

Wir erwähnten, daß die Reaktionsfähigkeit der Oberfläche des Graphit-Krystals so groß ist, daß sich schon bei Zimmer-Temperatur in Luft Oberflächen-Oxyde²⁹⁾ bilden. Absolut reiner Kohlenstoff dürfte nur im Hochvakuum bei 900° zu erhalten sein. Unter üblichen Bedingungen wird die Oberfläche stets mit chemischen Verbindungen bedeckt sein. Die Reinheit von elementarem Kohlenstoff kann also immer nur relativ sein, sie ist von der freiliegenden Oberfläche abhängig.

Nur bei Kohlenstoff von dichten krystallinen Aggregaten, wie Glanzkohlenstoff und Retorten-Graphit, oder von beträchtlicher Krystall-Größe, wie bei grobkristallinen Graphiten, wird die freiliegende Oberfläche im Verhältnis zur Menge des Kohlenstoffs so gering, daß die Analyse einen Reinheitsgrad von 100% C gibt. Die dagegen bei der Analyse von Aktivkohlen auch bei bester „Reinigung“ stets gefundenen ca. 3% Verunreinigungen dürften großenteils solchen Oberflächen-Verbindungen der kleinen freiliegenden Graphit-Krystalle zuzuschreiben sein und sind demnach als Wesensbestandteil des elementaren Kohlenstoffs zu betrachten.

363. Hellmut Bredereck: Nucleinsäuren: Ringstruktur der Pyrimidin-nucleoside.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 3. November 1932.)

Nach der Isolierung der einzelnen Nucleotide und Nucleoside durch P. A. Levene¹⁾ bleiben als weitere Probleme für die Erforschung des komplizierten Nucleinsäure-Moleküls die Frage nach der Ring-Struktur der einzelnen Nucleoside und Nucleotide und weiterhin, wie die Nucleotide miteinander zum Gesamtnucleinsäure-Molekül verknüpft sind.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Frage nach der Ring-Struktur der Nucleoside und Nucleotide. Es sollen zunächst die Ergebnisse bei den Pyrimidin-nucleosiden Uridin und Cytidin mitgeteilt werden. Die Frage, ob der Zucker-Komponenten der beiden Nucleoside, der *d*-Ribose, Pyranoid- oder Furanoid-Struktur zukommt, wurde gelöst mit Hilfe der Trityl-Methode von Helferich²⁾.

Die Berechtigung einer Anwendung dieser Methode im vorliegenden Falle mußte vorerst an einer Reihe von Modellversuchen geprüft werden. Zunächst wurde versucht, ein synthetisches Purin-glucosid zu tritylieren. Theophyllin-glucosid³⁾ lieferte mit Tritylchlorid in Pyridin ein Trityl-theophyllin-glucosid (I), das bei der Acetylierung ein Triacetyl-trityl-theophyllin-glucosid ergab.

Bis vor kurzem war die Erfahrung, daß bei Polyhydroxylverbindungen nur primäre Hydroxyle befähigt sind, mit Tritylchlorid zu reagieren, von allen Seiten bestätigt worden. Nun wurde aber von Hudson und Hockett⁴⁾ mitgeteilt, daß eine Reihe von Methyl-pentosiden dennoch mit Tritylchlorid in Reaktion treten. Die Feststellung wurde getroffen auf Grund einer beobachteten Drehungsänderung, isoliert konnten die entsprechenden Verbindungen nicht werden⁵⁾. Falls es also gelang, ein Trityl-nucleosid, z. B.

¹⁾ Von Levene zusammengefaßt in dem Buch: „Nucleic Acids“.

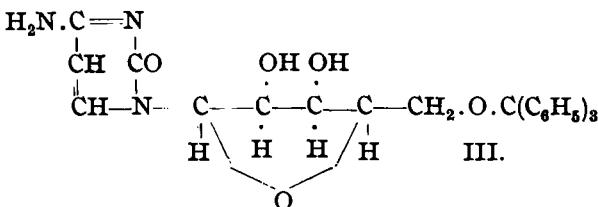
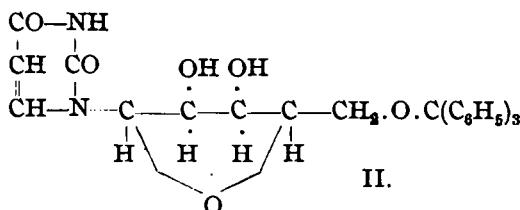
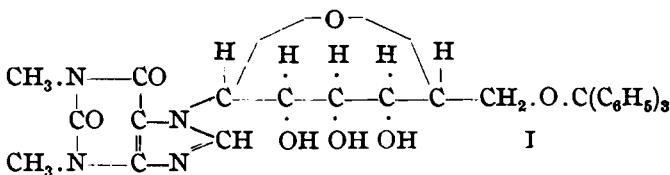
²⁾ z. B. Helferich, Jünger, Moog, B. 58, 872 [1925].

³⁾ E. Fischer u. Helferich, B. 47, 210 [1914].

⁴⁾ Hockett u. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 4456 [1931].

⁵⁾ Eine Beschreibung der Versuche ist in Aussicht gestellt.

Tryptyl-uridin, zu isolieren, so konnte daraus nicht ohne weiteres auf einen Furanring im Ribose-Rest geschlossen werden.



Nun ist von Levene⁶⁾ ausgehend von *d*-Ribose mit methylalkohol. Salzsäure eine Substanz — allerdings nur in sirupöser Form — isoliert worden, die sich als ein Gemisch von α - und β -Methyl-ribo-pyranosid erwiesen hat. Dieses Methyl-ribosid nun reagiert sowohl bei mehrstündigem Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur als auch bei 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade nicht mit Trittylchlorid. Diese Feststellung wurde getroffen 1.) durch polarimetrische Beobachtung, 2.) durch fast quantitative Zurückgewinnung des Trittyls als Trittyl-carbinol. Was speziell das Uridin (I) anbelangt, so enthält es die Gruppierung $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ im Pyrimidin-Rest. Es war nicht anzunehmen, daß das durch die Stellung zwischen zwei CO-Gruppen immerhin aufgelockerte Imid-Wasserstoffatom mit Trittylchlorid reagieren würde. Die Annahme konnte außerdem noch dadurch gestützt werden, daß Diacetamid — mit der Gruppierung $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ — in keiner Weise mit Trittylchlorid in Reaktion tritt.

Ich halte daher die Anwendung der Trittyl-Methode zur Aufklärung der Ring-Struktur der Nucleoside, speziell auch des Uridins, für gegeben. Behandelt man Uridin bei Wasserbad-Temperatur in Pyridin-Lösung mit Trittylchlorid, so erhält man einwandfrei ein Trittyl-uridin. Der Ribose-Rest im Uridin besitzt demnach Furanoïd-Struktur. Uridin ist mithin seiner näheren Bezeichnung nach: Uracil-*d*-ribo-furanosid (II).

Uridin kann durch Desaminierung⁷⁾ aus Cytidin hergestellt werden. Es ist nicht anzunehmen, daß bei dieser Reaktion eine Ringänderung, zu-

⁶⁾ Levene, Journ. biol. Chem. 92, 109 [1931].

⁷⁾ Levene u. Jacobs, B. 43, 3159 [1910].

mindest nicht — was ja hier der Fall sein müßte — aus einem Furan- in einen Pyranring, eintritt. Man darf daher wohl annehmen, daß auch Cytidin eine Furanoid-Struktur besitzt, mithin zu bezeichnen ist als Cytosin-*d*-ribofuranosid (III).

Es sind bereits Versuche unternommen, Cytidin selbst und ebenso Adenosin⁸⁾ mit Tritylchlorid umzusetzen. Es konnten auch bereits krystallisierte Tritylverbindungen isoliert werden. Da aber beide Verbindungen in ihrem Pyrimidin- bzw. Purin-Rest eine freie NH₂-Gruppe besitzen, die auch mit Tritylchlorid reagieren kann, so sind noch weitere Versuche erforderlich. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Für die ausgezeichnete Hilfe bei der Darstellung des Ausgangsmaterials habe ich Fr. Rothe bestens zu danken. Für die Bereitstellung von Mitteln bei der Durchführung dieser Untersuchung spreche ich der Vereinigung der Förderer und Freunde an der Universität Leipzig meinen besten Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

Trityl-theophyllin-glucosid.

3.4 g Theophyllin-glucosid und 3.4 g Tritylchlorid werden in 20 ccm absol. Pyridin unter Abschluß der Luft-Feuchtigkeit 2½ Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Danach wird die gelbbraune Lösung in ½ 1 Wasser eingetropft und der Niederschlag 2-mal mit etwa 150 ccm Wasser ausgekocht. Die in der Wärme teigartige, beim Erkalten festwerdende Masse wird gepulvert, im Exsiccator getrocknet, in der Wärme in viel Äther gelöst, die Lösung filtriert und unter Schütteln mit Petroläther versetzt. Der flockige weiße Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Schmp. ab 143° (unscharf). Die Substanz ist hygroskopisch.

4.870 mg Sbst.: 11.47 mg CO₂, 2.50 mg H₂O. — 5.425 mg Sbst.: 0.467 ccm N (24°, 756 mm).

C₃₂H₃₉O₄N₄ (584.29). Ber. C 65.72, H 5.52, N 9.59. Gef. C 65.92, H 5.74, N 9.84.

[α]_D²⁰ = +0.38° × 3.4108 / 0.087 × 1 × 1.471 = +10.1° (in Chloroform).

Triacetyl-trityl-theophyllin-glucosid: 2.2 g Trityl-theophyllin-glucosid werden in 15 ccm absol. Pyridin mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid 15 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Danach wird in 200 ccm Wasser eingerührt, das weiße flockige Produkt abgesaugt, an der Luft getrocknet, in 25 ccm 70-proz. Alkohol heiß gelöst, mit wenig Tiere Kohle geschüttelt und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich die Acetylverbindung in klein-kristalliner Form ab. Sie wird mit 70-proz. Alkohol gewaschen, an der Luft getrocknet und nochmals aus 70-proz. Alkohol umgelöst. Schmp. 135—145° (korrig.) (unscharf).

4.599 mg Sbst.: 10.86 mg CO₂, 2.18 mg H₂O. — 5.504 mg Sbst.: 0.360 ccm N (20°, 752 mm).

C₃₈H₅₈O₁₀N₄ (710.33). Ber. C 64.20, H 5.39, N 7.89. Gef. C 64.40, H 5.30, N 7.54.

[α]_D²⁰ = +2.67° × 2.3620 / 0.1142 × 1 × 1.467 = +37.6° (in Chloroform).

Trityl-uridin.

0.5 g Uridin (Schmp. 164—166°) wurden in 6 ccm absol. Pyridin unter Ausschluß der Luft-Feuchtigkeit mit 0.56 g Tritylchlorid 2½ Stdn. er-

⁸⁾ Für das Adenosin hat Levene bereits vor kurzem (Journ. biol. Chem. 94, 809 [1932]) durch Isolierung einer Trimethyl-ribose, die nicht mit der bekannten 2,3,4-Tri-methyl-ribose identisch ist, die Furanoid-Struktur wahrscheinlich gemacht.

wärmt. Nach dem Erkalten wurde in etwa 100 ccm Wasser eingerührt und die teigartige Abscheidung zur Entfernung von Pyridin mit 100 ccm Wasser ausgekocht. Die an der Luft, dann im Exsiccator getrocknete Substanz (0.7 g) wurde in der Wärme in 150 ccm Äther gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und mit Petroläther versetzt. Die weiße, flockige, nochmals aus Äther-Petroläther umgelöste Fällung schmolz unter Aufschäumen bei 115—116°; sie ist hygroskopisch.

4.670 mg Sbst.: 11.77 mg CO₂, 2.25 mg H₂O. — 4.807 mg Sbst.: 0.249 ccm N (21°, 748 mm).

C₂₅H₃₆O₆N₂ (486.23). Ber. C 69.10, H 5.39, N 5.76. Gef. C 68.74, H 5.39, N 5.92.

$$[\alpha]_D^{10} = +0.07^{\circ} \times 4.7275 / 0.0406 \times 0.5 \times 1.48 = +11.0^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

α, β -Methyl-ribo-pyranosid und Tritylchlorid.

Aus 1 g sirupöser *d*-Ribose⁹⁾ ($[\alpha]_D^{10} = -14.0^{\circ}$) wurde nach Levene das ebenfalls sirupöse Gemisch von α, β -Methyl-ribo-pyranosid hergestellt: $[\alpha]_D^{10} = -30.8^{\circ}$. 0.5 g des scharf getrockneten Sirups wurden in 4.5 ccm absol. Pyridin gelöst und mit 0.83 g Tritylchlorid versetzt.

In einer Probe wurde die Drehung polarimetrisch bei Zimmer-Temperatur verfolgt.

Drehung	2 Min.	nach Zugabe von Tritylchlorid	$\alpha = -1.12^{\circ}$
"	160	"	$\alpha = -1.13^{\circ}$
"	240	"	$\alpha = -1.11^{\circ}$

Die Hauptmenge der Lösung wurde unter Feuchtigkeits-Ausschluß 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Abgelesene Drehung nach 2 Stdn.: $\alpha = -1.11^{\circ}$. Nach dem Erkalten wurde die Hauptmenge der Lösung in 100 ccm Wasser eingerührt, der flockige Niederschlag (nach dem Trocknen: 0.8 g) wurde aus 75-proz. Alkohol umkristallisiert; nach Schmp. (161—162°), Misch-Schmp. (161—162°), Krystallform und Löslichkeit erwies er sich als identisch mit Trityl-carbinol.

364. Hellmut Bredereck: Über isomere Dinitrophenyl-hydrazone.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 3. November 1932.)

Gelegentlich einer Untersuchung mit 5-Äthoxymethyl-furfurol¹⁾ wurde erstrebzt, als ein auch in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer lösliches Derivat dieser Verbindung das 2,4-Dinitrophenyl-hydrazen herzustellen. Der Versuch führte dabei zur Darstellung zweier Verbindungen, einer roten und einer gelben Form. Auch bei Verwendung anderer Furfurol-Derivate, von denen unten die Rede sein wird, konnten zwei verschiedenfarbige Formen isoliert werden.

Die Charakterisierung beider Formen ergab folgendes: Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung zeigten, daß es sich um isomere Verbindungen gleicher Molekülgröße handelte. Die Verschiedenheit der

¹⁾ Levene, B. 42, 2473 [1909].

¹⁾ E. Fischer, v. Neyman, B. 47, 974 [1914]; Cooper u. Nuttal, Journ. chem. Soc. London 99, 1197 [1911].