

0.1503 g Sbst.: 0.3264 g CO₂, 0.0965 g H₂O. — 0.1451 g Sbst.: 0.3160 g CO₂, 0.0925 g H₂O. — 0.1356 g Sbst.: 0.2926 g CO₂, 0.0868 g H₂O. — 10.20 mg Sbst.: 0.346 ccm N (11°, 753 mm). — 9.09 mg Sbst.: 0.314 ccm N (11°, 753 mm). — 11.42 mg Sbst.: 0.405 ccm N (12°, 752 mm).

C₁₆H₂₃O₈N. Ber. C 59.04, H 7.13, N 4.31.
Gef. „ 59.34, 59.52, 58.98, „ 7.23, 7.14, 7.17, „ 4.04, 4.11, 4.22.
Gef. im Mittel: C 59.28, H 7.17, N 4.12.

Methoxyl-Bestimmung nach Pregl. 3.37 mg Sbst.: 6.61 mg AgJ. — 3.20 mg Sbst.: 6.28 mg AgJ. — 2.50 mg Sbst.: 4.88 mg AgJ.

C₁₆H₂₃O₈N. Ber. 3CH₃.O 28.62. Gef. 3CH₃.O 25.9, 25.9, 25.8.

Pyr-oxonin löst sich leicht in Wasser; es ist löslich in ca. 9 Tln. absol. Alkohol, auch in Methylalkohol, Eisessig, Chloroform und Pyridin ist es löslich, unlöslich aber in Äther, Essigester und Benzol. Pyr-oxonin färbt sich durch Luft-Sauerstoff in Gegenwart von Alkali leicht gelb. Es entfärbt Brom in Eisessig-Lösung nicht, reagiert ganz neutral und kommt beim Einengen der verd. Salzsäure enthaltenden wäßrigen Lösung im Vakuum-Exsiccator über Alkali wieder unverändert heraus. Auf Zusatz von Pikrinsäure, Goldchlorid oder Platinchlorid bildet es keinen Niederschlag.

Der größte Teil der Kosten dieser Untersuchung wurde durch Gelder aus der Keimei-Kwai-Stiftung für Kulturförderung gedeckt. Für diese Beihilfe möchten wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Chem. Institut d. Universität Sendai, Japan.

375. E. Peiser: Über Anomalien nucleinsaurer Salze.

[Aus d. Physiol. Institut d. Universität in Berlin.]

(Eingegangen am 7. August 1925.)

Von den komplizierteren organischen Säuren, die im Tier- und Pflanzenkörper vorkommen, sind in den letzten Jahren die Nucleinsäuren mit großem Erfolg untersucht worden. Wir kennen außer den einfachen Nucleinsäuren, die aus 1 Mol. Phosphorsäure, 1 Mol. einer Pentose und einem Purin- bzw. Pyrimidin-Derivat bestehen, auch zusammengesetzte Nucleinsäuren, in denen mehrere einfache miteinander in mehr oder weniger lockerer Bindung verknüpft sind (Hefe- bzw. Thymonucleinsäure). Nachdem durch die Arbeiten dieses Laboratoriums die Konstitution und die Eigenschaften der Nucleinsäuren im großen und ganzen festgelegt worden sind, ist eine Grundlage gewonnen, auf der feinere Fragen physikalisch-chemischer Natur lösbar geworden sind. So hat z. B. E. Hammarsten¹⁾ gefunden, daß in der Thymonucleinsäure, die eine vierbasische Säure ist, die vier H-Atome nicht gleichwertig sind. Es ist: $k_1 = 4.3 \times 10^{-3}$; $k_2 = 2.2 \times 10^{-4}$; $k_3 = (5.10^{-5})$; $k_4 = (7.10^{-6})$. Für die Guanylsäure ist nach H. Hammarsten²⁾: $k_1 = 4.45 \times 10^{-3}$; $k_2 = 8.2 \times 10^{-7}$; $k_3 = 2.0 \times 10^{-10}$.

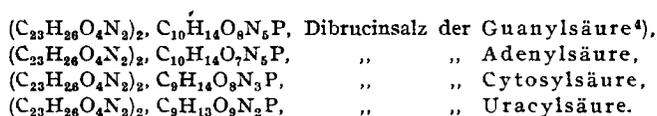
Diese sauren Valenzen müssen nun in der Zelle, in der ja eine fast neutrale Reaktion herrscht, irgendwie abgesättigt sein, und es ist von Interesse, das Verhalten der Nucleinsäuren zu basischen Substanzen näher

¹⁾ Bio. Z. 144, 383 [1924].

²⁾ Bio. Z. 147, 461 [1924].

zu untersuchen. Schon die anorganischen Basen³⁾ zeigen in ihrem Verhalten zu den einfachen Nucleinsäuren Eigentümlichkeiten, die vielleicht dadurch mit verursacht werden, daß auch die Nucleinsäuren wegen ihrer meist basischen N-haltigen Komponente Ampholyte sind. Bei den Salzen mit organischen Basen treten solche Anomalien noch viel deutlicher hervor. Für die Untersuchungen wurden der Übersichtlichkeit halber auch hier Vertreter der einfachen Nucleinsäuren gewählt, Guanylsäure, Adenylsäure, Inosinsäure, Cytosyl- und Uracylsäure, alles krystallinische Körper oder als schön krystallinische Natrium- oder Bariumsalze darstellbar. Bei den zusammengesetzten Nucleinsäuren werden die Verhältnisse schon unübersichtlicher, hier ist das Krystallisationsvermögen auch nicht mehr so ausgesprochen.

Von organischen Basen wurden Brucin und Strychnin gewählt, die schon mehrfach beschriebene, gut krystallisierende Verbindungen mit den einfachen Nucleinsäuren geben. So sind folgende Salze beschrieben worden:



Diese Basen, speziell das Brucin, sind daher zur Aufteilung der Spaltstücke der zusammengesetzten Nucleinsäuren vorgeschlagen worden. Aber die minimalen Ausbeuten an einfachen Nucleinsäuren stehen meist in gar keinem Verhältnis zu den für die Neutralisation nötigen Brucin-Mengen. Je sorgfältiger man versucht, durch Behandeln mit Chloroform die überschüssige Base zu entfernen, desto kleiner werden die endlichen Ausbeuten.

Um eine Erklärung für diese Tatsache zu finden, wurden die reinen, krystallinischen Nucleinsäuren durch Neutralisation mit Brucin und Strychnin in die entsprechenden Salze übergeführt. Diese Salze lassen sich aus Wasser unverändert umkrystallisieren. Extrahiert man sie aber mit Chloroform, so kann man feststellen, daß diese Flüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur dem Brucinsalze der Guanylsäure die Hälfte, denjenigen der Adenyl- und Inosinsäure die ganze Base fortnimmt. Die in gleicher Weise wie die Brucinsalze hergestellten Strychninsalze der Adenylsäure zeigen dieselbe Eigentümlichkeit, aber die Guanylsäure hält unter den gleichen Bedingungen beide Moleküle Strychnin fest. Von der Cytosyl- und Uracylsäure sind die neutralen Brucinsalze gegen Chloroform beständig, sogar bei tagelanger Extraktion in der Wärme. Das Verhalten der einfachen Nucleinsäuren gegenüber Chloroform erinnert an die Beobachtungen, die Feulgen⁵⁾ an Farbstofflösungen der Thymonucleinsäure gemacht hat. Die neutralen Salze dieser Säure mit Krystallviolett oder Malachitgrün lassen sich aus methylalkoholischer Lösung durch Amylalkohol nicht unverändert umfällen, die Hälfte des Farbstoffs bleibt in dem Lösungsmittel gelöst. Methylenblau wird von der Nucleinsäure fester gebunden.

³⁾ Levene and Jacobs, Journ. biol. Chem. **12**, 421 [1912].

⁴⁾ Izumi, H. **140**, 80 [1924].

⁵⁾ H. **84**, 309 [1913].

Beschreibung der Versuche.

1 g Guanylsäure⁶⁾ (N = 17.66%, P = 8.01%) wurde in 100 ccm Wasser gelöst und mit 2.6 g Brucin in alkoholischer Lösung versetzt. Es entstand ein krystallinischer Niederschlag von neutralem guanylsaurem Brucin, der lufttrocken 2.9 g wog. Aus der Mutterlauge wurden beim Einengen noch 0.6 g Substanz erhalten. Die Krystalle wurden mit Chloroform extrahiert. 1.4 g Brucin gingen dabei in Lösung; der Rückstand wurde aus Wasser umkrystallisiert. Es wurden auf diese Weise 1.8 g saures guanylsaures Brucin erhalten.

9.140, 8.905 mg Sbst.: 26.6, 26.4 mg Ammoniumphosphormolybdat.

Gef. P 4.22, 4.30 (nach Lorenz, Pregl).

2.925 mg Sbst.: 0.33 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{23}H_{26}O_4N_2$, $C_{10}H_{14}O_8N_6P$. Ber. P 4.10, N 12.95. Gef. P 4.26, N 13.07.

1 g Guanylsäure wurde wie vorher in 100 ccm Wasser gelöst und mit 2.0 g Strychnin in alkohol. Lösung versetzt. Der Niederschlag wog 2.5 g, beim Einengen wurden noch 0.4 g Substanz gewonnen. Nach Extraktion mit Chloroform wurde der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert und wog 2.5 g.

8.755, 12.615 mg Sbst.: 17.6, 24.5 mg Ammoniumphosphormolybdat. — Gef. P 2.93, 2.82.

Derselbe Körper wurde noch ein zweites Mal dargestellt:

10.700, 10.860 mg Sbst.: 20.8, 21.2 mg Ammoniumphosphormolybdat. — Gef. P 2.82, 2.84.

Das guanylsaure Strychnin wurde noch einmal mit Chloroform extrahiert und bei 110° getrocknet.

11.750 mg Sbst.: 25.3 mg Ammoniumphosphormolybdat.

$(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2$, $C_{10}H_{14}O_8N_6P$. Ber. P 3.01. Gef. P 3.13.

1 g Adenylsäure⁷⁾ in wäßriger Lösung wurde mit 2.6 g Brucin in alkohol. Lösung versetzt. Der Niederschlag wurde aus Wasser umkrystallisiert und wog lufttrocken 3.3 g.

11.830 mg Sbst.: 20.6 mg Ammoniumphosphormolybdat. — Gef. P 2.53.

Die Substanz wurde noch ein zweites Mal umkrystallisiert.

12.290 mg Sbst.: 26 mg Ammoniumphosphormolybdat.

$(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2$, $C_{10}H_{14}O_7N_6P$. Ber. P 2.73. Gef. P 2.43.

Nach Extraktion mit kaltem Chloroform:

7.985 mg Sbst.: 46.3 mg Ammoniumphosphormolybdat. — Gef. P 8.42.

Nach Extraktion mit Chloroform in der Wärme:

8.970, 8.910 mg Sbst.: 51.5, 51.6 mg Ammoniumphosphormolybdat. — Gef. P 8.34, 8.41.

Die Substanz wurde noch ein zweites Mal dargestellt und nach Extraktion mit Chloroform analysiert. Ausbeute 0.9 g.

11.925, 5.595 mg Sbst.: 68.1, 32.1 mg Ammoniumphosphormolybdat.

$C_{10}H_{14}O_7N_6P + H_2O$ (Adenylsäure). Ber. P 8.49. Gef. P 8.29, 8.33.

2.5 g adenylsaurer Strychnin, durch Neutralisation von 1 g Adenylsäure mit Strychnin erhalten, wurden mit Chloroform extrahiert und aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 0.9 g.

11.750, 10.060 mg Sbst.: 66.0, 57.1 mg Ammoniumphosphormolybdat. — Gef. P 8.16, 8.24.

1.3 g inosinsaurem Baryt⁸⁾, in Wasser gelöst, wurden mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, vom Bariumsulfat durch Filtration befreit und mit Brucin in alkohol. Lösung neutralisiert.

⁶⁾ aus Hefe-Nucleinsäure. — Darstellung siehe Steudel und Peiser, H. 120, 292 [1922].

⁷⁾ aus Hefe-Nucleinsäure. ⁸⁾ aus Fleischextrakt.

Nach Extraktion mit Chloroform:

8.530, 12.345 mg Sbst.: 50.0, 72.0 mg Ammoniumphosphormolybdat.

$C_{10}H_{13}O_8N_4P$. Ber. P 8.90. Gef. P 8.51, 8.47.

1 g Cytosylsäure + 2.6 g Brucin wurden mit Chloroform extrahiert.

11.975, 13.695 mg Sbst.: 22.6, 26.6 mg Ammoniumphosphormolybdat.

$(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2, C_6H_{14}O_8N_3P$. Ber. P 2.79. Gef. P 2.74, 2.82.

Uracylsaures Brucin wurde mehrere Tage mit Chloroform in der Wärme extrahiert.

7.910, 11.840 mg Sbst.: 14.7, 22.2 mg Ammoniumphosphormolybdat.

$(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2, C_6H_{13}O_8N_3P$. Ber. P 2.79. Gef. P 2.70, 2.74.

376. K. W. Rosenmund und A. Joithe¹⁾: Über Aluminiumoxyd als Kondensationsmittel und die Rolle von Trägersubstanzen bei der Katalyse.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. August 1925.)

Stoffe wie Kieselgur, Aluminiumoxyd und andere Metalloxyde spielen als Träger für Katalysatoren in der Praxis eine wichtige Rolle. Am bekanntesten ist wohl die Tatsache, daß bei der Fett-Hydrierung Nickel auf Kieselgur wirksamer ist als reines Nickel und eine Beimengung von wenigen Prozenten Aluminiumoxyd die Reduktion merklich fördert²⁾. Ipatiew nimmt an, daß der Katalysatorträger an der Reaktion selbst in irgend einer Weise beteiligt sei, Paal glaubt, die Ursache auf einfache Oberflächenvergrößerung zurückführen zu sollen. Um einen Einblick in die Vorgänge zu erhalten, haben wir uns mit der Wirkungsweise des Aluminiumoxyds beschäftigt, wobei uns zunächst die Frage interessierte, ob diese Verbindung, welche seit den Arbeiten von Sabatier und Mailhe allgemein als ausgezeichnete Kondensationskatalysator bekannt ist, diese Eigenschaften beibehält, wenn man sie nicht wie die genannten Forscher bei verhältnismäßig hohen Temperaturen und in der Gasphase, sondern im flüssigen Medium wirken läßt. Wir studierten das Verhalten des Aluminiumoxyds an der Amin-Bildung aus Alkohol und Ammoniak, welche nach Sabatier und Mailhe³⁾ unter Mitwirkung von Metalloxyden durchschnittlich bei 300–350° vor sich geht.

Unsere Versuche zeigen, daß Aluminiumoxyd z. B. Benzylalkohol mit Aminen unter Wasser-Austritt zu kondensieren vermag, wenn man die Komponenten in einem höher siedenden Lösungsmittel erhitzt. Die Reaktion ist bei 170° schon merklich, und man erhält bei Verwendung von Tetralin oder Nitrobenzol als Lösungsmittel 70–85% der Theorie an Aminen. Wir verwendeten für unsere Versuche teils selbst hergestelltes Aluminiumoxyd, das durch Entwässern von Aluminiumhydroxyd bei 400° gewonnen wurde, teils käufliches Oxyd, welches letzteres in seiner Wirkung schwankend war.

¹⁾ Nach der Dissertation von Joithe, Berlin 1929.

²⁾ Die ersten ausführlichen Mitteilungen über die Wirkung von Trägersubstanzen stammen von Paal, B. 44, 1013 [1911], 46, 3069, 4010 [1913], und Ipatiew, B. 45, 3205 [1912]. Ausführliche Literaturangaben finden sich bei Fahrion, Die Härtung der Fette, Vieweg und Sohn, 1921.

³⁾ C. r. 150, 823 [1910].