

Das Adenin ist in Ammoniak leichter löslich als das Guanin schwerer löslich als das Hypoxanthin, in kohlensaurem Natron ist es wenig löslich oder unlöslich, in Natronlauge leicht löslich. Von heissem Wasser wird es leicht aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten aus. Die wässerige Lösung reagirt neutral. Es ist nicht ohne Zersetzung schmelzbar, bei höherer Temperatur verkohlt es theilweise unter Bildung eines krystallischen Sublimats, zugleich tritt intensiver Geruch nach Blausäure auf.

Ich konnte diese Substanz ferner in der Milz des Rindes und in der Presshefe nachweisen und schliesse aus diesem Befund auf eine allgemeine Verbreitung im Thier- und Pflanzenreich.

Die Untersuchung des Adenins wird fortgesetzt.

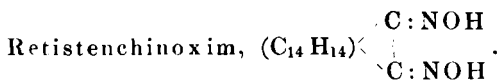
Berlin, am 12. Januar 1885.

18. Eug. Bamberger: Ueber Reten (II).

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 15. Januar.)

Hr. Ekstrand hat neuerdings einige Beobachtungen über das Retistenchinon (Dioxyretisten) veröffentlicht, welche ihm als Bestätigung einer schon vor mehreren Jahren ausgesprochenen Ansicht dienen, dass die Molekulargrösse dieses Körpers nicht durch die einfache Formel $C_{16}H_{14}O_2$, für welche sich Wahlforss und ich entschieden, sondern durch ein Multiplum derselben auszudrücken sei. Seine neuesten Untersuchungen führen zu den Formeln $C_{32}H_{28}O_4$ oder $C_{32}H_{26}O_4$; er ist geneigt, der letzteren den Vorzug zu geben.

Es sei mir gestattet, einige kürzlich gemachte Beobachtungen als Ergänzung meiner früheren Argumente anzuführen.



Dieser Körper, der bereits in meiner ersten Notiz²⁾ erwähnt wurde, bildet sich beim Digeriren der alkoholischen Lösung von 1 Molekül Retistenchinon und der wässrigen Lösung von 2 Molekülen

¹⁾ Diese Berichte XVII, 692.

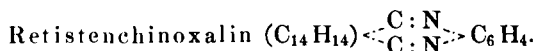
²⁾ Diese Berichte XVII, 453.

salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Soda. Erhält man die Temperatur auf 30—40°, so erfüllt sich die Flüssigkeit nach 1—2 Tagen mit hellgelben krystallinischen Flocken, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Form goldgelber, glänzender Nadeln (bisweilen auch musivgoldähnliche Blättchen) vom Schmelzpunkt 128.5° bis 129° erhalten werden. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_{16}N_2O_2$.

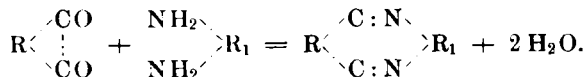
	Berechnet	Gefunden
N	10.44	10.25 pCt.

Alkoholische Salzsäure spaltet das Chinoxim leicht in seine Generatoren; versetzt man die alkoholische Lösung mit Salzsäure, wobei sie sich durch Bildung von Retistenchinon roth färbt, erwärmt dann und giesst in Wasser, so scheiden sich rothgelbe Flocken aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in orangefarbenen stickstofffreien Prismen vom Schmelzpunkt des Retistenchinons 191° bis 192° verwandeln, in der wässrigen Mutterlauge ist leicht Hydroxylamin nachweisbar.

Der leichte Ersatz beider Sauerstoffatome durch den Hydroxylaminrest (N---OH) ist nach den Untersuchungen von Ceresole¹⁾ und Goldschmidt²⁾ als ein Beweis für die direkte Bindung der beiden Carbonylgruppen im Retistenchinon zu betrachten.



Hinsberg³⁾ [und gleichzeitig Körner⁴⁾] zeigte vor kurzem, dass Orthodiketone unter Bildung sogenannter Chinoxaline im Sinne folgender Gleichung gegen Orthodiamine reagieren:



Um die Anwendbarkeit der Reaktion auf das Retistenchinon zu prüfen, wurde 1 Molekül desselben in Eisessiglösung mit der alkoholischen Lösung von *o*-Phenylendiamin vermischt; nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade erfüllt sich die Flüssigkeit mit weissen glänzenden Kryställchen, deren Chloroformlösung auf Zusatz von wenig Alkohol allmählich lange seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 164° ausscheidet. Die Analyse ergab die Formel $C_{22}H_{18}N_2$:

1) Diese Berichte XVII, 813.

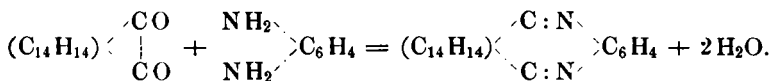
2) Diese Berichte XVII, 2065.

3) Diese Berichte XVII, 319.

4) Diese Berichte XVII, Ref. 519.

	Berechnet	Gefunden
N	9.03	8.8 pCt.

Die Entstehung des Körpers ist im Sinne folgender Gleichung aufzufassen:



Ein solcher Körper ist bisher nicht erhalten worden, obwohl die Einwirkung der schwefligen Säure auf Retistenchinon von Ekstrand studirt worden ist; er leitete Schwefeldioxyd in eine heisse Weingeistlösung desselben, ohne eine Veränderung beobachten zu können und schliesst daraus, dass es nicht unter denselben Umständen wie z. B. Phenantrenchinon in ein Hydrochinon übergeführt werden kann. Ekstrand's Angaben — ich wiederholte seinen Versuch — sind richtig; gleichwohl lässt sich Retistenhydrochinon isoliren und zwar auf folgende Weise: Man erwärmt $\frac{1}{2}$ g Retistenchinon, 60 ccm Alkohol und etwas einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von schwefliger Säure einige Stunden im geschlossenen Rohre auf 60—70°.

Der hellgelbe Röhreninhalt wird in einer Kohlensäureatmosphäre in einen luftfreien Kolben filtrirt und wenig Wasser hinzugegeben; nach einiger Zeit scheidet sich das Retistenhydrochinon in silberweissen, atlasglänzenden Tafeln aus, deren Analyse zur Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ führte:

	Berechnet	Gefunden
C	80.00	80.03 pCt.
H	6.66	6.56 »

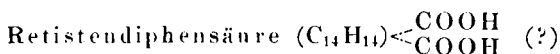
Der Schmelzpunkt wurde wegen der leichten Oxydirbarkeit der Substanz nicht bestimmt; Luft, Eisenchlorid, Salpetersäure u. s. w. führen das Hydrochinon schnell in das Chinon zurück.

Die intermediäre Bildung eines Chinhydrons lässt sich beobachten, wenn man das Hydrochinon unter Wasser suspendirt, so dass die Luft nur auf dem Wege langsamer Diffusion hinzutreten kann; das weisse Hydrochinon verwandelt sich dann allmählich in tabackbraunes Chinhydrin, welches durch fortschreitende Oxydation langsam zu Chinon wird. Das Chinhydrin zeigt ein charakteristisches Verhalten gegen Alkalien; es färbt sich damit grün, ohne gelöst zu werden, indem sich grüne, in Wasser unlösliche Alkalisalze bilden. Uebergiesst man dieselben mit Säuren, so behalten sie ihre Farbe einige Zeit,

beim Erwärmen dagegen schlägt dieselbe in Braun um, indem sich freies Chinhydron bildet.

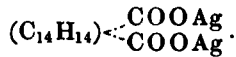
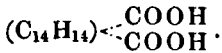
Das Retistenhydrochinon lässt sich auch durch Kochen von Retistenchinon mit Zink und Kalilauge bereiten; beim Filtriren der alkalischen Lösung in luftfreie Säure scheidet es sich in weissen, durch Oxydation schnell gelb werdenden Flocken ab. Ekstrand's Angabe, dass sich hierbei ein grüner Niederschlag bilde, erklärt sich daraus, dass er bei seinem Versuch die Luft nicht sorgfältig genug fernhielt; der grüne Niederschlag, den er erhielt, war nichts weiter als das durch freiwillige Oxydation gebildete Kaliumchinhydron, welches — wie schon oben erwähnt wurde — seine grüne Farbe auch bei Gegenwart von Säure einige Zeit beibehält. Man kann die Alkalisalze des Chinhydrons sehr leicht und in einer gegen Luft merkwürdig resistenten Form darstellen, wenn man Retistenchinon mit Zinkstaub und verdünnter Kalilauge kocht und in eine Porzellanschale filtrirt, in welcher sich so viel siedende Kalilauge befindet, dass die Lösung nach dem Filtriren 25procentig ist; kocht man nun unter häufigem, der Luft Zutritt ermöglichendem Umrühren, so scheidet sich das Kaliumchinhydron als voluminöser, grüner Niederschlag aus, welcher sich einige Zeit unverändert in einer Sauerstoffatmosphäre hält.

Das Retistenhydrochinon und seine Derivate erinnern bis in's kleinste an die analogen Abkömmlinge des Phenantrenchinons, welche wir aus Gräbe's Untersuchungen kennen.



Um den Chemismus der in meiner ersten Mittheilung angeführten Reaktion des Retistenchinons gegen alkoholisches Kali kennen zu lernen, wurde zu der unter Rückfluss gekochten alkoholischen Chinonlösung, durch welche ein langsamer Luftstrom aspirirt wurde, einige Tropfen alkoholisches Kali gegeben. Nach dem Verschwinden der anfangs auftretenden Bordeauxfärbung wurde neues Kali hinzugefügt und diese Operation so oft wiederholt, bis schliesslich auf Zusatz von Kali keine Farbenänderung mehr eintritt. Aus der schwach gelbbraun gefärbten Flüssigkeit liess sich ausser Spuren einer leicht verharzenden Säure, von der gleich die Rede sein wird, nur Retistenchinon und zwar beinahe die ganze Menge des Ausgangsmaterials isoliren, so dass also die Reaktion im Wesentlichen so verläuft, dass sich ein mit bordeauxrother Farbe in Alkohol lösliches Reduktionsprodukt bildet, welches durch Luft in Retistenchinon zurückverwandelt wird. Dass die Reduktion (und daher die rothe Färbung) schliesslich auf Zusatz neuer Kalimengen nicht mehr eintritt, liegt wohl an der zunehmenden Verdünnung der Flüssigkeit.

Eine mit der oben erwähnten, in allen Eigenschaften übereinstimmende und daher wahrscheinlich identische Säure bildet sich reichlicher beim Kochen alkoholischer Lösungen von Retistenchinon mit 5procentigem Natriumamalgam. Die Säure verharzt aber so leicht, dass eine gründliche Reinigung unmöglich war. Die Analyse des Silbersalzes stimmt annähernd zur Formel einer Retistendiphensäure



	Berechnet	Gefunden
C	39.5	40.64 pCt.
H	2.88	3.12 »
Ag	44.44	43.35 »

Das Kupfersalz scheidet sich beim Versetzen der Lösung des Ammonsalzes mit Kupfervitriol als himmelblauer Niederschlag aus; Das Baryumsalz ist schwerlöslich und wird als schwerer, weisser Niederschlag abgeschieden.

Entspricht die Formel $C_{16}H_{16}O_4$ der wahren Zusammensetzung der Säure und liegt in derselben in der That das Analogon der Diphensäure, die Retistendiphensäure vor, so wäre hier auch in genetischer Beziehung die auffällige Analogie der Phenantren- und Retisten-derivate constatirt, denn die Diphensäure bildet sich durch Einwirkung sowohl von alkoholischem Kali als auch von Natriumamalgam auf Phenantrenchinon.

Das von mir früher erwähnte Retistenketon, welches ich durch Oxydation von Retistenglycolsäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhielt, bildet sich auch, wenn man Retistenchinon mit Kaliumpermanganat und sehr starker Kalilauge oxydirt. Während es aber hierbei nur in kleiner Menge entsteht, wird es reichlich durch Destillation von Retistenchinon mit gelbem Bleioxyd erhalten, wie ich in Gemeinschaft mit Herrn Hooker gefunden habe. Wir werden in Kurzem darüber berichten.