-0.12^\circ$ .

Berechnet man das Drehungsvermögen der Carnose in der oben angegebenen Konzentration, so würde man dasselbe Drehungsvermögen erhalten. In dieser Hinsicht scheinen die Pentosen der beiden Nucleinsäuren einander ähnlich zu sein.

Die Zuckerlösung wurde dann zur Darstellung des Phenylsazons verbraucht. Auch hier erhielt man Präparate, welche mit heller Farbe in Lösung gingen, wenn man das Umkrystallisieren aus einem Pyridin-Wasser-Gemisch durchführte. Das Osazon hatte den Schmelzpunkt 163°.

0.050 g der Substanz, in 5 ccm Pyridin-Alkohol (nach Neuberg) gelöst, drehten im 0.5 dm-Rohr im Natriumlicht  $-0.23^\circ$ , besaßen also dasselbe Drehungsvermögen wie das Carnosazon und das Arabinosazon.

Die Pankreas-Guanylsäure. — 1 g Guanylsäure (biuretfrei, aber sonst nicht absolut rein) wurde in 100 ccm 2-prozentiger Schwefelsäure 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das ursprüngliche Drehungsvermögen der Lösung betrug bei Natriumlicht und im 0.865-dm-Rohr  $+0.07^\circ$ . Am Ende des Experimentes drehte dieselbe Lösung  $-0.05^\circ$ . Nach dem Entfernen der Puriubasen erhielt man 13 ccm einer Lösung, welche unter denselben Bedingungen das Drehungsvermögen von  $-0.25^\circ$  besaß. Aus dieser Lösung erhielt man ein Phenylsazon vom Schmp. 163°.

0.050 g der Substanz, in 5 ccm Pyridin-Alkohol gelöst, besaßen im 0.5-dm-Rohr das Drehungsvermögen von  $-0.23^{\circ}$ .

Also auch diese Pentose schien der Carnose ähnlich zu sein.

Die Hefe-Nucleinsäure. — 80 g der käuflichen Nucleinsäure wurden mit 1 Liter 2-prozentiger Schwefelsäure am Rückflußkühler im Ölbade 4 Stunden lang gekocht. Die Purinbasen wurden mittels Silbersulfat entfernt. Aus dem Filtrat wurden die Zwischenprodukte der Hydrolyse mittels Silber- und Barytlösung entfernt und das Filtrat dieses Niederschlages von Silber und Barium befreit. Die so erhaltene Lösung wurde auf 220 ccm eingedampft. 1.5 ccm reduzierten 0.0874 g Kupfer, enthielten also etwa 0.052 g Zucker. Die totale Ausbeute an Zucker betrug etwa 7.5 g.

80 ccm der ursprünglichen Lösung wurden mit einer Lösung von 10 g Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbade erhitzt. Das Osazon wurde aus wenig Wasser, welches pyridinhaltig war, umkrystallisiert und zur Analyse gebracht. Es wurde zuerst im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure und dann bei  $108^{\circ}$  unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet. Schmp.  $162^{\circ}$ .

0.0688 g Sbst.: 0.1578 g  $\text{CO}_2$ . 0.0398 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_5$ . Ber. C 62.20, H 6.09.

Gef. » 62.55, » 6.47.

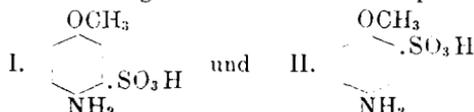
0.2000 g Sbst. wurden in einem Gemisch von 5 ccm Alkohol und 4 g Pyridin gelöst. Im 0.5-dm-Rohre drehte die Lösung  $-0.42^{\circ}$ .

### 311. Rudolph Bauer: Zur Kenntnis der 1-Methoxy-4-amidobenzol-2-sulfosäure.

[Mitteilung aus d. Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. Mai 1909.)

Bei der in der nachfolgenden Abhandlung: »Über Oxalsäureimid-chloride. II.«<sup>1)</sup> beschriebenen Untersuchung habe ich eine *p*-Anisidin-sulfosäure erhalten, deren Konstitution aufzuklären war. Von den beiden theoretisch möglichen Sulfosäuren des *p*-Anisidins:



ist die erstere erwähnt in dem Patent 146 655 der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation<sup>2)</sup>. Ihre Eigenschaften sind aber so

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 2111 [1909].

<sup>2)</sup> Friedlaender, Fortschr. d. Teerfarben-Fabr. VII, 452.