

Der Zusammensetzung nach würde die Formel $C_6H_8N_4O_2$ dem Methylxanthin entsprechen, demselben Körper, dessen Synthese kürzlich Gautier¹⁾ angekündigt hat. Leider hat Gautier über die Reactionen seines Präparates keine Angaben gemacht, so dass sich nicht feststellen lässt, ob er dieselbe Substanz in Händen gehabt hat wie ich.

Falls sich die Formel $C_6H_8N_4O_2$, für das Heteroxanthin bestätigt, würden wir fortan unter den Harnbestandtheilen statt des Xanthins eine homologe Reihe aufzuzählen haben: Xanthin, Methylxanthin und Dimethylxanthin (= Paraxanthin). Zur Begründung dieser Auffassung würde nur noch die jedenfalls ziemlich schwierige Reindarstellung von Xanthin aus dem Harn gefordert werden müssen. Eine Reihe älterer, unter der Bezeichnung »Xanthin aus Harn« aufbewahrter Präparate erwiesen sich mir selbstverständlich als stark mit Heteroxanthin verunreinigt, was bei Xanthin aus Guanin, aus Fleischextract oder aus Pflanzenstoffen niemals der Fall war.

Obige Untersuchungen sind in dem unter Leitung des Hrn. Prof. E. Salkowski stehenden Laboratorium des Berliner pathologischen Institutes ausgeführt worden.

666. Rudolph Fittig: Ueber die Constitution der Carbopyrotritorsäure und der Pyrotritorsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität zu Strassburg.]

(Eingegangen am 28. December.)

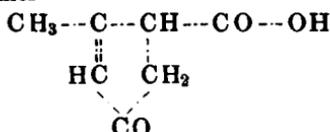
Vor Kurzem (diese Berichte XVIII, 2526), habe ich über eine zweibasische Säure, $C_8H_8O_5$, berichtet, deren saurer Aethylester durch Condensation von Acetessigäther mit Bernsteinsäure unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser entsteht, und welche mit der Carbopyrotritorsäure isomer, aber nicht identisch, weangleich derselben ausserordentlich ähnlich ist.

Diese Säure, welche ich als Methronsäure²⁾ bezeichnen will, spaltet sich, wie ich in Gemeinschaft mit Hrn. v. Eynern gefunden habe, bei 200—240° glatt in Kohlensäure und eine einbasische Säure,

¹⁾ Compt. rend., T. 98, S. 1523—1526.

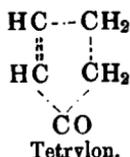
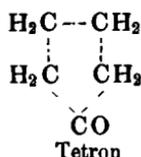
²⁾ Zusammengezogen aus der nachher zu begründenden Bezeichnung: Methyltetrylondicarbonsäure.

Beim Erhitzen für sich spalten beide Säuren das der bindenden Carboxylgruppe benachbarte Carboxyl ab und liefern Pyrotritorsäure, der darnach die Formel

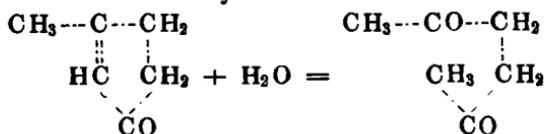


zukommt.

Der Ring, welcher diesen Verbindungen zu Grunde liegt, mag als Tetrylon bezeichnet und der Name Tetron (aus Tetrylketon) für den gesättigten Ring reservirt bleiben, dessen Derivate jetzt wohl leicht darstellbar sein werden:



Beim Erhitzen der Pyrotritorsäure mit Wasser auf 150—160° spaltet sich Kohlensäure ab und das Methyltetrylon geht unter Aufnahme von Wasser in Acetylaceton über:



Dieser Vorgang, der mit den Formeln von Paal und Knorr wieder nur schwer verständlich ist, erscheint vollkommen analog der Rückverwandlung des Mesityloxyds in Aceton beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

Ich betrachte es als meine Aufgabe, die Richtigkeit der obigen Formeln experimentell weiter zu begründen, und werde deshalb diese Verbindungen eingehend studiren.

Strassburg, den 30. October 1885.

Nachschrift.

Die vorstehende Mittheilung, welche schon vor fast zwei Monaten geschrieben ist, habe ich liegen lassen, weil sich damals bei der Untersuchung der Salze unserer für Pyrotritorsäure gehaltenen Säure sehr erhebliche Abweichungen im Krystallwassergehalt und den sonstigen Eigenschaften von den von Böttinger beschriebenen uvinsäuren Salzen herausstellten. Seitdem hat ein genauer Vergleich mit der aus Diacetbernsteinsäureäther nach Harrow's Angaben bereiteten Pyrotritorsäure, auch in Bezug auf die Salze, stattgefunden, und dieser hat auch

den letzten Zweifel an der Identität beider Säuren vollständig beseitigt. Die abweichenden Angaben von Böttinger sind mir einstweilen nicht verständlich.

Mittlerweile hat auch Hr. Dietzel die aus Acetessigäther und Brenzweinsäure erhaltene homologe zweibasische Säure $C_9H_{10}O_3$ weiter untersucht und gefunden, dass sie beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt sich ebenfalls ganz glatt in Kohlensäure und die mit der Pyrotritarssäure homologe Säure $C_8H_{10}O_3$ spaltet, welche der Pyrotritarssäure in ihren Eigenschaften sehr ähnlich und auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, aber schon bei $97-98^\circ$ schmilzt.

Man findet in den Mittheilungen von Paal und Knorr manche Beobachtungen, welche mit den obigen Formeln nicht gut im Einklange stehen, man sieht besonders keinen Grund ein, weshalb die Pyrotritarssäure und ihr Ester keine Verbindungen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin eingehen. Die weitere Untersuchung wird darüber Aufklärung verschaffen. — Die obigen Formeln sollen auch einstweilen nichts weiter sein, als ein Versuch, unsere Beobachtungen und diejenigen von Harrow in Einklang zu bringen. Um mit einiger Sicherheit Constitutionsformeln aufzustellen, muss das ganze Gebiet genauer erforscht sein, als es bis jetzt ist. Dass aber die Anschauungen von Paal und Knorr unhaltbar sind, scheint mir erwiesen zu sein, denn, wie man sich auch den Vorgang vorstellen mag, niemals wird durch directe Vereinigung von gleichen Molekülen Acetessigsäure und Bernsteinsäure, ohne Abspaltung von Kohlenstoff, aber unter Austritt von 4 Atomen Wasserstoff (2 Molekülen Wasser) eine Verbindung entstehen können, welche zwei Methylgruppen in ihrem Molekül enthält.

Strassburg, den 23. December 1885.

667. R. Fittig und R. Marburg: Notiz über die Vinaconsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 28. December.)

Bei seinen theoretischen Ableitungen hat Hr. Perkin jun. bekanntlich sehr grosses Gewicht darauf gelegt, dass die Vinaconsäure (Trimethylen dicarbonsäure nach Perkin) sich nicht mit Brom vereinige. Es ist dies auch anderweitig zu allgemeinen Schlussfolgerungen verwerthet worden (vergl. Baeyer, diese Berichte XVIII, 2279), allein diese Beobachtung ist unrichtig. Die Vinaconsäure vereinigt sich in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Tageslicht (im Sommer rasch, im Winter langsamer), wie