

kennen ist, daß der Erdmagnetismus in labilen Systemen mit einem zur Asymmetrie befähigten Kohlenstoffatom asymmetrische Molekeln erzeugt, so ist doch speziell beim Erdöl dies aus den oben angeführten Gründen in hohem Grade unwahrscheinlich. Die schon von Henle mit Recht gerügten Argumente, welche Rakusin gegen diesen Einfluß vorbringt, wie z. B. dasjenige, daß auch das Wasser, von welchem die Erdöle stets begleitet werden, optisch-aktiv sein müßte, wenn das Drehungsvermögen des Erdöls auf die Wirkung natürlicher polarer Einflüsse zurückzuführen wäre u. a. m., muten freilich seltsam an.

In den beiden hier behandelten Arbeiten ist mehrfach von »kohligen Substanzen, Undurchsichtigkeitskoeffizienten« und von einer »Physikochemischen Erdöl-Geologie« die Rede, welche sich auf jene Eigenschaften stützt. Die hierauf bezüglichen, hauptsächlich in der Zeitschrift *Petroleum* veröffentlichten Arbeiten Rakusins werden auch dort besprochen, um die »Berichte« nicht zu sehr zu beschweren.

Karlsruhe, Chem.-techn. Institut der Techn. Hochschule.

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

(II. Mitteilung.)

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

(Eingegangen am 16. Juli 1909.)

Bei der Besprechung der Natur der Pentose des Inosins und damit auch der der anderen Nucleinsäuren haben wir¹⁾ die Ansicht ausgedrückt, daß die Substanz *d*-Ribose sein könnte und zwar aus folgenden Gründen. Nach der Furfurol-Ausbeute mußte die Substanz als eine Aldose anerkannt werden. Nun sind nach der Theorie nur vier optisch-aktive Aldopentosen und ihre Antipoden möglich. Von diesen waren bisher nur drei, nämlich Arabinose, Xylose und Lyxose, in krystallinischer Form bekannt. Das Drehungsvermögen und die Schmelzpunkte dieser Substanzen waren genau studiert. Die *l*-Arabinose, *l*-Xylose und *l*-Lyxose drehten nach rechts, deren Antipoden nach links. Der Inosinsäure-Zucker ist linksdrehend und konnte deshalb nur zur zweiten Gruppe gehören. Betrachtet man aber das Drehvermögen des Zuckers und des aus dem Zucker erhaltenen Phenylsazons, so konnte man das Vorliegen einer Xylose oder einer Lyxose (wie es Haiser und Wenzel annehmen)²⁾ ausschließen. Von

¹⁾ Diese Berichte **42**, 2102 [1909]. ²⁾ Monatsh. f. Chem. **30**, 377 [1909].

d-Arabinose unterschieden sich im Schmelzpunkt und Drehungsvermögen (des freien Zuckers), und auch im Verhalten des Benzylphenyl-, Phenyl- und *p*-Bromphenylhydrazons. Nach diesen Überlegungen mußte man das Vorliegen der *d*-Ribose als wahrscheinlich annehmen. Diesen Gedanken haben wir mit großer Vorsicht ausgesprochen, hauptsächlich weil es uns zu jener Zeit, aus Mangel an Material nicht gelang, die Ribonsäure oder die Ribotrioxylglutarsäure darzustellen. Ferner harmonisierten unsere Befunde über den Schmelzpunkt des Phenylhydrazons mit dem von Fischer und Piloty¹⁾ für die Ribose angegebenen nicht; und die Eigenschaften des *p*-Bromphenyllosazons waren mit den Angaben von Neuberg²⁾ über das entsprechende Osazon der Arabinose im Widerspruch, während sie nach der Theorie identisch sein mußten.

Nun aber scheint uns jetzt die Natur des Zuckers als *d*-Ribose bewiesen, und zwar aus folgenden Gründen: Bald nach der Veröffentlichung unserer ersten Mitteilung erhielten wir eine Privatmitteilung, daß es A. van Ekenstein und Blanksma gelungen sei, die kristallinische *l*-Ribose synthetisch darzustellen. Der Schmelzpunkt dieses Zuckers ist 87°, ebenso hoch wie der unseres Zuckers, ferner war das Drehungsvermögen der *l*-Ribose $[\alpha]_D = +18.8^\circ$, des unseren $[\alpha]_D = +19.3^\circ$. van Ekenstein und Blanksma hofften, durch weitere Reinigung der Substanz das Drehungsvermögen steigern zu können. Sie waren nur im Besitze von wenig Material. Die Resultate der Arbeit von van Ekenstein und Blanksma sind jetzt veröffentlicht worden³⁾. Ferner gelang es uns, aus dem Zucker das Lacton einer inaktiven Trioxylglutarsäure mit dem Schmelzpunkt des Ribotrioxylglutarsäurelactons zu erhalten. Endlich gelang es uns zu beweisen, daß das *p*-Bromphenyllosazon unseres Zuckers und das der *l*-Arabinose Antipoden sind, daß aber die Angaben Neubergs über das Arabinose-Derivat noch nicht ganz richtig waren.

Da die Pentose der Guanylsäure und der Hefenucleinsäure mit der der Inosinsäure identisch sind, so darf man jetzt die Natur der Pentose auch in diesen Nucleinsäuren als *d*-Ribose betrachten.

Experimenteller Teil.

d-Ribo-trioxylglutarsäurelacton.

5 g der Pentose, aus Karnin dargestellt, wurden nach der Kilianischen Methode in 2½ Teilen Salpetersäure vom sp. Gew. 1.2 acht Stunden bei 40° gehalten und dann am Wasserbade in einer Platin-

¹⁾ Diese Berichte **24**, 4214 [1891]. ²⁾ Diese Berichte **32**, 3384 [1899].

³⁾ Chemisch Weekblad **1902**, Nr. 22.

schale unter stetem Umrühren rasch eingedampft. Nach Zugabe von wenig Wasser und abermaligem Eindampfen wurden die flüchtigen Produkte möglichst vertrieben. Der Sirup wurde in 125 ccm Wasser aufgenommen und mit frisch bereitetem Calciumcarbonat gekocht, bis die Lösung neutral reagierte. Im Filtrat schied sich beim Stehen im Eisschrank nur eine kleine Menge rotgefärbtes Calciumsalz aus. Nach Einengen des Filtrats war die Ausbeute auch nur sehr gering; das Salz wurde wahrscheinlich von Verunreinigungen in Lösung gehalten. Zur Trennung wurde die Lösung sorgfältig mittels Alkohol fraktioniert; so ist es uns gelungen, das Calciumsalz zu erhalten. Das Salz löste sich nicht in Wasser, beim Kochen quoll es auf.

2 g des Salzes wurden in Wasser suspendiert, auf dem Wasserbade erhitzt und mit genau der berechneten Menge Oxalsäure zerlegt. Die Lösung wurde mit Tierkohle entfärbt und auf dem Wasserbade konzentriert. Der Sirup wurde in das Vakuum über Schwefelsäure gestellt, wobei bald die Krystallisation anfang. Beim Umrühren erstarrte das Ganze. Die Substanz wurde mit viel trockenem Essigäther ausgekocht und die vereinigten Lösungen stark eingeengt. Es schieden sich am Rande des Gefäßes kleine weiße Warzen, aus mikroskopischen Nadeln bestehend, aus, genau wie Fischer und Piloty sie beschrieben haben. Der Körper wurde noch zweimal umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet.

Im Capillarrohr erhitzt, fing er gegen 158° an zu erweichen, und gegen 168° schmolz er unter Gasentwicklung. Von Fischer und Piloty wurde der Schmelzpunkt zu 160—170° angegeben, aber bei Körpern von solch unscharfen Schmelzpunkten sind kleine Unterschiede wohl erklärlich. Eine ungefähr 5-prozentige Lösung zeigte keine merkliche Drehung, möglicher Versuchsfehler 0.02°. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1003 g Sbst.: 0.1362 g CO₂, 0.0392 g H₂O.

C₅H₆O₆. Ber. C 37.04, H 3.70.

Gef. » 37.03, » 4.34.

p-Bromphenylosazon der *d*-Ribose.

Da nach der Theorie das Osazon der *d*-Ribose identisch mit dem der Arabinose sein sollte, haben wir die beiden Substanzen zum Vergleich dargestellt. Sie haben sich mit Ausnahme der Drehungsrichtung als identisch erwiesen. Die Eigenschaften unseres Präparates wichen aber in manchen Hinsichten von den Angaben Neubergs ab.

1 g *d*-Ribose wurde in 75 ccm Wasser aufgelöst und mit 3.7 g *p*-Bromphenylhydrazin, in 10 ccm Eisessig gelöst, versetzt. Die Mischung wurde anderthalb Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Wäh-

rend der Operation schieden sich dunkel gefärbte Plättchen ab, die mit viel Öl vermischt waren. Beim Stehen im Eisschrank erstarrte das Öl ebenfalls. Die Krystalle wurden abgesaugt und gewaschen. Das Produkt wurde in 50 ccm Alkohol gelöst, mit einigen ccm Eisessig versetzt und mit Tierkohle erhitzt. Das warme Filtrat wurde mit heißem Wasser bis zur Trübung versetzt und erkalten gelassen. Der Niederschlag, der noch dunkel gefärbt war, bestand aus undeutlich krystallinischen Flocken und Öltröpfchen. Die Reindarstellung der Substanz ist ziemlich schwierig. Man verfährt daher am besten, indem man den Körper wiederholt aus Alkohol mittels heißem Wasser fällt, bis aus der Emulsion der krystallinische Teil sich aus der warmen Lösung rasch am Boden des Gefäßes absetzt. Die noch warme, getrübe Mutterlauge wird möglichst abdekantiert und dann filtriert; die hellgelben Krystalle werden dann gleichfalls mehrmals aus Alkohol gefällt. Endlich bekommt man den Körper rein in hellgelben, glänzenden Plättchen, die unter dem Mikroskop als wohlausgebildete, sechseckige Platten erscheinen.

Im Capillarrohr rasch erhitzt, sintert er gegen 175° und schmilzt beim weiteren Erhitzen zwischen 180—185° (korr.). Es ist uns nie gelungen, den Neubergschen Schmp. 196—200° zu erhalten. In heißem Wasser ist der Körper kaum löslich, leicht aber in Alkohol, Äther und Pyridin. Das optische Verhalten war auch ein anderes, als Neuberg angibt. In Alkohol und in der Neubergschen Alkohol-Pyridin-Mischung zeigte die Substanz Birotation.

0.1004 g Sbst. in 5 ccm Pyridin-Alkohol-Mischung (2:3) gelöst. Die Drehung war innerhalb 10 Minuten nach dem Auflösen im 0.5-dm-Rohr mit Natriumlicht -0.56° . Nach 15 Minuten war sie -0.52° . Die Drehung nahm dann regelmäßig ab. Nach 24 Stunden blieb sie bei -0.36° konstant.

0.0499 g Sbst. wurden in 5 ccm Alkohol gelöst. Innerhalb 10 Minuten nach dem Auflösen betrug die Drehung im 0.5-dm-Rohr mit Natriumlicht 0.12° nach links, nach 24 Stunden blieb sie bei -0.08° konstant.

Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1515 g Sbst.: 16.7 ccm N (30.5°, 754 mm).

$C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$. Ber. N 11.52. Gef. N 11.82.

Die Substanz löst sich leicht in Pyridin. Wenn aber die warme Lösung mit heißem Wasser bis zur Trübung versetzt wird, bildet sich beim Erkalten eine Emulsion von Öltröpfchen, die nach einiger Zeit zu einem dicken Brei von langen, dünnen, verfilzten Nadeln erstarren. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure riecht der Körper stark nach Pyridin. Beim längeren Stehen über Schwefelsäure verschwindet der Geruch nicht. Die Substanz ist anscheinend eine Pyridinverbindung.

Im Capillarrohr erhitzt, sintert sie bei 75°, und bei 80—85° schrumpft sie zusammen, wahrscheinlich unter Abgabe von Pyridin. Im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid bei 60° erhitzt, verliert der Körper nur wenig am Gewicht. An feuchter Luft aber gibt er langsam das Pyridin ab.

0.1230 g Subst. wurden im Vakuumexsiccator über 5-prozentiger Schwefelsäure 24 Stunden stehen gelassen. Der Geruch nach Pyridin war vollständig verschwunden. Der Körper wurde dann weiter im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid zur Gewichtskonstanz erhitzt. Er wog dann 0.1099 g. Das gebundene Pyridin betrug also 0.131 g oder 10.65 %. Für 1 Mol. Pyridin sind 14 % berechnet. Der niedrigere Wert ist dadurch zu erklären, daß beim ursprünglichen Trocknen der Substanz etwas vom gebundenen Pyridin weggetrieben sein konnte.

0.1100 g pyridinfreie Subst.: 11.4 ccm N (29°, 760.5 mm).

$C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$. Ber. N 11.52. Gef. N 11.77.

Die auf diese Weise vom Pyridin befreite Substanz schmilzt gegen 170°.

l-Arabinose-*p*-bromphenylosazon.

Das Derivat der *l*-Arabinose wurde in genau derselben Weise dargestellt, wie oben angegeben. In Schmelzpunkt, Krystallform und optischem Verhalten war es genau wie bei den Antipoden angegeben.

0.1369 g Subst.: 14.9 ccm N (29°, 755 mm).

$C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$. Ber. N 11.52. Gef. N 11.60.

0.1 g Subst., in 5 ccm Pyridin-Alkohol-Mischung gelöst, zeigte innerhalb 10 Minuten nach dem Auflösen im 0.5-dcm-Rohr mit Natriumlicht die Drehung + 0.56°. Nach 24 Stunden war sie auf + 0.40° gesunken, was innerhalb des Versuchsfehlers mit gefärbten Lösungen mit der bei den Antipoden angegebenen Drehung übereinstimmt.

0.0501 g Subst., in 5 ccm Alkohol gelöst, zeigte im 0.5-dcm-Rohr mit Natriumlicht innerhalb 10 Minuten nach dem Auflösen die Drehung + 0.13°. Nach 24 Stunden betrug sie + 0.09°.

Die Pyridinverbindung wurde auch hier dargestellt. 0.1394 g, wie oben behandelt, verloren 0.0157 g Pyridin oder 11.26 %. Für 1 Mol. sind 14 % berechnet.

0.1230 g pyridinfreie Subst.: 12.8 ccm N (29°, 756 mm).

$C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$. Ber. N 11.52. Gef. N 11.75.

Furfurobestimmung. 0.1995 g der Zucker wurden nach der Methode von Tollens und Grund mittels Salzsäure (spez. Gew. 1.06) destilliert und das Phloroglucid gewogen. Es betrug 0.1856 g, wie für eine Aldose berechnet ist.