

läßt sich das Pikrat des Aldenosins in krystallinischer Form erhalten. Vom Pikrat aus kommt man dann zu dem freien Nucleosid.

Bei der Hydrolyse des Pikrats erhält man das Adenin-pikrat in theoretischer Ausbeute, die Pentose erwies sich identisch mit der des Inosins oder des Guanosins, nämlich als *d*-Ribose¹⁾.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Guanosins und Adenosins.

Wir lösten etwa 40.0 g frisch bereitete und über Nacht im Vakuum-exsiccator getrocknete Nucleinsäure in 120 ccm 10-proz. Natronlauge und neutralisierten die Lösung mit Essigsäure (Laekmus). Wir wollen nochmals auf die Wichtigkeit der neutralen Reaktion bei der Ausführung dieser Operation aufmerksam machen. Zu der neutralen Lösung wird dann 20.0 g Kaliumacetat zugefügt, die Lösung bis auf 1 l verdünnt und dann im Autoclaven 12 Stunden (Badtemperatur von 180–190°) erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt ein paar Stunden in einer Kältemischung stehen gelassen. Das Guanosin scheidet sich dabei fast quantitativ aus. Die Ausbeute an trockner Substanz betrug gewöhnlich 4.0 g.

Das Filtrat vom Guanosin wird mit einer 25-proz. Lösung von Bleizucker bis zur vollständigen Fällung behandelt, und aus dem Filtrat von dieser Fällung werden mittels Ammoniakwasser die Bleiverbindungen der Nucleoside gefällt. Diese wurden in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und die Lösung zu einem dicken Sirup eingedampft. Letzteren trägt man wieder in eine Kältemischung ein, um Spuren von Guanosin auszuschneiden. Bei genauer Beobachtung der oben angegebenen Bedingungen ist alles Guanosin schon durch die erste Fällung entfernt, und der Sirup setzt keinen Niederschlag ab, auch nach längerem Erkalten nicht. Zu diesem Sirup wird dann eine heiße gesättigte Lösung von Pikrinsäure (etwa 3.0 g) zugefügt, das Adenosin-pikrat fällt nun als Gallerte aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren erhielt man aber die Substanz in schönen, glänzenden Plättchen. Im Capillarrohr rasch erhitzt, fing sie bei 180° zu sintern an, und gegen 185° (korr.) ist sie völlig zusammengesunken. Die Ausführung der Verbrennung verlief ziemlich schwierig, und die analytischen Zahlen waren nicht ganz befriedigend.

0.1217 g Sbst.: 0.1695 g CO₂, 0.0428 g H₂O. — 0.1652 g Sbst.: 32 ccm N (21°, 753 mm).

C₁₀H₁₃N₅O₄·C₆H₂(NO₂)₃OH. Ber. C 38.71, H 3.25, N 22.58.

Gef. » 37.08, » 3.93, » 22.90.

Das Pikrat wurde dann in heißem Wasser gelöst, bald nach dem Abkühlen (nach längerem Stehen scheidet sich das Adenosin-pikrat wieder aus) mit einem kleinen Überschuß von Schwefelsäure angesäuert und mit Äther

¹⁾ Die Gründe, aus denen wir die Pentose als *d*-Ribose — und nicht, wie Haiser und Wenzel (Monatsh. für Chem. 30, 377 [1909]) als *d*-Lyxose — auffassen, werden wir demnächst angeben.

ausgezogen. Die von Pikrinsäure befreite Lösung wird mit frisch bereitetem Bariumcarbonat erwärmt und das Filtrat von den Bariumverbindungen bis zu einem ganz kleinen Volumen bei vermindertem Druck eingedampft. Die Lösung wird dann im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure weiter konzentriert, wobei bald die Krystallisation des freien Adenosins anfängt; nach einiger Zeit erstarrte die Lösung zu einem dicken Brei von langen, dünnen, tyrosinartigen Nadeln. Da die Analyse einen Aschengehalt von 2% zeigte, so wurde der Körper zweimal aus heißem Wasser unter Verwendung von Tierkohle unkrystallisiert. Der rein weiße Körper enthielt so nur Spuren von Asche und wurde an der Luft zum konstanten Gewicht getrocknet.

0.1563 g Stbst. (im Vakuum über P_2O_5 bei 110° erhitzt): 0.0143 g H_2O .
 0.2324 » » » » » » » 110° » : 0.0214 » »

$C_{10}H_{13}O_4N_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 9.18. Gef. H_2O 9.15, 9.21.

0.1172 g wasserfreie Stbst.: 0.1932 g CO_2 , 0.0544 g H_2O .

$C_{10}H_{13}O_4N_5$. Ber. C 44.94, H 4.87.

Gef. » 44.96, » 5.15.

Im Capillarrohre rasch erhitzt, schmilzt die Substanz bei 229° (korr.). In Wasser ist sie ziemlich löslich, besonders beim Erwärmen, und durch Verunreinigungen wird ihre Löslichkeit bedeutend erhöht. Von Alkohol wird sie kaum aufgenommen.

Zur optischen Bestimmung wurde zuerst eine wäßrige Lösung der krystallwasserhaltigen Substanz benutzt: aber da die Substanz nur beim Erwärmen gelöst werden konnte, verliert die Bestimmung etwas an Genauigkeit. Eine zweite Bestimmung wurde in alkalischer Lösung ausgeführt.

1. 0.2107 g Stbst. in 4 ccm Wasser gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 4.2223 g. Drehte mit Natriumlicht im 0.5-dm-Rohr 1.58° nach links. Mithin $[\alpha]_D = -63.3^\circ (\pm 1.2)$.

2. 0.1431 g wasserfreier Stbst. in 5.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (1 Mol.) gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 5.6648 g. Drehte mit Natriumlicht im 0.5-dm-Rohr 0.85° nach links. Mithin $[\alpha]_D = -67.30^\circ$.

Hydrolyse des Adenosins. Zuerst wurde das Pikrat hierfür benutzt. 1.5 g des Pikrats wurden in 800 ccm heißen Wassers unter Zugabe von 75 ccm $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure aufgelöst und am Rückflußkühler 2 Stunden lang gekocht. Die Lösung blieb über Nacht stehen, wobei sich das Adeninpikrat ausschied. Nach einmaligem Umkrystallisieren zeigte die Substanz folgende Eigenschaften:

Im Capillarrohre erhitzt fängt sie gegen 260° an zu sintern, und bei 296° (korr.) zersetzt sie sich unter Gasentwicklung.

Zur Analyse wurde das lufttrockne Präparat benutzt.

0.1113 g Stbst. im Vakuum über P_2O_5 bei 110° erhitzt: 0.0050g H_2O .

$C_3H_5N_5 \cdot C_6H_2(NO_2)_3.OH + H_2O$. Ber. H_2O 4.71. Gef. H_2O 4.49.

0.1063 g wasserfreier Stbst.: 28.2 ccm N (22° , 767.5 mm).

$C_3H_5N_5 \cdot C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. N 30.77. Gef. N 31.13.

Aus der Mutterlauge wurde, nach Entfernen der Pikrinsäure und des noch gelösten Adenins, unter Benutzung der üblichen Methode, der Zucker als Sirup erhalten; da er aber keine Neigung zum Krystallisieren zeigte, auch nicht nach dem Impfen, wurde das *p*-Bromphenylhydrazon dargestellt.

Der Körper war im Schmelzpunkt und Drehungsvermögen identisch mit dem Derivat der *d*-Ribose. Im Capillarrohre rasch erhitzt, sinterte er bei 166° und schmolz bei 170° (korr.).

0.1871 g Sbst. wurden in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 4.1092 g. Drehte mit Natriumlicht im 0.5-dm-Rohr 0.12° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D = +5.28^\circ (\pm 0.4)$. Für das *d*-Ribose-Derivat ist $[\alpha]_D = +5.69^\circ (\pm 0.4)$

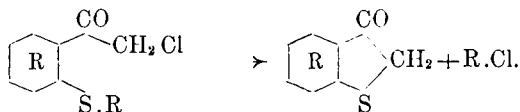
Aus dem Adenosin selbst wurde der Zucker rein erhalten. 0.9 g Adenosin wurden, wie bei Inosin und Guanosin angegeben, hydrolysiert. Der Zuckersirup krystallisierte nach dem Impfen leicht und diente zur optischen Bestimmung.

0.1556 g Sbst. in 4 ccm Wasser gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 4.0472 g. Drehte mit Natriumlicht im 0.5-dm-Rohr 0.37° nach links. Mithin $[\alpha]_D = -19.25^\circ$.

402. K. Auwers und F. Arndt: Umwandlung von Thiophenoläthern in Thioflavanon-Derivate.

(Eingegangen am 6. Juli 1909.)

Bei Gelegenheit der Beschreibung einer neuen Darstellungsweise von Oxy-thionaphthenen¹⁾ machten wir auf die bemerkenswerte Tatsache aufmerksam, daß sich die Äther der Thiophenole mit den üblichen Mitteln sehr schwer oder gar nicht verseifen lassen, trotzdem aber das am Schwefel haftende Alkyl mit überraschender Leichtigkeit abspalten, wenn es mit einem Halogenatom einer orthoständigen Seitenkette als Halogenalkyl austreten und hierdurch die Möglichkeit zur Bildung eines neuen Ringes geben kann.



Wir können heute ein weiteres Beispiel mitteilen, das sich indessen von dem ersten durch die abweichende Art der Ringbildung

¹⁾ Diese Berichte **42**, 537 [1909].