

131. Charakterisierung von Zuckerphosphorsäuren und Konstitution der Pentose-phosphorsäure aus Cozymase

von H. v. Euler, P. Karrer und B. Becker.

(26. VIII. 36.)

Während bei der Oxydation von Glucose mit Bleitetracetat kein Formaldehyd gebildet wird¹⁾, entsteht solcher unter der Einwirkung von Perjodsäure²⁾ in wässriger Lösung. *P. Karrer* und *K. Pfaehler*³⁾ haben gezeigt, dass sich in letzterem Fall die Formaldehydausbeute nur dann 1 Mol (pro Mol Traubenzucker) nähert, wenn mit Perjodsäureüberschuss gearbeitet wird.

Der Formaldehyd entstammt der primären Alkoholgruppe des Zuckers. Wir legten uns daher die Frage vor, ob es durch die Oxydation mit Perjodsäure möglich ist, zwischen Mono-estern von Zuckern, welche die veresternde Säuregruppe endständig bzw. mittelständig enthalten, zu unterscheiden. Als Beispiele wählten wir zunächst aus verschiedenen Gründen Zucker-phosphorsäure-ester. Es hat sich gezeigt, dass die Methode erlaubt, einen Phosphorsäure-ester mit endständiger Estergruppe (am primären OH- des Zuckers) von einem solchen mit mittelständigem Phosphorsäurerest scharf auseinanderzuhalten.

So liefern Glucose-6-phosphorsäure-ester (synthetisch) und Ribose-5-phosphorsäure (aus Inosinsäure) bei der Oxydation mit Perjodsäure keine Spur Formaldehyd; dagegen gewinnt man aus Ribose-3-phosphorsäure (aus Hefenucleinsäure) unter denselben Umständen 0,61 Mol. Formaldehyd.

Diese Methode erlaubt also mit sehr geringen Substanzmengen (10 — 30 mg) Ribose-5-phosphorsäure und Ribose-3-phosphorsäure leicht und eindeutig zu unterscheiden. Die für die beiden Säuren von *Levene* abgeleiteten Konstitutionsformeln stehen mit den Ergebnissen des Perjodsäureabbaus in Übereinstimmung.

Ein erstes Beispiel für die Brauchbarkeit des neuen Verfahrens zur Kennzeichnung unbekannter Pentose-phosphorsäuren ist dessen Verwendung bei der Konstitutionsbestimmung der Pentose-phosphor-

¹⁾ *R. Criegee*, A. 495, 211 (1932).

²⁾ *Fleury* und *Lange*, J. Pharm. Chim. [8] 17, 1 (1933); *P. Karrer* und *K. Pfaehler*, Helv. 17, 766 (1934).

³⁾ Helv. 17, 766 (1934).

säure aus Cozymase. *F. Schlenk*¹⁾ hat im Stockholmer Institut aus hochgereinigter Cozymase Pentose-phosphorsäure als Bariumsalz isoliert, und zwar in einer Menge, die zeigt, dass 2 Mol Pentose-phosphorsäure aus 1 Mol Cozymase entstanden sind. Diese Pentose-phosphorsäure haben wir dem Abbau mit Perjodsäure unterworfen; es bildet sich dabei kein Formaldehyd. Dadurch ist bewiesen, dass es sich um Pentose-5-phosphorsäure handelt. Beide in der Cozymasemolekel vorkommenden Pentosegruppen sind somit an ihren primären Alkoholgruppen durch Phosphorsäure verestert.

Unsere Methode wird sich ferner dazu eignen, die verschiedenen Lactoflavin-phosphorsäuren zu kennzeichnen; diesbezügliche Versuche sind im Gang.

Wir haben früher gezeigt, dass Glucoside, im Gegensatz zu den freien Zuckern, bei der Oxydation mit Perjodsäure keinen Formaldehyd liefern. Es ist damals auch eine Erklärung dafür versucht worden, die durch eine spätere Arbeit von *H. Hérissey, Fleury* und *Joly*²⁾ eine weitere Stütze erhielt. In Übereinstimmung mit jenen Beobachtungen stellten wir fest, dass Cytidylsäure, trotzdem sie nach *Bredereck*³⁾ die Phosphorsäuregruppe in Stellung 3 des Ribose-restes enthält, beim Perjodsäureabbau keinen Formaldehyd entstehen lässt. Infolge der Glucosidifizierung der Ribose-3-phosphorsäure mit Cytosin tritt bei der Einwirkung von Perjodsäure keine Spaltung zwischen den C-Atomen 4 und 5 der Pentose ein.

Ausführung der Versuche:

20—30 mg Substanz werden in 5—7 cm³ Wasser gelöst und, soweit Bariumsalze Anwendung fanden, mit der für Ba⁺⁺ äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt; dazu gibt man 3 Mol Perjodsäure, gelöst in derselben Menge Wasser (5—7 cm³), und lässt 1 ½ Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf wird in der früher⁴⁾ beschriebenen Weise der gebildete Formaldehyd durch Wasserdampf bei vermindertem Druck abdestilliert und mit Dimedon quantitativ bestimmt.

Bei mehreren Ansätzen haben wir zu der Oxydationslösung (Substanz + Perjodsäure) so viel Schwefelsäure zugesetzt, dass die Flüssigkeit in Bezug auf Schwefelsäure 0,05-n. war. Eine nachweisbare Menge Phosphorsäure wird in den untersuchten Beispielen dabei nicht frei:

¹⁾ Ark. f. Kemi, Bd. 12, B, Nr. 17 (1936).

²⁾ J. Pharm. Chim. [8] 20, 149 (1934).

³⁾ Z. physiol. Ch. 224, 79 (1934). — Herrn Dr. *Bredereck* danke ich für die freundliche Überlassung eines Präparates Cytidylsäure bestens. *P. Karrer*.

⁴⁾ Helv. 17, 766 (1934).

Beispiele von Analysen:

1 Mol Ribose-5-phosphorsaures Barium (ohne H ₂ SO ₄ -Zusatz) . . .	Gef. 0	Mol CH ₂ O
1 Mol Ribose-5-phosphorsaures Barium (mit H ₂ SO ₄ -Zusatz) . . .	Gef. 0	Mol CH ₂ O
1 Mol Ribose-3-phosphorsaures Barium (mit H ₂ SO ₄ -Zusatz) . . .	Gef. 0,61	Mol CH ₂ O
1 Mol Ribose-3-phosphorsaures Barium (ohne H ₂ SO ₄ -Zusatz) . . .	Gef. 0,46	Mol CH ₂ O
1 Mol Glucose-6-phosphorsaures Barium (mit H ₂ SO ₄ -Zusatz) . . .	Gef. 0	Mol CH ₂ O
1 Mol Glucose-6-phosphorsaures Barium (ohne H ₂ SO ₄ -Zusatz) . . .	Gef. 0	Mol CH ₂ O
1 Mol Pentose-phosphorsaures Barium aus Cozymase	Gef. 0	Mol CH ₂ O
1 Mol Lactoflavin	Gef. 0,60	Mol CH ₂ O
1 Mol Cytidylsäure (ohne H ₂ SO ₄ -Zusatz)	Gef. 0	Mol CH ₂ O
1 Mol Cytidylsäure (mit H ₂ SO ₄ -Zusatz)	Gef. 0	Mol CH ₂ O

Stockholm, Biochemisches Institut der Universität,
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

132. Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation.

XIII. Vitesse de transformation des systèmes obtenus par
ozonation des aldéhydes

par E. Briner et A. Lardon.

(27. VIII. 36.)

Dans les notes précédentes, nous avons indiqué les résultats enregistrés lors de l'ozonation de divers aldéhydes de la série grasse et de la série aromatique dans plusieurs dissolvants. Les produits de ces ozonations sont des acides et des corps peroxydiques, ces derniers comptés comme peracides.

Ces mêmes substances sont fournies d'ailleurs, mais en quantités beaucoup plus faibles, par la simple autoxydation des aldéhydes. On a tiré de cette constatation un motif de considérer l'ozone comme un catalyseur d'oxydation mobilisant des molécules d'oxygène qui, en son absence, seraient restées inactives.

Pour approfondir le mécanisme de ces réactions, il nous a paru intéressant d'étudier, pour elle-même, la vitesse de transformation des systèmes résultant de l'ozonation des aldéhydes.

Un premier point méritant de retenir l'attention porte sur la nature du corps peroxydique formé par l'ozonation ou l'autoxydation des aldéhydes. Généralement ce corps peroxydique est assimilé à un peracide. Selon plusieurs auteurs¹⁾, l'oxygène fixé donne d'abord

¹⁾ Notamment *Wieland et Richter*, A. 495, 284 (1932). Voir aussi *Wieland*, Rapports relatifs à l'oxygène, ses réactions chimiques et biologiques, 5ème Conseil de Chimie Solvay, p. 70 (1935). La formule du peroxyde primaire est celle proposée depuis longtemps déjà par *Bach* (Mon. Sc. 479 (1897)).