

mit demjenigen der entsprechenden Chlorophyllin- α -Lösung¹⁾ identisch, Was die grüne Zone betrifft, so zeigt der in ihr enthaltene Farbstoff das kombinierte Spektrum der beiden Chlorophylline, mit stark ausgeprägten Bändern des Chlorophyllins β . Bei erneuertem Chromatographieren liefert der Farbstoff wiederum die beiden erwähnten Zonen, erweist sich also als nicht einheitlich.

Da dieselbe Zerlegung in zwei Zonen auch beim Chromatographieren des Metachlorophyllins auf Inulin auftritt, so ist an eine hydrolysierende Wirkung der an der Oberfläche des nicht absolut trocknen CaCO_3 , etwa vorhandenen OH-Ionen nicht zu denken.

Das krystallisierte Metachlorophyllin (»krystallisiertes Chlorophyll« der Autoren) ist also als ein isomorphes Gemisch zweier Chlorophyllin-Derivate, der Metachlorophylline α und β , zu betrachten, welche spektroskopisch mit ihren Mutterpigmenten übereinstimmen und augenscheinlich deren unveränderte Chromophore enthalten.

Aus obigem Bericht ist abermals die hohe Leistungsfähigkeit der chromatographischen Adsorptionsanalyse ersichtlich, welche noch da Aufschluß gibt, wo die üblichen analytischen Mittel versagen. Und es dürfte künftig von jedem als einheitlich angegebenen Farbstoff verlangt werden, daß er auch die chromatographische Probe — wenn dieselbe ausführbar — übersteht.

Die ausführliche Mitteilung wird später an anderem Orte erscheinen.

Botan. Inst. des Polytechnikums, Warschau, den 15. Oktober 1910.

485. P. A. Levene und W. A. Jacobs: Über die Hexosen aus der *d*-Ribose.

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

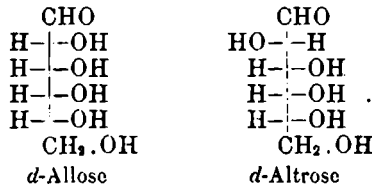
(Eingegangen am 2. August 1910.)

Von den stereochemisch möglichen Formen der Hexosen-Gruppe fehlen noch zwei Zucker, die bis jetzt nicht erhalten worden sind, die sich aber durch die Cyanhydrin-Synthese aus der Ribose herstellen lassen dürften. Der eine sollte durch Oxydation in eine Dicarbonsäure übergeführt werden, die mit der aus Schleimsäure von Emil Fischer²⁾ durch Pyridin-Umlagerung erhaltenen Allo-schleim-

¹⁾ Tswett, Ber. d. Dtsch. Bot. Ges. 25, 140 [1907].

²⁾ Diese Berichte 24, 2136 [1891].

saure identisch sein sollte und die andere zu der von demselben Forscher entdeckten Talo-schleimsäure¹⁾ oxydiert werden können. Den ersten Zucker wollen wir Allose nennen und den zweiten Altrose. Durch die Verwandlung dieser Zucker in die Dicarbonsäuren ist ihre Konfiguration festgestellt:



Die Ausführbarkeit dieser Synthese ist schon lange von Fischer in seinen theoretischen Betrachtungen als wahrscheinlich angenommen worden, aber wegen Mangel an der nötigen Ribose wurde sie bisher nicht durchgeführt. Da aber durch unsere Arbeiten über die Nucleinsäuren die *d*-Ribose verhältnismäßig leicht in größeren Mengen aus den Nucleosiden darstellbar geworden ist, war es uns auch möglich, diese Arbeit aufzunehmen. Die *d*-Allose und die *d*-Altrose haben wir nur als in absolutem Alkohol unlösliche Sirupe erhalten, die noch mit kleinen Verunreinigungen vermenget waren. Wir haben uns bis jetzt mit der Darstellung der Hydrazone und des Osazons begnügt, aber wir werden die Darstellung der krystallinischen Zucker und der anderen üblichen Derivate demnächst in Angriff nehmen.

d-Altronsäure.

Die Anlagerung von Cyanwasserstoff an die *d*-Ribose verlief sehr glatt, sie war schon nach 24 Stunden vollendet. 50 g reine, krystallinische *d*-Ribose wurden in 250 ccm Wasser gelöst und mit 10 g wasserfreier Blausäure versetzt. Es wurden noch ein paar Tropfen Ammoniak zugefügt und die Flasche verstopft. Die Reaktion tritt sofort ein, sie ließ sich durch die Erwärmung des Gemisches wahrnehmen. Nach 24 Stunden gab die Flüssigkeit nur noch ganz schwach die Reaktion mit Orcin und Salzsäure. Das Gemisch wurde dann in mehrere Volumen Wasser gegossen und mit 75 g reinen Baryts gekocht, bis das Ammoniak vollständig vertrieben war. Die Lösung wurde dann mit Schwefelsäure in kleinem Überschuß versetzt und die Blausäure weggekocht. Die heiße Lösung wurde mit wenig reinem Bleicarbonat von der Schwefelsäure befreit, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und dann wieder filtriert. Das Bleisulfid erwies sich hierbei als

¹⁾ Diese Berichte 24, 3622 [1891].

sehr nützlich, da es manche Verunreinigungen, besonders Farbstoffe, mitreißt. Die entbleite Flüssigkeit wurde mit reinem Calciumcarbonat gekocht und das Filtrat auf dem Bade auf ein kleineres Volumen eingeeengt. Beim Erkalten schied sich langsam das Calciumsalz in dicken Krusten von zu blumenkohlähnlichen Aggregaten verwachsenen Nadeln ab. Aus der Mutterlauge wurde nach dem Einengen noch mehr davon erhalten. Die Ausbeute betrug 43 g. Nach ein- oder zweimaligem Umlösen aus heißem Wasser war das Salz rein; es enthält $3\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. Beim Erhitzen auf 110° an der Luft verliert der Körper nur etwa 1 Mol. Wasser. Um das ganze zu vertreiben, muß man ihn im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid erhitzen. Für die Analyse wurde an der Luft getrocknet.

0.2062 g Sbst., im Vakuum über P_2O_5 auf 110° erhitzt: 0.0259 g H_2O . —
 0.2093 g Sbst., im Vakuum über P_2O_5 auf 110° erhitzt: 0.0275 g H_2O . —
 0.2010 g Sbst.: 0.0551 g $CaSO_4$.

$(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$. Ber. $3\frac{1}{2}$ Mol. H_2O 12.78, Ca 8.11.
 Gef. „ 12.56, 13.14, „ 8.07.

Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich löslich, besonders aber beim Erwärmen. Beim Versetzen mit Kalkwasser fällt das basische Calciumsalz als Gallerte aus, die aber beim Erwärmen sich wieder löst und von Kohlensäure wieder zerlegt werden kann. Nach Entfernen des Calciums mittels Oxalsäure haben wir die freie Säure als einen farblosen Sirup, der bisher nicht krystallisierte, erhalten. Er besteht zum größten Teil aus dem Lacton, was durch die optische Untersuchung festgestellt wurde.

Zur optischen Bestimmung wurde das Salz in Salzsäure aufgelöst und die Veränderung des Drehungsvermögens verfolgt. 0.5024 g des Salzes wurden in 4.1 ccm 0.5-n. Salzsäure und 1 ccm Wasser gelöst. Das Gesamtgewicht der Lösung war 5.7167 g. 15 Minuten nach dem Auflösen drehte die Lösung im 1-dm-Rohr 0.88° nach rechts. Nach 2 Stunden ist die Drehung auf $+1.37^\circ$ gestiegen, nach $3\frac{1}{2}$ Stunden auf 1.63° und nach 24 Stunden auf 2.17° . Bei 2.23° blieb sie konstant. Die Ablesungen wurden bei 30° und mit Natriumlicht gemacht. Ein zweites Experiment bei 20° dauerte 4 Tage. Beim Erhitzen geht die Lactonbildung sehr rasch vor sich. Wenn man auf das in dieser Menge Salz enthaltene Lacton berechnet, nämlich 0.3628 g ohne Berücksichtigung des spez. Gewichtes, so ist $[\alpha]_D^{30} = +35.14^\circ$.

d-Altrose.

Die Reduktion des Lactons verlief hier wie bei dem unten beschriebenen Allonsäurelacton leider nicht glatt wegen der schlechten Beschaffenheit des uns zugänglichen Quecksilbers. Deswegen wollen wir auf die experimentellen Einzelheiten nicht eingehen. Wir werden diese Arbeit wieder aufnehmen. Wir haben jedoch g des Zucker-

sirups erhalten, und diese Menge genügte zur Darstellung des Benzylphenylhydrazons und des Phenylsazons.

d-Altrose-benzylphenylhydrazon.

0.5 g des Zuckers wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit einigen Tropfen 50-prozentiger Essigsäure versetzt. Der Lösung wurden 0.5 g Benzylphenylhydrazin, in 10 ccm Alkohol gelöst, zugegeben. Das Gemisch wurde eine Viertelstunde am Wasserbad erhitzt, heiß filtriert und mit wenig 50-prozentigem Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wurde in den Exsiccator über Schwefelsäure gestellt. Nach 24 Stunden krystallisierte aus der eingeeengten Lösung ein Brei schöner, gelblicher, glänzender Plättchen. Sie wurden mit etwas verdünntem Alkohol verrührt, abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Am besten wird die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert, aber wegen der großen Löslichkeit in diesem Solvens werden die Verluste beträchtlich. Kleine Mengen werden zweckmäßig aus heißem Wasser umgelöst. Für die Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

0.0910 g Sbst.: 6.9 ccm N (30°, 755 mm).

$C_{19}H_{24}O_5N_2$. Ber. N 7.78. Gef. N 8.14.

Im Capillarrohr rasch erhitzt, sintert sie gegen 145° und schmilzt bei 148—150° (korr.).

0.05 g Substanz, in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst, drehten in 1-dm-Rohr bei Natriumlicht 0.13° nach rechts.

d-Altrose-phenylsazon.

1 g des Zuckers wurde in 100 ccm Wasser gelöst, mit 2 g Phenylhydrazin, in wenig Eisessig gelöst, versetzt und am Wasserbade eine Stunde erhitzt. Während des Erhitzens schied sich das Osazon aus. Nach dem Abkühlen wurde es abgesaugt und einmal aus viel Wasser umgelöst. Beim Abkühlen krystallisierte das Osazon in der für Osazone typischen Form, aber öfters in langen, dünnen, verfilzten Nadeln oder manchmal in zu Sternchen gruppierten Plättchen. Zur vollständigen Reinigung wurde es aus 50-prozentigem Alkohol und, wenn nötig, nochmals umgelöst. Es wurde über Schwefelsäure getrocknet.

0.0984 g Sbst.: 13.7 ccm N (29°, 753 mm).

$C_{18}H_{24}O_4N_4$. Ber. N 15.65. Gef. N 15.60.

Im Capillarrohr rasch erhitzt, sintert die Substanz bei 175° und schmilzt gegen 183—185° (korr.) unter Aufschäumen. In den Löslichkeitsverhältnissen ähnelt sie den anderen Hexosazonen.

Für die optische Bestimmung diente eine Pyridinlösung. 0.1004 g Sbst. in 10 ccm Pyridin drehte im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht 0.75° nach links. Multitrotation wurde nicht beobachtet.

Verwandlung der *d*-Altronsäure in Talo-schleimsäure.

10 g des Lactonsirups wurden in 50 g Salpetersäure (1.15) gelöst und unter stetem Umrühren möglichst rasch auf dem Wasserbad verdampft. Dann wurde mit wenig Wasser versetzt und wieder eingedampft, um die flüchtigen Säuren zu vertreiben. Der Sirup wurde in 150 ccm Wasser aufgenommen und mit reinem Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaktion gekocht. Das Filtrat schied beim längeren Stehen im Eisschrank das Calciumsalz als gelbes, amorphes Pulver ab. Da die Mutterlauge sehr sauer geworden war, wurde sie nochmals mit Kalkwasser neutralisiert und wieder eingedampft. Beim Abkühlen wurden weitere beträchtliche Mengen des Salzes erhalten. Nachdem diese Operation nochmals wiederholt war, betrug die Ausbeute 7 g. Das Salz wurde in Wasser aufgeschwemmt und mittels Oxalsäure zerlegt. Das Filtrat gab beim Eindunsten einen Rückstand, der nur teilweise erstarrte. Zur vollständigen Reinigung wurde er in Wasser aufgelöst und mit reinem Bleiessig genau gefällt. Das Bleisalz wurde mittels Schwefelsäure zerlegt und die überschüssige Schwefelsäure genau mit Baryt entfernt. Das wasserklare Filtrat krystallisierte nach dem Eindampfen im Vakuum vollständig. Die Krystalle wurden mit wenig reinem Aceton verrührt und dann abgesaugt. Von diesem Produkt wurden 2 g erhalten. Es wurde mit sehr viel reinem Aceton lange Zeit gekocht; nach dem Abdunsten des Acetons hinterblieb die Substanz als rein weißes, aschenfreies Produkt. Unter dem Mikroskop bestand es aus wohlausgebildeten, an Kochsalz erinnernden, viereckigen Blättchen. Die Substanz stimmte in allen Eigenschaften mit der von E. Fischer beschriebenen Talo-schleimsäure völlig überein. Im Capillarrohr rasch erhitzt, schmolz sie nicht ganz scharf bei 158° (korr.) unter Gasentwicklung. Zur Analyse wurde sie über Schwefelsäure getrocknet.

0.1783 g Sbst.: 0.2256 g CO_2 , 0.0740 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$. Ber. C 34.3, H 4.8.

Gef. > 34.51, > 4.61.

Für die optische Bestimmung diente eine wäßrige Lösung. 0.2 g Sbst. wurden in 5 ccm Wasser gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 5.1378 g. Spez. Gew. 1.017. Drehte im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht und bei 26° 1.13° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{26} = +28.55^\circ (\pm 0.25^\circ).$$

Beim Stehen über Nacht hat die Drehung beträchtlich abgenommen, wahrscheinlich infolge Lactonbildung. Die von Fischer

gefundene Zahl war $+29.4^{\circ}$. Die Ablesung wurde von uns bei höherer Temperatur gemacht als von diesem Forscher, darum hatte sich wahrscheinlich schon etwas Substanz in das Lacton verwandelt. Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, daß unsere Säure mit der von Fischer aus *d*-Talonsäure erhaltenen identisch ist. Durch dieses Experiment ist die Konfiguration der *d*-Altrose festgestellt worden.

d-Allonsäure-lacton.

Die Mutterlauge des Calcium-Altronats wurden mit überschüssiger Oxalsäure vom Calcium befreit. Das Filtrat wurde mit reinem Bleizucker versetzt, solange sich noch ein Niederschlag bildete. Das Filtrat wurde dann mittels Schwefelwasserstoffs von Blei befreit und auf dem Wasserbad zum Sirup eingedampft. Beim Abkühlen und nach fleißigem Reiben beginnt alsbald die Krystallisation des Lactons der Allonsäure. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank wurde der Krystallbrei mit wenig Alkohol verrieben, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das beinahe farblose Produkt wog 11 g. Aus der Mutterlauge kann beim wiederholten Eindampfen mit Alkohol noch mehr erhalten werden. Aus dieser Mutterlauge können noch mehrere Gramm altronsaures Calcium nach dem Aufkochen mittels Carbonats gewonnen werden. Im ganzen wurden 75—80% der Theorie an Hexonsäure erhalten. Das rohe Lacton ist nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol rein und farblos. Es bildet farblose, manchmal zentimeterlange Prismen, die am Boden des Gefäßes als harte Krusten aufwachsen. Im Capillarrohr rasch erhitzt, zeigte es wie andere Zuckersäurelactone einen sehr unscharfen Schmelzpunkt. Es sintert gegen 97° , schmilzt beim weiteren Erhitzen allmählich, aber erst bei 120° ist es zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen. Beim Abkühlen erstarrte es wieder. Für die Analyse wurde es über Schwefelsäure getrocknet.

0.1582 g Sbst.: 0.2317 g CO_2 , 0.0784 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$. Ber. C 40.45, H 5.62.

Gef. » 39.94, » 5.50.

Titrimetrische Bestimmung. Nach dem Auflösen in kaltem Wasser reagiert die Substanz nur schwach sauer. Sie wurde mit einem Überschuß von 0.1-n. Natronlauge 15 Minuten stehen gelassen und dann mittels 0.1-n. Säure zurücktitriert unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator. 0.2448 g Sbst. verlangten 13.65 ccm 0.1-n. Natronlauge. Berechnet wurden 13.75 ccm. Für die optische Bestimmung diente eine wäßrige Lösung. 0.5565 g Sbst., in 5 ccm Wasser gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 6.1094 g. Spez. Gew. 1.034. Drehte im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht und bei 20° 0.64° nach links. Mithin

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6.79^{\circ} (\pm 0.2^{\circ}).$$

Nach 24 Stunden hatte sich die Drehung nicht verändert. In Wasser ist der Körper spielend leicht löslich, in kaltem Alkohol schwer, aber leicht beim Erwärmen. Die freie Säure konnte nicht dargestellt werden.

d-Allose-*p*-bromphenylhydrazon.

Durch Reduktion haben wir den Zucker als Sirup erhalten. Zur Charakterisierung haben wir das Bromphenylhydrazon dargestellt. 0.5 g des Zuckers wurden in 10 ccm Wasser gelöst, mit 0.5 g des Hydrazins in 10 ccm Alkohol versetzt, auf dem Wasserbad kurze Zeit schwach erhitzt und dann im Exsiccator über Nacht stehen gelassen. Das Hydrazon hatte sich in seidenglänzenden Plättchen abgeschieden. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit wenig 50-prozentigem Alkohol und dann mit Äther nachgewaschen. Die Verbindung wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. In Alkohol ist sie leicht löslich, besonders beim Erwärmen. Im Capillarrohr rasch erhitzt, sintert sie gegen 143° und schmilzt bei 145—147° (korr.).

Für die Analyse wurde über Schwefelsäure getrocknet.

0.1358 g Sbst.: 9.6 ccm N (26°, 760 mm).

$C_{12}H_{17}O_5N_2Br$. Ber. N 8.21. Gef. N 8.07.

Für die optische Bestimmung diente eine alkoholische Lösung.

0.1125 g Sbst., in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 4.0263 g. Spez. Gew. 0.8014. Drehte im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht und bei 30° 0.15° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{30} = -6.7^\circ$.

Dasselbe Phenylsazon wie bei der Altrose wurde selbstverständlich auch von der Allose aus erhalten.

486. P. A. Levene und W. A. Jacobs: Über die Pankreas-Pentose.

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

(Eingegangen am 2. August 1910.)

Vor einiger Zeit war es uns gelungen, ganz eindeutige Beweise¹⁾ für die Annahme, daß die Pentose in der Inosinsäure, Guanylsäure und Hefe-Nucleinsäure *d*-Ribose ist, zu bringen. Van Eckenstein und Blankisma²⁾ haben eine Bestätigung dieser Ansicht beigebracht, indem sie synthetisch die krystallinische *l*-Ribose dar-

¹⁾ Diese Berichte **42**, 2102, 2469, 2474 und 3247 [1909].

²⁾ Chem. Weckblad **1902**, Nr. 22.