

Über das Vorkommen einer Lävulinsäure bildenden Atomgruppe in Nucleinsäuren.

Von

Prof. **Katsuji Inouye.**

(Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität zu Kyoto.)

(Der Redaktion zugegangen am 20. Mai 1904.)

Daß ein nicht reduzierender Kohlehydratkomplex, der sich nur durch die Bildung von Lävulinsäure bei Hydrolyse erkennen läßt, im Molekül der Nucleinsäuren vorhanden ist, wurde zuerst von Kossel und Neumann¹⁾ bei der Thymusnucleinsäure und dann von Noll²⁾ bei der Nucleinsäure aus den Spermatozoen des Störs festgestellt. Vor kurzem gelang es Araki³⁾ in A. Kossels Laboratorium, diese Atomgruppe in der aus der Darmschleimhaut dargestellten Nucleinsäure nachzuweisen. Da nun das Vorkommen des Lävulinsäure liefernden Atomkomplexes in Nucleinsäuren für die Frage nach der Konstitution der letzteren von großer Bedeutung ist, so habe ich mich entschlossen, die folgenden Versuche anzustellen.

Was die Darstellung der Nucleinsäuren anbetrifft, so verfuhr ich genau nach Angaben von Neumann.

I. Versuche mit der Nucleinsäure aus der Rindermilz.

P. A. Levene⁴⁾ hat sich neuerdings mit der Darstellung und Analyse verschiedener Nucleinsäuren beschäftigt und dabei beobachtet, daß die aus der Milz nach seiner Methode gewonnene Nucleinsäure bei der Hydrolyse das Furfurol lieferte:

¹⁾ Kossel und Neumann, Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, 1894, S. 2215.

²⁾ Noll, Diese Zeitschrift, Bd. XXV, S. 430.

³⁾ Araki, Diese Zeitschrift, Bd. XXXVIII, S. 98.

⁴⁾ P. A. Levene, Diese Zeitschrift, Bd. XXXVII, S. 402.

aber er hat keine Spur von Lävulinsäure unter den Produkten der hydrolytischen Spaltung derselben Nucleinsäure nachweisen können.

Die von mir hergestellte Nucleinsäure bildete ein weißes Pulver und gab keine Biuretreaktion. Beim Erhitzen dieser Nucleinsäure mit 5%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade entstand keine reduzierende Substanz.

4 g Nucleinsäure wurden mit 40 ccm 20 volumprozentiger Schwefelsäure versetzt und 2 Stunden im Paraffinbade auf 150° C. erhitzt. Die Spaltungsprodukte wurden mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wurde abdestilliert, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und ein kleiner Teil der wässrigen Lösung zur Anstellung der folgenden Proben verwendet:

1. Gelblicher Niederschlag auf Zusatz von Jodjodkaliumlösung und Natronlauge; 2. rote Färbung mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge und der Übergang dieser roten Färbung in violett auf Zusatz von Essigsäure; 3. Bildung eines Phenylhydrazons beim Behandeln mit essigsauerm Phenylhydrazin.

Der Hauptteil der wässrigen Lösung wurde nach der Neutralisation mit Ammoniak mit einer konzentrierten Lösung von salpetersaurem Silber ausgefällt. Der kristallinische Niederschlag wurde einmal aus heißem Wasser umkristallisiert und der Analyse unterworfen.

1. Analyse: 0,2257 g Substanz gaben 0,1096 g Ag = 48,56% Ag.

2. Analyse: 0,2044 g Substanz, im Luft- und Sauerstoffstrom mit CuO verbrannt, ergaben 0,2012 g CO₂ = 26,84% C, 0,0615 g H₂O = 3,34% H und 0,0991 g Ag = 48,48% Ag.

Berechnet	Gefunden	
— für AgC ₅ H ₃ O ₃	1. Analyse	2. Analyse
C 26,90%	—	26,84%
H 3,13%	—	3,34%
Ag 48,43%	48,56%	48,48%

Aus den obigen Versuchen geht hervor, daß die Milznucleinsäure beim Erhitzen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure sich unter der Bildung von Lävulinsäure zersetzt. Worauf die widersprechende Beobachtung von Levene beruht, läßt sich nicht erklären.

II. Versuche mit der Nucleinsäure aus dem Stierhoden.

Nach Angaben von Levene¹⁾ soll die Nucleinsäure aus dem Stierhoden keinen Lävulinsäure bildenden Atomkomplex enthalten. Wie aus der nachstehenden Untersuchung ersichtlich ist, habe ich diese Angaben nicht bestätigen können.

Das von mir dargestellte Präparat bildete eine weiße pulverige Masse, welche nicht in Wasser, wohl aber in Natriumacetat enthaltendem Wasser löslich war. Es gab keine Biuretreaktion und zeigte alle Reaktionen der Nucleinsäure.

3,5 g Nucleinsäure wurden 2 Stunden lang mit 35 cem 20 volumprozentiger Schwefelsäure im Paraffinbade auf 150° C. erhitzt und dann in gleicher Weise behandelt, wie bei Versuchen mit Milznucleinsäure. Von den Ätherauszügen wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen. Die wässrige Lösung, welche alle Reaktionen der Lävulinsäure gab, wurde mit Ammoniak neutralisiert und mit Silbernitrat ausgefällt. Das Silbersalz zeigte nach einmaliger Umkristallisation aus heißem Wasser die charakteristische Kristallform des lävulinsäuren Silbers und ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,1947 g Substanz, im Luft- und Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,1918 g CO₂ = 26,86% C, 0,0578 g H₂O = 3,29% H und 0,0946 g Ag = 48,59% Ag.

Berechnet für AgC ₅ H ₇ O ₃	Gefunden
C 26,90%	26,86%
H 3,13%	3,29%
Ag 48,43%	48,59%

Es kann nunmehr kein Zweifel sein, daß in der Nucleinsäure aus dem Stierhoden eine Atomgruppe vorhanden ist, welche bei Hydrolyse die Lävulinsäure liefert.

III. Versuche mit der Nucleinsäure aus den Spermatozoen des Hamo (Muraenoesox cinereus Forsk).

Die Nucleinsäure aus den Spermatozoen des Muraenoesox cinereus bildete eine weiße, amorphe, in Wasser fast unlösliche Masse. Sie war in Natriumacetat enthaltendem Wasser leichter löslich. Eine 5%ige Lösung vom Natriumsalz dieser Nuclein-

¹⁾ Levene, Diese Zeitschrift, Bd. XXXIX, S. 479.

säure erstarrte beim Erkalten zu einer Gallerte, welche durch Erepsin verflüssigt wird. Eine mit Hilfe von Natriumacetat hergestellte Lösung der freien Nucleinsäure gab keine Biuretreaktion und wurde nach dem Zusatz von Essigsäure durch eine Lösung von Albumosen* gefällt.

Der Gehalt des von mir dargestellten Präparats an Phosphor betrug 9,01%.

0,3382 g Substanz, mit Salpeter und Soda verbrannt, gaben 0,1092 g $Mg_2P_2O_7$ = 9,01%.

10 g Nucleinsäure wurden der Hydrolyse auf die gleiche Weise unterworfen, wie bei den oben erwähnten Versuchen. Nach dem Abdestillieren des Äthers von Ätherauszügen blieb ein bräunlicher Sirup zurück, dessen wässrige Lösung alle Reaktionen der Lävulinsäure gab.

Neutralisierte man nun den Hauptteil der wässrigen Lösung des Sirups mit Ammoniak und versetzte mit einer Silbernitratlösung, so entstand ein kristallinischer Niederschlag. Dieser Niederschlag, der mikroskopische sechsseitige Tafeln bildete, wurde einmal aus heißem Wasser unkristallisiert und zur Analyse verwendet. Die Analysen lieferten folgende Resultate:

1. Analyse: 0,1769 g Substanz gaben nach dem Glühen 0,0855 g Ag = 48,33% Ag.

2. Analyse: 0,2120 g Substanz, im Luft- und Sauerstoffstrom mit CuO verbrannt, gaben 0,2106 g CO_2 = 27,09% C, 0,06285 g H_2O = 3,29% H und 0,1025 g Ag = 48,34% Ag.

Berechnet	Gefunden	
	1. Analyse	2. Analyse
für $AgC_5H_7O_3$		
C 26,90%	—	27,09%
H 3,13%	—	3,29%
Ag 48,43%	48,33%	48,34%

Die Reaktionen, die die wässrige Lösung gab und die analytischen Daten des Silbersalzes zeigen unzweideutig, daß die von uns untersuchte Säure mit Lävulinsäure identisch ist. Somit ist festgestellt, daß im Molekül der Nucleinsäure aus Spermatozoen des *Muraenoesox cinereus* ein Atomkomplex vorhanden ist, der bei Hydrolyse zur Bildung von Lävulinsäure Veranlassung gibt.