

Lösen in warmem Alkohol oder Eisessig. Deshalb mißlingen auch alle Versuche, ein bromfreies Derivat bei der Behandlung mit Silberverbindungen oder Kaliumacetat zu erhalten. Löst man aber die Verbindung in Chloroform und behandelt sie mit noch vier Atomen Brom in oben angegebener Weise, so erhält man das schon beschriebene Tetrabromderivat, was beweist, daß die Bromatome ihren Platz in der Seitenkette haben. Die Verbindung wird von Eisenchlorid in alkoholischer Lösung nicht gefärbt.

Tetrabrom-Oxalyl-di-aceto-*m*-xylol.

Diese Verbindung wurde auf ganz dieselbe Weise wie das Phenylderivat dargestellt. Die Ausbeute beträgt etwa 75 % von der berechneten. Mit Äther von einem schmierigen Nebenprodukt befreit, schmilzt die Substanz bei 174—175°. Sie kann aber im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Tetrabromderivat aus Eisessig umkrystallisiert werden und wird so in gelben, rhombischen Tafeln erhalten, die konstant bei 180—181° schmelzen.

0.1930 g Sbst.: 0.2782 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.2026 g Sbst.: 0.2309 g AgBr.

$[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CO}.\text{CBr}_2.\text{CO}]_2$. Ber. C 39.64, H 2.72, Br 48.03.

Gef. » 39.47, » 2.82, » 48.50.

In seinen chemischen Eigenschaften stimmt der Körper durchgehends mit der Phenylverbindung überein.

Eine große Zahl von Versuchen, ein krystallisiertes Dibromderivat darzustellen, blieb erfolglos.

Upsala, Universitätslaboratorium.

418. C. Neuberg: Über die Pentose der Inosinsäure und des Pankreas.

[Aus der Chemischen Abteilung des Pathol. Instituts der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Juli 1909.)

Vor 2 Jahren haben Neuberg und Brahn¹⁾ gefunden, daß das früher als Trioxyvaleriansäure betrachtete Spaltungsprodukt der Inosinsäure eine optisch-aktive Pentose ist. Sie bestimmten die Menge dieses Fünfkohlenstoffzuckers und stellten fest, daß die Inosinsäure ausschließlich aus den 3 Bestandteilen: Phosphorsäure, Hypoxanthin und Pentose zusammengefügt ist. Durch Darstellung des

¹⁾ Biochem. Zeitschr. **5**, 438 [1907].

Osazons (*l*-Xylosazons) charakterisierten sie die zugrunde liegende Pentose als *l*-Xylose bzw. *d*-Lyxose. Diese Angaben über die Zusammensetzung der Inosinsäure wurden durch eine Arbeit von Fr. Bauer¹⁾ aus dem Hofmeisterschen Laboratorium bestätigt; bezüglich der Struktur der Pentose kam Bauer jedoch zu der Ansicht, daß es sich um racemische Arabinose handle. F. Haiser und F. Wenzel²⁾ erhielten dann ebenfalls einen Fünfkohlenstoffzucker aus der Inosinsäure, dessen Natur sie fürs erste dahingestellt sein ließen, Levene und Jacobs³⁾ beschäftigten sich darauf auch mit der Inosinsäure. Zunächst vermochten sie die Pentose überhaupt nicht nachzuweisen. Durch Säurehydrolyse gewannen sie aus der Inosinsäure eine Zuckerlösung von konstanter Rechtsdrehung⁴⁾, und sie zogen für das Kohlenhydrat die Struktur einer Tetrosecarbonsäure oder auch einer Hexose in Betracht. Neuberg und Brahn⁵⁾ zeigten dann, daß die optisch-aktive Pentose aus der Inosinsäure unmöglich die racemische Arabinose (Bauer) und noch weniger eine Tetrosecarbonsäure oder Hexose (Levene und Jacobs) sein kann. Haiser und Wenzel⁶⁾ teilten nun weitere Erfahrungen über die aus der Inosinsäure darstellbare Pentose mit und befürworteten für diese die Struktur der *d*-Lyxose. Daraufhin haben auch Levene und Jacobs⁷⁾ die Zugehörigkeit des aus der Inosinsäure abspaltbaren Kohlenhydrates zu den Pentosen anerkannt, aber der Fünfkohlenstoffzucker sollte von Arabinose, Xylose, Lyxose und auch von Ribose, verschieden sein und eine neue linksdrehende Pentose, die Carnose, darstellen. Nun ist aber eine weitere Aldopentose nicht mehr möglich. Ganz neuerdings lassen denn auch Levene und Jacobs⁸⁾ die Carnose fallen und bezeichnen den Inosinsäurezucker doch als *d*-Ribose, die einzige noch übrig bleibende Pentose; wenige Tage vor dem Erscheinen dieser letzten Mitteilung von Levene und Jacobs haben Haiser und Wenzel⁹⁾ den Inosinsäurezucker als *d*-Lyxose charakterisiert!

Damit ist für die Inosinsäurepentose wieder die Konstitution angenommen, mit der die von Neuberg und Brahn von Anfang an gemachten Angaben über das Osazon (*l*-Xylosazon) durchaus übereinstimmen; allerdings hatte dieses Osazon, wie seinerzeit betont, keine endgültige Entscheidung ermöglicht.

1) Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 345 [1907].

2) Monatsh. f. Chem. **29**, 157 [1908]. 3) Diese Berichte **41**, 2703 [1908].

4) Diese Berichte **41**, 2705 [1908]. 5) Diese Berichte **41**, 3376 [1908].

6) Monatsh. f. Chem. **30**, 147 [1909]. 7) Diese Berichte **42**, 2102 [1909].

8) Diese Berichte **42**, 2447 [1909]. 9) Monatsh. f. Chem. **30**, 377 [1909].

Weiter teilen Levene und Jacobs mit, Carnose¹⁾ bzw. *d*-Ribose²⁾ auch aus reiner Pankreasguanylsäure erhalten zu haben. Zu diesem Schlusse gelangen sie durch Untersuchung des Spaltungsproduktes Guanodin, das mit einem analogen Spaltungsprodukt der Hefenucleinsäure identisch sein soll; letztere soll bei der Hydrolyse *d*-Ribose liefern³⁾. Die Autoren schreiben⁴⁾:

»Dieser Befund (d. i. allein eine Drehungsbestimmung⁵⁾, bei der im 0.5-dm.-Rohr eine Ablenkung von -0.295° abgelesen wurde) ermöglichte es uns auch, Auskunft über die Natur der in der Hefenucleinsäure vorkommenden Pentose zu gewinnen. Auf Grund der Untersuchungen von Neuberg und seiner Mitarbeiter hat man die in der Nucleinsäure vorkommende Pentose als *l*-Xylose aufgefaßt.«

Hierzu muß ich bemerken, daß ich mich weder mit der Hefenucleinsäure noch mit der Guanylsäure jemals beschäftigt habe. Meine vor 7 Jahren vorgenommenen Untersuchungen⁶⁾ betreffen einzig und allein den Zucker, wie er durch Hydrolyse der gesamten Pankreasdrüse nach den Angaben von E. Salkowski⁷⁾ erhalten wird. Für die hierbei isolierten Produkte muß ich mit Entschiedenheit an der *l*-Xylose festhalten. Später haben Bang und Raaschou⁸⁾ gezeigt, daß in der Pankreasdrüse neben verschiedenen Guanylsäuren noch andere pentosenhaltige Verbindungen vorkommen, derart, daß überhaupt nur etwa $\frac{1}{4}$ der vorhandenen Fünfkohlenzucker- menge auf die Guanylsäuren entfällt. Demnach wäre es an sich denkbar, daß die Untersuchung einer reinen Guanylsäure ein anderes Ergebnis als die des gesamten Organes liefert.

Allerdings hat Wohlgenuth⁹⁾ aus der Leber durch Hydrolyse, wenn auch nicht der Nucleinsäure, so doch des reinen Nucleoproteids *l*-Xylose und keine andere Pentose erhalten. Von den sonst noch zahlreich bestehenden Widersprüchen möchte ich nur auf folgende hinweisen.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 2102 und 2469 [1909].

²⁾ Diese Berichte **42**, 2474 [1909]. Boos (Journ. of Biol. Chemistry **5**, 469 [1908]), dessen Ergebnisse Levene und Jacobs zur Stütze ihres Ribosebefundes zitieren, hat aus der Hefenucleinsäure überhaupt keine Pentose, sondern eine ganz anders zusammengesetzte Verbindung mit 7 Kohlenstoffatomen isoliert!

³⁾ Diese Berichte **35**, 1437 [1902].

⁴⁾ l. c. S. 2475.

⁵⁾ l. c. S. 2478.

⁶⁾ Diese Berichte **32**, 3384 [1899].

⁷⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. **27**, 507 [1899].

⁸⁾ Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 175 [1904].

⁹⁾ Berl. klin. Wochenschr. **1900**, Nr. 34; Ztschr. f. physiol. Chem. **37**, 475 [1903].

Die Hydrolyse der Guanylsäure führt nach Bang¹⁾ zu einer rechtsdrehenden, nach Levene²⁾ zu einer linksdrehenden Pentoselösung. Bei der Spaltung der Inosinsäure erzielten Levene und Jacobs bald Rechtsdrehung³⁾, bald Linksdrehung⁴⁾. Die spezifische Drehung der reinsten bisher gewonnenen Ribose ist nach Blanksma und Alberda van Ekenstein⁵⁾ $[\alpha]_D = 14^\circ$, während Levene und Jacobs⁶⁾ 19.44° angeben. Ribosephenylhydrazon schmilzt nach E. Fischer und Piloty⁷⁾ bei $154\text{--}155^\circ$, Levene und Jacobs⁸⁾ fanden für ihr »Ribosephenylhydrazon« einen um 30° niedrigeren Schmelzpunkt, $124\text{--}127^\circ$, u. a. m.

Das natürliche Vorkommen von *d*-Ribose, das in den Leveneschen Arbeiten im wesentlichen aus Drehungsbestimmungen gefolgert ist, die sich zwischen den Werten 0.09° und 0.295° für den Ablenkungswinkel des Zuckers und seiner Hydrazone bewegen, ist demnach durchaus noch nicht sicher. Daß in tierischen Produkten genau wie in pflanzlichen Xylose vorhanden ist, steht außer Zweifel; es kann sich nur darum handeln, ob daneben auch Ribose auftritt; darüber sollen gelegentlich Versuche angestellt werden.

419. Richard Meyer und Kurt Desamari: Zur Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siedemethode.

(Eingegangen am 12. Juli 1909)

Vor etwa Jahresfrist haben wir über einige Versuche berichtet, welche bezweckten, die Konstitution des sogenannten Tribromresochinons von Liebermann und Dittler aufzuklären¹⁾. Dabei erschien es uns vor allem wichtig, das Molekulargewicht dieses Körpers festzustellen, was aber einige Schwierigkeiten bereitete, weil das Tribromresochinon von den meisten Lösungsmitteln verharzt, von Benzol aber, gegen welches es ziemlich widerstandsfähig ist, nur wenig gelöst wird. Die Bestimmungen wurden schließlich in Benzol nach der Siedemethode ausgeführt, und aus den erhaltenen Werten die einfache Formel $C_6H_2O_2Br_3$ abgeleitet.

¹⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. **26**, 133 [1899].

²⁾ Diese Berichte **42**, 2102 [1909]. ³⁾ Diese Berichte **41**, 2703 [1908].

⁴⁾ Diese Berichte **42**, 2102 [1909]. ⁵⁾ Chemisch Weekblad **5**, 777 [1908].

⁶⁾ Diese Berichte **42**, 2478 [1909]. ⁷⁾ Diese Berichte **24**, 4221 [1891].

⁸⁾ Diese Berichte **42**, 2104 [1909].

⁹⁾ Diese Berichte **41**, 2437 [1908].