

guanyl-phenyl-thioharnstoff identisch sein; eine Benzalverbindung konnten wir aber nicht erhalten.

Das Filtrat von diesem Stoff, wieder eingedampft, ergab nunmehr ein krystallinisches Chlorhydrat, das mit Wasser nicht hydrolysierte und mit Ammoniak eine ölige, später erstarrende Base ausschied. Da diese ein schwerlösliches Nitrat bildet, so wurde, um die Reinigung zu erleichtern, das Ganze mit einigen Tropfen konz. Salzsäure wieder zur Lösung gebracht, mit Salpetersäure das Nitrat ausgeschieden und isoliert, dieses in etwas heißem Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, heiß filtriert und abgekühlt: bald schieden sich Krystallblätter der Base ab, die sich in jeder Beziehung mit unserem oben beschriebenen Anilino-imino-urazol identisch erwiesen. Dies war also die zweite basische Komponente.

Daß Hr. Fromm und Mitarbeiter das Anilino-imino-urazol in halbwegs reiner Form in Händen gehabt haben, ist wohl nicht anzunehmen; denn, abgesehen von dem großen Unterschied im Schmelzpunkt, könnten ohne Entfernung des Krystallwassers die Analysen ja nicht auf Formel II. stimmen. Natürlich können aber unsere abweichenden Ergebnisse bezüglich der Zusammensetzung der öligen Salzmasse auf kleinen ungewollten Unterschieden in den Versuchsbedingungen beruhen, und unser Versuch gestattet über das Gesamtbild kein abschließendes Urteil. Ein solches möchten wir Hrn. Fromm überlassen, da die Frage außerhalb unseres Gebietes liegt. Unser Festhalten an Formel II. für unseren Stoff, und nur für diesen, wird dadurch nicht berührt.

4. Oskar Baudisch und Treat B. Johnson: Über einen neuen Nachweis von Thymin.¹⁾

[Mitteilung aus dem Sheffield-Laboratorium der Yale-Universität,
New-Haven, Conn., U. S. A.]

(Eingegangen am 11. September 1921.)

Während man Uracil mit der von Wheeler und Johnson²⁾ aufgefundenen Farbenreaktion selbst in kleinen Mengen leicht nachweisen kann, fehlen unseres Wissens spezifische Farbenreaktionen auf das von Kossel und A. Neumann³⁾ bei der hydrolytischen Spaltung der Thymus-Nucleinsäure aufgefundenene Thymin.

Bisher war deshalb der Nachweis kleiner Mengen Thymins, besonders neben anderen Pyrimidinen und neben Zucker, mit

¹⁾ XCIII. Mitteilung über Pyrimidine, gleichzeitig II. Mitteilung über Ferrohydrat-Peroxyd (s. I. Mitteilung: B. 54, 406 [1921]).

²⁾ Biol. Chem. 3, 183 [1907]

³⁾ B. 27, 2215 [1894].

den größten Schwierigkeiten verbunden, und nur vollkommene Isolierung der Verbindung führte zum Ziel. Das Thymin spielt zweifellos in der Natur beim Aufbau der Zelle eine hervorragende Rolle, und es ist anzunehmen, daß man mit Hilfe einer empfindlichen und spezifischen Farbenreaktion diese Verbindung im pflanzlichen und tierischen Stoffwechsel öfter antreffen wird.

In der vorliegenden Abhandlung wird eine neue oxydativ-reduktive Spaltung des Thymins beschrieben, welche, auf Grund der bisherigen Untersuchungen, zu Harnstoff, Acetol und Brenztraubensäure führt. Der aus dem Pyrimidin-Ring abgespaltene Harnstoff wurde durch den Schmelzpunkt und die Eigenschaften seiner Xanthhydrol-Verbindung neben Typ identifiziert. Der Nachweis des Acetols gelang mit der von O. Baudisch¹⁾ beschriebenen, spezifischen Reaktion auf diese Verbindung mittels *o*-Amino-benzaldehyd; das dabei gebildete 3-Oxy-chinaldin wurde neben einem Originalpräparat durch den Schmelzpunkt und durch die charakteristischen Eigenschaften dieser Verbindung mit Sicherheit nachgewiesen. Die gebildete Brenztraubensäure wurde bisher nur durch die von A. v. Bayer²⁾ aufgefundenene Indigo-Reaktion identifiziert. Die empfindliche Reaktion dieser Säure mit Nitroprussidnatrium läßt sich bei unseren Versuchen nicht direkt anwenden, da Harnstoff die Reaktion stört.

Für die Spaltung des Thymin-Ringes verwandten wir das System Ferrosulfat + Natriumbicarbonat + Luft, welches, wie O. Baudisch³⁾ vor kurzem in diesen »Berichten« gezeigt hat, gleichzeitig oxydierend und reduzierend wirken kann. Die Anwendung dieser neuen Methode auf die Pyrimidine Uracil, 6-Methyl-uracil, Thymin und Cytosin hat zu sehr interessanten und physiologisch wichtigen Spaltungen geführt, über welche später ausführlich berichtet werden soll. In dieser Abhandlung wird zunächst nur die praktische Ausführung und Anwendung einer neuen empfindlichen Farbenreaktion (Indigo-Reaktion) auf Thymin neben anderen Pyrimidinen wie folgt beschrieben werden:

2.6 g reines Thymin wurden in ca. 100 ccm heißem Wasser gelöst und die klare, farblose Lösung in eine solche von 200 g Natriumbicarbonat in 2 l Wasser, welche sich in einem 5-l-Kolben befand, eingegossen. Man fügt nun auf einmal eine frisch bereitete Lösung von 100 g krystallisiertem Ferrosulfat in 500 ccm ausgekochtem, destilliertem Wasser unter kräftigem Umschütteln hinzu. Das ausfallende, weiße Ferrobicarbonat verändert sich

¹⁾ Bio. Z. **89**, 279 [1918]. ²⁾ B. **15**, 2856 [1882]. ³⁾ loc. cit.

äußerlich zunächst nicht, und erst durch kräftiges Schütteln des offenen Kolbens tritt unter Hinzutritt von Luft-Sauerstoff eine schwache Grünfärbung auf.

Diese Färbung wird beim weiteren Schütteln zusehends dunkler und geht allmählich über dunkelbraun in die bekannte hellrotbraune Farbe des Ferrihydroxyds über. Der ganze Prozeß dauert $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stdn. Man gießt hierauf den Kolbeninhalt in einen Filtrierstutzen und läßt am besten über Nacht stehen. Das Ferrihydrat setzt sich quantitativ ab, die darüber stehende klare, ganz schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit F_1 wird abgehoben und in einer offenen Schale am Wasserbad eingeeengt. Durch das Erwärmen der schwach alkalischen Flüssigkeit tritt eine chemische Umwandlung ein, die sich bereits durch den auftretenden „Zucker-Geruch“¹⁾ bemerkbar macht.

Während die Flüssigkeit F_1 keinen Geruch besitzt und Fehlingsche Lösung beim Erwärmen nicht reduziert, zeigt die am Wasserbad eingeengte Lösung (F_2) den erwähnten charakteristischen Geruch und starke Reduktionsreaktion gegenüber alkalischer Kupferlösung. Es hat beim Erwärmen der alkalischen Lösung höchstwahrscheinlich eine Canniazaro-Reaktion stattgefunden, bei der Acetol und Brenztraubensäure gebildet wurden. Um das Acetol zu isolieren, ist es am besten, wenn man die Flüssigkeit F_1 nicht in einer offenen Schale, sondern in einem Kolben erhitzt und das Destillat auffängt. Man fügt hierauf zu dem gesamten Destillat 0.5—1 g *o*-Amino-benzaldehyd und einige ccm konz. Natronlauge. Man kocht das Ganze so lange mit offener Flamme, bis der charakteristische Geruch des *o*-Amino-benzaldehydes verschwunden ist. säuert nach dem Erkalten der Lösung mit Salzsäure an und alkalisiert hierauf wieder mit Natriumbicarbonat. Eine prächtige blaue Fluorescenz dieser Lösung zeigt bereits das gebildete 3-Oxy-chinaldin an. Durch Ausschütteln mit Äther kann man es leicht in weißen Nadeln isolieren, die, in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid versetzt, ein tiefrotes Eisensalz bilden. Außerordentlich empfindlich ist die Fluorescenzreaktion, welche beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser besonders intensiv eintritt und durch welche noch Spuren dieser Verbindung nachgewiesen werden können.

Zur Ausführung der Indigo-Reaktion auf Brenztraubensäure verwendet man den Kolbenrückstand von der eben beschriebenen Destillation. Eine geringe Menge davon genügt, um mit *o*-Nitro-benzaldehyd und Natronlauge eine Abschei-

¹⁾ Es tritt der charakteristische süße Geruch auf, den warme, schwach alkalische Zuckerlösungen besitzen.

dung von Indigo zu erhalten, der sich beim Schütteln mit Chloroform leicht auflöst. Mit Hilfe der Indigo-Reaktion konnten 2—5 mg Thymin noch gut durch die blau gefärbte Chloroform-Lösung identifiziert werden.

Orientierende Versuche haben ergeben, daß Uracil und Cytosin die erwähnten Reaktionen nicht im geringsten stören und somit der Nachweis von Thymin neben diesen Pyrimidinen gelingt. Auch Zucker scheint auf diese Reaktion keinen Einfluß zu haben, und es werden diesbezügliche Versuche, sobald uns mehr Thymin zur Verfügung steht, ausgeführt werden.

5. K. v. Auwers und H. Kolligs: Über den molekularen Brechungskoeffizienten.

(Eingegangen am 31. Oktober 1921.)

Vor einem Jahr hat F. Eisenlohr, z. T. gemeinsam mit E. Wöhlisch, an dieser Stelle¹⁾ dargelegt, daß zwischen dem Produkt $M \times n_D^{20}$, das als molekularer Brechungskoeffizient bezeichnet wird, und der Struktur organischer Verbindungen zahlenmäßige Beziehungen bestehen. Berechnet man aus den von Eisenlohr und Wöhlisch nach bekannter Methode ermittelten Atom-Äquivalenten die »theoretischen« Werte jenes Koeffizienten für verschiedene Substanzen und vergleicht diese Zahlen mit den durch den Versuch gelieferten Werten, so findet man, daß Zahl, Natur und gegenseitige Stellung von Seitenketten, sowie Bindungsverhältnisse aller Art auf den molekularen Brechungskoeffizienten einen bestimmenden Einfluß ausüben. Nach Ansicht Eisenlohrs sind die von ihm aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten so allgemeiner Natur und so scharf, daß sie einen empfindlichen Prüfstein für die Reinheit von Präparaten bilden, die Berechnung der Brechungsindices beliebiger Verbindungen aus denen ihrer Isomeren und Homologen ermöglichen und den Ort von Seitenketten in acyclischen und cyclischen Substanzen festzustellen gestatten.

Namentlich der letzte Punkt ist von praktischer Bedeutung, da die Leistungsfähigkeit der Spektrochemie, wie sie Brühl geschaffen hat, auch in ihrer verfeinerten Form in dieser Beziehung viel zu wünschen übrig läßt. Zwar haben Eykman und Auwers eine Reihe von Regeln über die Molekularrefraktion aliphatischer, hydro-aromatischer und aromatischer Körper aufgestellt, die in gewissen einfachen Fällen zur Entscheidung solcher Probleme der Strukturchemie ver-

¹⁾ B. 53, 1746, 2053 [1920]; 54, 299 [1921].