

wiederum als unverändertes Hydrazon. Die gelben Krystalle ließen sich mechanisch nicht ganz von den roten befreien. Man schüttelte daher das Gemisch mit etwas Alkohol, der vorwiegend die gelbe Substanz löste. Aus dem Filtrat fielen auf Wasserzusatz gelbe Nadelchen, die bei 123—124° schmolzen.

Ein Gemisch dieses Produktes mit Benzoyl-benzolazo-*p*-xylenol vom Schmp. 137° schmolz bei 127—135°. Es ist daher anzunehmen, daß jene Substanz im wesentlichen das Umlagerungsprodukt darstellte, dem jedoch noch ein wenig Hydrazon beigemischt war.

Erwärmte man eine alkoholische Lösung [des Hydrazons mit Natronlauge, so färbte sie sich sofort tiefrot, [und auf Zusatz von Wasser und etwas Säure schied sich reines *p*-Benzolazo-*p*-xylenol aus.

Greifswald und Marburg, Chemische Institute.

**191. S. J. Thannhauser und G. Dorf Müller:
Über Pyrimidin-zucker. (Vorläufige Mitteilung.)**

[Aus dem Laboratorium der II. Medizinischen Klinik F. von Müller.]

(Eingegangen am 6. April 1914.)

Durch die Arbeit von Treat B. Johnson: »The origin of purines in Plants«¹⁾ werden wir zur nachstehenden vorläufigen Veröffentlichung veranlaßt.

Johnson vermutet, daß die Nucleosid-Bildung (Purin-zucker) in der Pflanze über die Pyrimidin-zucker vor sich geht. Aus den Arbeiten von Ritthausen über Couvicin und Vicin — stickstoffhaltige Verbindungen, welche aus Wicken- und Saubohnen-Samen erhalten wurden — schließt Johnson, daß das Vicin vielleicht als Glucosid des 2.6-Dioxy-4.5-diamino-pyrimidins aufzufassen sei. Er begründet diese Ansicht mit der Angabe, daß das zuckerfreie Spaltungsprodukt des Vicins, das Divicin, nach den Analysen von Ritthausen mit den Werten des 2.6-Dioxy-4.5-diamino-pyrimidins — den Kohlenstoffgehalt ausgenommen — genau übereinstimme.

Johnson bemerkt, daß er mit der Darstellung von Pyrimidin-zuckern beschäftigt sei und analog der Traubeschen Synthese²⁾ aus ihnen Purin-zucker zu erhalten hoffe. Synthetische Versuche und analytische Daten bringt er in der erwähnten Abhandlung nicht.

Wir sind seit geraumer Zeit mit der Darstellung von Pyrimidin-zuckern beschäftigt. Unter anderem haben wir eine Substanz erhalten,

¹⁾ Am. Soc. 36, 2, 337.

²⁾ B. 33, 3053 ff. [1900].

deren analytische Daten mit der von Johnson für das Vicin aufgestellten, hypothetischen Formel übereinstimmen. Unsere Versuche erstreckten sich zunächst auf die Einwirkung von Hexonsäuren auf Diamino-pyrimidine. Wir haben Kondensationsprodukte der Schleimsäure und der Galaktonsäure mit Diamino-pyrimidin erhalten. Ferner fanden wir, daß alle Zuckerarten, die eine Aldehyd-Funktion auszuüben vermögen, mit Diamino-pyrimidinen in Reaktion gebracht werden können. Es ist uns so gelungen, Zuckerverbindungen des 1.3-Dimethyl-2.6-dioxy-4.5-diamino-pyrimidins mit Traubenzucker, Galaktose, Milchzucker und Maltose zu erhalten; wie schon erwähnt, erhielten wir auch die Zuckerverbindung des 2.6-Dioxy-4.5-diamino-pyrimidins mit Glykose.

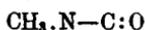
Wir sind mit der Ausarbeitung dieser Synthese und mit Überführung der Pyrimidin-zucker in Purinkörper beschäftigt.

Experimenteller Teil.

1. Kondensation von Schleimsäure mit 1.3-Dimethyl-2.6-dioxy-4.5-diamino-pyrimidin¹⁾.

1.7 g des Pyrimidins werden in viel siedendem Wasser gelöst und zur Lösung 2.2 g Schleimsäure gegeben. Wenn alles in Lösung gegangen ist, wird auf dem Wasserbad die Lösung bis zur Trockne eingedampft und der krystallisierte Rückstand mit nicht zu viel siedendem Wasser extrahiert. Aus dem wäßrigen Filtrat fallen beim Erkalten sogleich reichliche Mengen farbloser Krystallnadeln aus. Das zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisierte Produkt färbt sich ab 200° allmählich braun und schmilzt unter Aufsteigen und völliger Zersetzung bei 284—285° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit. Mit konzentrierter Salpetersäure gibt die Substanz keine Farbenreaktion.

0.0669 g Sbst.: 0.0970 g CO₂, 0.0352 g H₂O. — 0.1203 g Sbst.: 17.4 ccm N (23°, 719 mm).



Ber. C 39.77, H 4.97, N 15.47.

Gef. » 39.54, » 5.84, » 15.73.

Der nach wiederholter Extraktion mit siedendem Wasser erhaltene Rückstand besteht aus kleinen, farblosen Nadelchen, deren Unter-

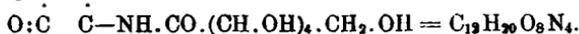
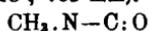
¹⁾ Den Farbenfabriken vormals F. Bayer, Elberfeld möchten wir auch an dieser Stelle für die Überlassung größerer Mengen Amino-pyrimidin unseren besten Dank aussprechen.

suchung noch nicht abgeschlossen ist. Die bisherigen Analysen sprechen für einen Körper, der ein Molekül Wasser weniger enthält als die eben beschriebene Substanz.

2. Kondensation von Galaktonsäure mit 1.3-Dimethyl-2.6-dioxy-4.5-diamino-pyrimidin.

Äquimolekulare Mengen der Pyrimidinverbindung (1.7 g) und der Säure (2 g) werden wie oben in siedendem Wasser gelöst und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der krystallisierte Rückstand wird aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Die zweimal umkrystallisierte Substanz besteht aus langen, farblosen Krystallnadeln, die unter Aufsteigen bei 253—254° zu einer braungelben Flüssigkeit schmelzen. Konzentrierte Salpetersäure liefert keine Farbenreaktion.

0.1148 g Sbst.: 0.1747 g CO₂, 0.0614 g H₂O. — 0.1171 g Sbst.: 18.0 ccm N (18°, 702 mm).



Ber. C 41.37, H 5.74, N 16.09.

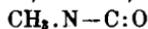
Gef. » 41.53, » 5.94, » 16.60

3. Kondensation von Zuckerarten mit 1.3-Dimethyl-2.6-dioxy-4.5-diamino-pyrimidin.

a) Mit Traubenzucker.

Zur Lösung von 1.7 g der Pyrimidinverbindung in siedendem Wasser wird die äquimolekulare Menge Traubenzucker (1.8 g) gegeben, die gelbe Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand in wenig siedendem Wasser gelöst und die heiße Lösung mit der 10—12-fachen Menge absoluten Alkohols versetzt. Es fallen rasch farblose Krystallplättchen aus. Bei langsamer Ausscheidung fällt die Substanz zum Teil in Gestalt feiner, lockenförmig gekrümmter Krystallnadelchen aus. Durch zweimaliges Lösen in Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol erhält man ein fast weißes Krystallisat, das mit konzentrierter Salpetersäure keine Farbenreaktion gibt und in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich ist. Die Substanz schmilzt bei 206—207° unter Aufsteigen zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

0.1186 g Sbst.: 0.1890 g CO₂, 0.0692 g H₂O. — 0.1148 g Sbst.: 17.8 ccm N (18°, 711 mm).

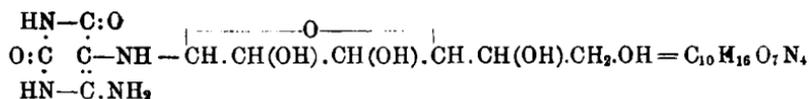


Ber. C 43.37, H 6.02, N 16.87.

Gef. » 43.46, » 6.47, » 16.97.

lumens eingeengt und dann im Föhnwind bei ca. 45° fast völlig abgedampft. Der orangefarbene Rückstand, der undeutlich krystallisiert ist, wird mit viel kaltem Wasser zur Lösung des überschüssigen Zuckers versetzt und abfiltriert. Er wird mit Sprit und Äther nachgewaschen und aus 30-prozentiger, siedender Traubenzucker-Lösung umkrystallisiert. Man behandelt zuerst mit wenig Zuckerlösung, wodurch viel Verunreinigung in Lösung geht. Aus den rasch abgekühlten Zuckerlösungen fällt allmählich reichlich hellgelbes Krystallinat, das aus kleinen Nadelchen besteht. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wird die Substanz analysiert. Bei langsamem Erhitzen schmilzt die Substanz unter Zersetzung bei 186—187° zu einer tiefbraunen Flüssigkeit; bei raschem Erhitzen liegt der Schmelzpunkt bei 205—206°. Mit konzentrierter Salpetersäure gibt die Substanz keine Farbenreaktion.

0.0660 g Sbst.: 0.0965 g CO₂, 0.0327 g H₂O. — 0.1103 g Sbst.: 19.1 ccm N (16°, 703 mm).



Ber. C 39.47, H 5.26, N 18.42.

Gef. » 39.87, » 5.50, » 18.86.

Durch Kochen mit Wasser wird der Pyrimidin-zucker zersetzt. Das Zersetzungsprodukt wird untersucht.

Wir haben auch mit andren Pyrimidinbasen Zucker in Reaktion gebracht; doch soll die Veröffentlichung des Materials später erfolgen.

192. C. Neuberg und Joh. Kerb: Über Gärungen in der 3-Kohlenstoff-Reihe.

(Eingegangen am 8. April 1914.)

In einer Serie von Mitteilungen haben Neuberg und Mitarbeiter¹⁾ den Verlauf der Vergärung von Brenztraubensäure durch Hefen und Hefenpräparate klargelegt und die Beziehungen dieser Reaktion zur alkoholischen Gärung des Zuckers erörtert. Dabei zeigte sich, daß eine Reihe von Nichtzuckerstoffen von Hefen angegriffen wird (zuckerfreie Gärungen), und daß dieser Vorgang in bestimmten Fällen auf

¹⁾ Literatur über die Arbeiten aus den Jahren 1910—1913 in C. Neuberg: »Die Gärungsvorgänge und der Zuckerumsatz der Zelle«, Monogr. Jena 1913, sowie Mitteilungen I—XVI in der Bio. Z. 1911—1914.