

Über Karnin und Inosinsäure

(IV. Mitteilung)

von

F. Haiser und **F. Wenzel**.

Aus dem Privatlaboratorium in Scheibbs und dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Februar 1910.)

In unserer III. Mitteilung gelangten wir zu dem Schlusse, daß die Pentose aus Inosin und Inosinsäure die *d*-Lyxose sei, wobei für uns die folgenden Tatsachen maßgebend waren.

Neuberg und Brahn¹ hatten die Drehung des Osazons der Pentose ermittelt und dieselbe gleich der des *l*-Xylosazons gefunden. Sie folgerten daraus, daß *l*-Xylose vorliege, welche rechtsdrehend ist. Nun haben wir aber konstatiert, daß die Inosinpentose linksdrehend ist und mußten daher den Schluß ziehen, daß dieselbe die *d*-Lyxose sei, da nur diese das gleiche Osazon gibt wie die *l*-Xylose. Als wir dann weiterhin das Benzylphenylhydrazon der Inosinpentose darstellten und dieses den gleichen Schmelzpunkt zeigte, der in der Literatur für das Lyxosebenzylphenylhydrazon angegeben ist, glaubten wir um so mehr die Inosinpentose als *d*-Lyxose ansprechen zu dürfen. Allerdings hatten wir für den freien Zucker eine stärkere Linksdrehung gefunden, als die diesbezüglichen Werte in der Literatur für die *d*-Lyxose aufwiesen. Wir gingen deshalb zunächst daran, *d*-Lyxose herzustellen, um ihr Benzylphenylhydrazon mit demjenigen der Inosinpentose vergleichen zu können.

Zur Darstellung der Lyxose verwendeten wir das Verfahren, nach welchem M. Guerbet² von der Glukonsäure zur

¹ Biochemische Zeitschrift, V, 438.

² Compt. rend., 146, p. 132.

Arabinose gelangte: die Oxydation mit Quecksilberoxyd. Obgleich diese Reaktion auf Galaktensäure angewendet in wesentlich anderer Gestalt verläuft und den Zucker kaum in dreiprozentiger Ausbeute gewinnen läßt, so haben wir diese Methode dennoch dem Verfahren von Ruff und Ollendorf,¹ welche die Galaktensäure mit Wasserstoffsperoxyd oxydierten, vorgezogen, weil sie weit einfacher ist und gleichmäßiger verläuft und dann hauptsächlich deshalb, weil das Produkt viel reiner ist. Übrigens dürfte das Verfahren sehr verbesserungsfähig sein, um eine größere Ausbeute zu erzielen; wir haben uns aber gegenwärtig damit nicht weiter befaßt.

Darstellung der Lyxose.

Wir begannen mit der Oxydation von Galaktose mittels Brom, weil die käufliche Galaktensäure, wie sich zeigte, nicht verwendbar war. Eine größere Quantität eines Kahlbaum'schen Präparates wurde nun mit Brom nach der Methode von Kiliari oxydiert, als Cadmiumsalz durch Krystallisation gereinigt und in das Calciumsalz übergeführt. 100 g davon wurden in der fünffachen Menge heißen Wassers gelöst und die berechnete Menge Oxalsäure hinzugefügt. Da der Krystallwassergehalt des Calciumsalzes wegen dessen Neigung zur Verwitterung ein sehr schwankender ist, kommt es nicht selten vor, daß man Oxalsäure im Überschuß zugesetzt hat. Es läßt sich aber der Moment, da aller Kalk ausgefällt ist, mit ziemlicher Schärfe durch den Umstand erkennen, daß der Niederschlag, der anfänglich die Wände des Gefäßes milchig benetzte, eine krystallinische Gestalt annimmt und sich rasch absetzt. Nach der Filtration wird mit gefällttem Quecksilberoxyd im Überschuß versetzt, einige Zeit bei gelinder Wärme geschüttelt, abermals filtriert und die wasserhelle Flüssigkeit fünf Stunden am Rückflußkühler gekocht. Schon nach einigen Minuten beginnt sich der Kolbeninhalt zu verfärben und es fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der nach 4 bis 5 Stunden durch ausgeschiedene Quecksilbertröpfchen eine schmutzige Farbe angenommen hat. Es wird nunmehr heiß filtriert, wenn nötig mit Schwefelwasser-

¹ Ber., 32, 3672; 33, 1798.

stoff ausgefällt, doch erscheint in den meisten Fällen die Flüssigkeit schon frei von Quecksilber. Kocht man nun nach der Vorschrift von Guerbet mit kohlenurem Calcium, um die unveränderte Säure abscheiden zu können, so zerstört man dadurch das Hauptprodukt dieser Reaktion, das Lakton der Galaktonsäure, denn letzteres geht beim Kochen damit wieder in das Calciumsalz der Säure über. Will man das Lakton gewinnen, so versetzt man die kalte Flüssigkeit mit Phenolphthalein und Kalkmilch so lange, bis die anfänglich momentan verschwindende Rotfärbung beginnt, einige Augenblicke anzuhalten. Dies ist der Moment, wo die unveränderte freie Säure abgesättigt ist. Man dampft nun im Vakuum zur Trocknis, extrahiert heiß mit Alkohol und dunstet auf ein kleines Volum ein, wobei das Lakton in großen Platten vom Schmelzpunkt 132 bis 135° auskrystallisiert. Wir haben uns mit diesem Körper nicht näher befaßt und haben auch vorläufig nicht versucht, den Widerspruch mit den diesbezüglichen Angaben der Literatur aufzuklären, wo der Schmelzpunkt dieses Laktons mit 122° angegeben ist. Jedenfalls stimmte der Körper mit dem Lakton überein, das vergleichsweise durch Eindunsten einer Lösung von freier Galaktonsäure erhalten worden war. Die Mutterlauge vom Lakton wurde nun mit Äther und Petroläther fraktioniert gefällt und der Zucker in das Benzylphenylhydrazon verwandelt. Letzteres zeigte nach vier- bis fünfmaligem Umkrystallisieren aus Essigäther den konstanten Schmelzpunkt von 126 bis 127°, der dem in der Literatur angegebenen entspricht.

Wir haben in unserer III. Mitteilung den Schmelzpunkt des Benzylphenylhydrazons der Inosinpentose mit 126° angegeben. Levene und Jacobs¹ haben inzwischen bemerkt, daß der Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther steigt. Wir wendeten behufs Reinigung das gleiche Mittel an und konnten tatsächlich an einem inzwischen neu hergestellten Präparate konstatieren, daß er auf 129° steigt. Die außerordentliche Umständlichkeit in der Herstellung dieses Körpers, die es mit sich bringt, daß man stets nur die denkbar

¹ Ber., 42, 335.

geringsten Mengen davon zur Verfügung hat, läßt es begreiflich erscheinen, daß sich derartige Fehler einschleichen konnten. War nun schon an den beiden Schmelzpunkten der Benzylphenylhydrazone der Inosinpentose und Lyxose selbst eine kleine Differenz bemerkbar, so zeigte ein Mischschmelzpunkt beider Körper eine Erniedrigung von mehr als 40° , wonach an eine Identität der beiden Körper nicht mehr zu denken war. Auch das Äußere der beiden Hydrazone und deren Löslichkeitsverhältnisse in Essigäther zeigten untereinander Verschiedenheiten und so mußte denn der Ausgangspunkt unserer Schlußfolge, die Bestimmung des Osazons als Xylosazon durch Neuberg und Brahn unrichtig sein. Wir glaubten an der Zuverlässigkeit dieser Bestimmung um so weniger zweifeln zu dürfen, als ja die Methode von dem ersteren der genannten Forscher angegeben ist.¹ Wir waren daher genötigt, das Phenylsazon der Inosinpentose nochmals, und zwar in verhältnismäßig großer Menge herzustellen, um dessen Drehung zu konstatieren. Hierbei machten wir die Wahrnehmung, daß auch im Pyridin-Alkoholgemisch Multirotation auftreten kann und daß die Lösung annähernd die Drehung des *l*-Arabinsazon zeigte.

0·4000 g Phenylsazon (im Vakuum der Ölpumpe über Phosphorperoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet) wurden in 20 cm^3 Pyridin-Alkoholgemisch gelöst und im 220 mm -Rohr bei 20° konstanter Temperatur polarisiert. Die Lösung zeigte anfänglich eine Drehung von $-2^\circ 26'$, die jedoch nach 18 Stunden auf $1^\circ 51'$ gesunken war.

Da der Schmelzpunkt des Benzylphenylhydrazons das Vorhandensein von Arabinose ausschloß, konnte jetzt nur mehr an Ribose gedacht werden. Dafür aber einen direkten Beweis zu erbringen, war für uns zunächst schwierig, da die Ribose nicht charakterisiert war. Da erschien eine Arbeit von W. Alberda van Eckenstein und J. J. Blanksma² über die *l*-Ribose, in welcher zur Charakterisierung derselben das *p*-Bromphenylhydrazon beschrieben war. Da das gleiche Derivat der *d*-Ribose

¹ Ber., 32, 3384.

² chem. Weekblad, 6, 373, 29. Mai 1909, Amsterdam.

den gleichen Schmelzpunkt haben muß, haben wir sogleich nach dem Erscheinen obgenannter Arbeit das Bromphenylhydrazon der Inosinpentose dargestellt. Es wurden zu dem Zwecke 0·5 g Inosinzucker mit der berechneten Menge gereinigten Bromphenylhydrazins und Natriumazetat versetzt und das Gemisch in 50prozentiger alkoholischer Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde sodann mit Wasser im Überschuß versetzt. Der erst nach einigen Stunden ausfallende Niederschlag wird nach dem Stehen über Nacht abgesaugt. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Essigäther zeigte das schneeweiße Hydrazon, das in seinem Aussehen lebhaft an Baumwolle erinnert, den konstanten Schmelzpunkt von 166°. Da das *p*-Bromphenylhydrazon der *l*-Ribose, welches W. Alberda van Eckenstein und J. J. Blanksma dargestellt hatten, den Schmelzpunkt von 165° zeigte, so kann man nun mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Inosinpentose eine *d*-Ribose ist, zu welchem Resultate auch Levene mit seinen Schülern gekommen ist.
