

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 Phenylosazon 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 Beweise<sup>1)</sup> für die Annahme, daß die Pentose in der Inosinsäure, Guanylsäure und Hefe-Nucleinsäure *d*-Ribose ist, zu bringen. Van Eckenstein und Blankisma<sup>2)</sup> haben eine Bestätigung dieser Ansicht beigebracht, indem sie synthetisch die krystallinische *l*-Ribose dar-

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

<sup>2)</sup> Chem. Weckblad **1902**, Nr. 22.

stellten, die denselben Schmelzpunkt und dasselbe Drehungsvermögen (in entgegengesetzter Richtung) wie die Nucleinsäure-Pentose besaß. Haiser und Wenzel<sup>1)</sup>, welche, auf ungenaue Angaben von Neuberg sich stützend, zuerst die Pentose als *d*-Lyxose betrachteten, haben dann einen Teil unserer Experimente wiederholt, diese vollkommen bestätigt, ihre ältere Auffassung zurückgezogen und sich unserer Ansicht angeschlossen. Es liegt also kein Grund vor, an der wahren Natur der Pentose zu zweifeln.

Nun kommt in der Pankreasdrüse die Guanylsäure in einer Verbindung mit Protein vor, nämlich als das von Hammarsten beschriebene Pankreas-Nucleoprotein. Es ist aber durch die Arbeiten von Levene, sowie Levene und Stookey<sup>2)</sup> klar geworden, daß in der Pankreasdrüse noch andere Nucleoproteine vorhanden sind. Diese Ansicht war von v. Fürth und Jerusalem<sup>3)</sup> bestätigt worden. Da Neuberg weiter andauernd auch nach unseren Arbeiten bei seiner alten Auffassung der Pankreas-Pentose als *l*-Xylose stehen blieb, so war a priori die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß in der Drüse auch noch andere Nucleoproteide oder möglicherweise Glykoproteine, welche in ihrem Moleküle die *l*-Xylose enthielten, vorkommen. Wir hielten es deswegen für nötig, die Natur der Pentosen, die nicht aus Pankreas-Guanylsäure, sondern direkt aus der Drüse nach den Angaben von Salkowski stammen, zu untersuchen. Nun ist eine Arbeit von Rewald<sup>4)</sup> über diese Frage erschienen. Die Arbeit ist scheinbar unter Neubergs Leitung ausgeführt. Die Resultate waren ganz merkwürdig. Nach Allem, was über die Zusammensetzung der Pankreasdrüse bekannt ist, muß man annehmen, daß Hammarstensch Pancreas-Nucleoprotein den größten Teil der gesamten Nucleoproteine der Pankreasdrüse ausmacht. Sollten auch andere Nucleoproteine *l*-Xylose enthalten, so ist es doch kaum zu erwarten, daß bei der Hydrolyse nur Xylose abgespalten würde, während die *d*-Ribose gar nicht zum Vorschein kommen sollte. Rewald gelang es aber bei der Hydrolyse nach Salkowski das reine *p*-Bromphenyl-xylosazon zu gewinnen, ohne irgend welche Verunreinigungen. Wir haben deswegen die Wiederholung dieser Arbeit unternommen. Es gelang uns, beim genauen Befolgen der Angaben von Salkowski, ein Phenylsazon zu gewinnen, das alle Eigenschaften des Phenylsazons der *d*-Ribose besaß, welche aus der Inosinsäure, Guanylsäure oder Hefenucleinsäure darstellbar ist. Es ist uns nicht möglich, irgend

<sup>1)</sup> Monatsb. f. Chem. **31**, 357 [1910].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. **32**, 541 [1901].

<sup>3)</sup> Beiträge zur chem. Physiol. u. Path. **10**, 174 [1907].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **42**, 3134 [1909].

welche Aufklärung über die Behauptung von Rewald zu geben, gerade so wie die Behauptung von Neuberg, daß es ihm gelang, aus der Inosinsäure das Phenylxylosazon zu gewinnen, unerklärlich bleibt. Wir sind daher überzeugt, daß gegenwärtig kein experimenteller Grund für die Annahme des Vorkommens noch anderer Pentosen als der *d*-Ribose in der Pankreasdrüse vorliegt.

#### Experimenteller Teil.

Das Nucleoprotein wurde genau nach der von Salkowski<sup>1)</sup> geschilderten Methode aus frischen Pankreasdrüsen dargestellt und mittels vierprozentiger Salzsäure drei Stunden der Hydrolyse unterworfen. Es wurde dann versucht, aus der Flüssigkeit, die sehr stark die Pentosen-Reaktionen gab und Fehlingsche Lösung kräftig reduzierte, unter genauer Befolgung der Neubergschen<sup>2)</sup> Vorschrift (statt Bromwasserstoffsäure wurde Salzsäure benutzt) nach Abstumpfen der Säure mittels Bleicarbonats und Eindampfen im Vakuum einen Sirup zu erhalten, welchem die Pentose durch Alkohol entzogen werden konnte. Es wurde aber das merkwürdige Resultat erhalten, daß durch Konzentrieren des Gemisches die Pentose vollständig verschwand. Die einzige Erklärung hierfür scheint darin zu liegen, daß während des Konzentrierens der Zucker mit anderen Bestandteilen des Gemisches kondensiert wird und aus diesen Verbindungen nicht zu regenerieren ist. Durch das Versagen der Orcinprobe und der Bildung eines Osazons mußten wir zu diesem Schluß kommen, auch nach mehreren Experimenten. Wir haben auch nach vorangegangener Fällung mittels Phosphorwolframsäure, um viele hindernde Substanzen zu entfernen, dasselbe Resultat erhalten. Auch wurden Versuche angestellt, durch fraktionierte Fällung mittels Bleizucker, Bleiessig, Blei und Ammoniak, wie von Neuberg und von Rewald<sup>3)</sup> erwähnt, eine Trennung des Zuckers zu erzielen. Nach unserer Erfahrung reißt aus solch einem Gemisch, das viele basische Substanzen enthält, die erste Bleizuckerfällung fast alle Pentose mit sich. Infolgedessen zeigten die späteren Fraktionen nur Spuren von Pentose. Die Zucker-Fraktion konnten wir nur zur Darstellung des Osazons verwenden; sie weiter zu verarbeiten, ist uns unmöglich gewesen. Wir haben uns deswegen der ursprünglichen Methode Salkowskis wieder zugewendet. Gleich nach der Hydrolyse des Nucleoproteids haben wir die Lösung mit Natronlauge neutralisiert und mit essigsäurem Phenylhydrazin eine

<sup>1)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. 27, 507 [1899].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 1467 [1902].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 42, 3134 [1909].

Stunde am Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde mit etwas Tierkohle versetzt und heiß filtriert. Beim Abkühlen schied sich das Osazon in reichlicher Menge in charakteristischer Form aus. Es wurde abgesaugt und mehrmals aus heißem, pyridinhaltigem Wasser umgelöst. Die Substanz zeigte dann denselben Schmelzpunkt und dasselbe Drehungsvermögen wie das *d*-Ribose-Derivat. Im Capillarrohr rasch erhitzt, schmolz es gegen 163—164° (korr.).

0.0684 g des Osazons wurden in 5 ccm Pyridin-Alkohol-Gemisch aufgelöst. Im 0.5-dm-Rohr bei Natriumlicht drehte die Lösung 0.32° nach links. Wenn dieser Wert für 0.2 g Substanz in 10 ccm gelöst und im 1-dm-Rohr umgerechnet wird, beträgt er —0.94°. Dieser Wert stimmt ganz gut mit dem beim reinen Ribosazon erhaltenen überein<sup>1)</sup>.

0.1206 g Sbst.: 17.4 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{17}H_{20}N_4O_3$ . Ber. N 17.08. Gef. N 17.19.

Da das Xylosazon in den Löslichkeitsverhältnissen sehr dem Ribose-Derivat ähnelt, ist es vollständig ausgeschlossen, daß während der Darstellung oder des Umlösens das Xylosazon, wenn es vorhanden war, entfernt wurde.

#### 487. P. A. Levene und W. A. Jacobs: Über die Hefe-Nucleinsäure. III.

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

(Eingegangen am 2. August 1910.)

Unsere Auffassung über die Konstitution der Hefe-Nucleinsäure beruht auf folgenden Tatsachen: Bei der Hydrolyse der Substanz mittels Mineralsäuren wurden die folgenden Bestandteile erhalten: Adenin, Guanin, Cytosin, Uracil, *d*-Ribose und Phosphorsäure. Bei der Hydrolyse mit schwach alkalischen Lösungen erhielt man Produkte der intermediären Spaltung, die von Phosphorsäure frei waren und die Eigenschaften der Glykoside besaßen. Auch bei der Hydrolyse mittels ganz verdünnter Mineralsäuren ließen sich unter bestimmten Bedingungen Komplexe partieller Hydrolyse gewinnen, die alle phosphorhaltig waren und entweder nur eine Base im Molekül enthielten oder ganz basenfrei waren. Die Zahlen der Elementaranalyse stimmten am besten auf die Formel:  $C_{28}H_{49}O_{20}N_{13}P_4$ . Diese Tatsachen und die Betrachtungen<sup>2)</sup>, die an einer anderen Stelle dargelegt

<sup>1)</sup> Vergl. Fußnote 3 auf S. 3149.

<sup>2)</sup> Biochem. Ztschr. 17, 120 [1909]; diese Berichte 42, 2703, 2474 [1909].