

# Das Verhalten der Thyminsäure zu Phenylhydrazin.

Von

R. Feulgen und G. Landmann.

---

(Aus dem physiologischen Institut der Universität Berlin.)

(Der Redaktion zugegangen am 28. Mai 1918.)

---

Unlängst hat der eine von uns (R. Feulgen<sup>1)</sup>) nachgewiesen, daß das Kohlenhydrat der echten Nucleinsäure keine Hexose ist, sondern eine Aldehydgruppe besitzt, die ihrerseits eine Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure gibt, und daß die Aldehydgruppen frei werden, wenn durch milde Hydrolyse die Purine abgespalten wurden.

Es wurde weiter eine Methode zur Darstellung der Thyminsäure<sup>2)</sup> angegeben und gezeigt, daß in ihr zwei Aldehydgruppen vorhanden sein mußten. Der qualitative Nachweis dieser Aldehydgruppen geschah durch die Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure, der quantitative Beweis jedoch konnte bislang nur indirekt geführt werden, indem man aus der Konstitution der Nucleinsäure schließen mußte, daß durch das Austreten von zwei Purinbasen auch zwei Aldehydgruppen des Kohlenhydrates frei wurden.

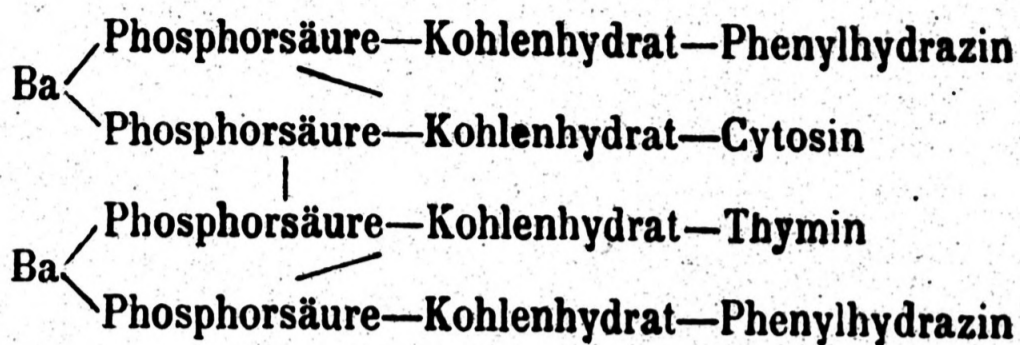
Daß die Dinge in der Tat so liegen, konnte nunmehr durch das Verhalten des thyminsauren Baryums zu Phenylhydrazin nachgewiesen werden. Es zeigte sich nämlich, daß der Körper sich leicht mit zwei Molekülen Phenylhydrazin verbindet, sodaß auf jede Aldehydgruppe ein Molekül Phenylhydrazin kommt. Wir bezeichneten die neue Verbindung mit Phenylhydrazon-thyminsäure.

---

<sup>1)</sup> R. Feulgen, Diese Zeitschr., Bd. 100, S. 241.

<sup>2)</sup> R. Feulgen, Diese Zeitschr., Bd. 101, S. 296.

Entsprechend dem in den erwähnten Arbeiten schon öfter gebrauchten Schema für die Nucleinsäure<sup>1)</sup> mußte dem phenylhydrazonthyminsäuren Baryum folgende Struktur zukommen.



Da das thyminsäure Baryum nur 5 Atome (5,3%) Stickstoff, der neue Körper aber deren 9 (8,4%) enthält, so mußten vor allem die Stickstoffwerte beweisend für unsere Anschauung sein. Die Analyse der Verbindung bildet außerdem eine weitere Stütze für die Anschauungen des einen von uns über die Molekulargröße des Kohlenhydrats.<sup>2)</sup>

### Darstellung des phenylhydrazonthyminsäuren Baryums.

8 g thyminsäures Baryum und 2 g Natriumchlorid werden in 100 ccm Wasser gelöst, die Lösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf dem siedenden Wasserbade auf etwa 60° schnell erwärmt, sodann eine Lösung von 8 ccm farblosem Phenylhydrazin, 8 ccm Wasser und 8 ccm 50%iger Essigsäure zugesetzt, und die Mischung noch 20 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt. Die Reaktion macht sich sofort bemerkbar, indem die Farbe der Flüssigkeit auf Zusatz der Phenylhydrazinlösung gelb wird, und beim Abkühlen sich ein schwer löslicher Körper abscheidet. Man filtriert heiß, bringt im Filtrat die unter Umständen abgeschiedene Substanz durch Erwärmen wieder in Lösung, versetzt mit 5 g Baryumacetat in 10 ccm Wasser (worauf sich das Ba-Salz schon zum Teil abscheidet) und fällt heiß mit dem dreifachen Volumen siedenden Alkohols. Nach dem Abkühlen saugt man ab, entwässert durch Nachwaschen mit Alkohol und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Ausbeute 8,5—8,9 g (fast quantitativ). Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt

<sup>1)</sup> R. Feulgen, Diese Zeitschr., Bd. 101, S. 288.

<sup>2)</sup> R. Feulgen, Diese Zeitschr., Bd. 100, S. 249.

zu etwa 10% in 5%iger Essigsäure gelöst und mit dem dreifachen Volumen Alkohol wieder ausgefällt.

Eine milde hydrolytische Spaltung der Substanz war nicht auszuführen, da sowohl die Thyminsäure als auch das Phenylhydrazin zu leicht verharzen. Auch konnte durch Behandeln z. B. mit Benzaldehyd die Thyminsäure nicht regeneriert werden.

Die Analyse wurde in lufttrockener Substanz vorgenommen und in einer besonderen Probe der Wassergehalt bestimmt.

0,2377 g verloren bei 80° über  $P_2O_5$  0,0147 g Wasser,  
 0,4016 » lieferten 27,0 ccm N;  $t = 16^\circ$ ,  $p = 749$  mm,  
 0,3107 » » 20,4 » N;  $t = 15^\circ$ ,  $p = 760$  mm,  
 0,1147 » entsprachen 16,3 ccm  $n/2$ -Lauge (Neumann),  
 0,1026 » » 14,2 »  $n/2$ - » ( » » ),  
 0,3246 » trocken lieferten 0,4216 g  $CO_2$ .

Ber. für $C_{45}H_{53}O_{34}N_9P_4Ba_2$ :	Gef.:
N 8,39	8,25; 8,21
P 8,26	8,39; 8,17
C 35,93	35,34

Die Analysen weiterer Präparate gaben dieselben Resultate.

### Eigenschaften der Phenylhydrazonthyminsäure.

Das Baryumsalz stellt ein hellgelbes amorphes Pulver dar, das in Wasser sehr schwer, in verdünnter Essigsäure leicht mit gelber Farbe löslich ist. Aus der essigsäuren Lösung wird durch Alkohol in guter Ausbeute das Baryumsalz, durch Salzsäure aber die freie Säure gefällt; denn sie ist im Gegensatze zu der Thyminsäure in kaltem Wasser schwer löslich, ähnlich der Nucleinsäure, mit der sie auch in der Struktur äußerlich Ähnlichkeit hat. Im Gegensatze zur Nucleinsäure erscheint aber die durch Erhitzen gelöste Phenylhydrazonthyminsäure wieder beim Erkalten, offenbar zum größten Teil unzersetzt, während die Nucleinsäure unter denselben Bedingungen leicht ihre Purinbasen abgibt und zur leicht löslichen Thyminsäure wird. Beim längeren Erhitzen zersetzt sich aber auch die freie Phenylhydrazonthyminsäure unter Schmierbildung durch

**Verharzen.** Starke Mineralsäuren bewirken augenblickliche Verharzung unter lebhaftem Farbenspiel.

Es ist uns noch nicht gelungen, die Säure oder ein Salz der Säure zur Krystallisation zu bringen, bei allen Versuchen störte die leichte Verharzbarkeit.

Seiner Hydrazonnatur entsprechend, fixiert der Körper beim Behandeln mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung Wasserstoff bis zu einem scharf zu beobachtenden Sättigungspunkte. Über die entstehenden Verbindungen soll später abgehandelt werden.

Die Untersuchungen wurden mit Mitteln aus der «Gräfin Bose-Stiftung» angestellt.