



Diese Spaltungsproducte würden nun, jenachdem sie mit Alloxan oder Uramil und Ammoniak zusammengebracht, analog der Bildung des Murexids beim Mischen ammoniakalischer Lösungen von Alloxan und Uramil, die beiden isomeren Dimethylmurexide bilden.

Zur Darstellung des Murexoïns ging ich von chemisch reinem Caffëin aus. Dasselbe wurde nach dem von Fischer<sup>1)</sup> angegebenen und bewährten Verfahren in Dimethylalloxan und letzteres durch Reduction mit Schwefelwasserstoff in Tetramethylalloxantin, Amalinsäure, übergeführt. — Die Ausbeute beträgt bei diesem Verfahren selten mehr als 60—65 pCt., da ein Theil des Dimethylalloxans weiter zu Dimethylparabansäure oxydirt wird. Die letztere konnte ich in fast reinem Zustand erhalten, indem die Flüssigkeiten, aus denen sich die sehr schwer lösliche Amalinsäure ausgeschieden hatte, bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft wurden.

Zur Ueberführung der Amalinsäure in Murexoïn wurde dieselbe in Portionen von ca. 5 g fein zerrieben und angefeuchtet, in dünner Schicht auf einem Teller ausgebreitet, der Einwirkung von Luft und Ammoniak so lange ausgesetzt, bis die ganze Masse eine dunkelbraune, eisenoxydähnliche, Farbe angenommen hatte. Nachdem das anhaftende Ammoniak durch Stehen an der Luft verdunstet, wurde das Murexoïn aus heissem Wasser umkrystallisirt. Bei vorsichtigem Arbeiten ist die Ausbeute an Murexoïn fast quantitativ.

Da ich die Eigenschaften dieses Körpers vielfach abweichend von Rochleder's Angaben gefunden habe, so lasse ich dieselben hier kurz folgen.

Das Murexoïn ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer mit intensiver, Kalipermanganat ähnlicher, Farbe löslich und scheidet sich in der Kälte in feinen prismatischen Krystallen aus, welche beim Zerreiben Goldglanz annehmen.

Durch Aetzalkalien wird die Lösung des Murexoïns entfärbt und riecht dann deutlich nach Ammoniak. Das Murexoïn sublimirt unzersetzt bei ca. 230<sup>o</sup> und vergast bei hoher Temperatur momentan ohne zu schmelzen und Kohle zu hinterlassen. Bei längerem Stehen nehmen die Lösungen des Murexoïns eine hellere Färbung an; erhitzt man dieselben jedoch zum Sieden, so tritt merkwürdigerweise wieder eine intensivere Färbung auf. Verdampft man die Lösung des Murexoïns zur Trockne, so bleibt eine gelatinöse, intensiv roth gefärbte Masse zurück, die durch Lösen in heissem Wasser wieder in krystallisirtes Murexoïn übergeführt werden kann. Das Murexoïn ist demnach ein verhältnissmässig beständiger Körper.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1912.

Die Identität meines Products mit dem von Rochleder untersuchten, zeigen die folgenden Analysen, zu welchen aus Wasser krystallisirtes, im Vacuum getrocknetes, Murexoïn verwendet wurde.

	Ber. für $C_{12}N_6O_6H_{16}$	Gefunden	
		I.	II.
C	42.35	42.42	42.39 pCt.
H	4.7	4.88	4.84

Zur Spaltung des Murexoïns wurde nun die kalte wässrige Lösung desselben mit soviel verdünnter Salzsäure versetzt bis Entfärbung eintrat und dann auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft. Die in der Kälte ausgeschiedene Krystallmasse wurde, nachdem sie durch Absaugen von der Mutterlauge befreit war, durch Ausziehen mit wenig Alkohol von zurück bleibendem Salmiak getrennt. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in grossen schönen Nadeln. Die Vermuthung lag nahe, dass dieser Körper Dimethyluramil sei, während das gleichzeitig durch Spaltung der Murexoïns entstehende Dimethylalloxan in den syrupförmigen Mutterlauge vorhanden sei. Diese Annahme wurde durch die bekannte Thatsache unterstützt, dass das Dimethylalloxan nur unter besonderen Umständen krystallisirt erhalten werden kann.

Das durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigte vermeintliche Dimethyluramil wurde nun in ammoniakalischer Lösung mit Alloxan zusammengebracht, wobei, analog der Bildung des Murexids, ein Dimethylmurexid entstehen müsste.

Da jedoch auf keine Weise eine Condensation der beiden Körper herbeizuführen war, untersuchte ich das vermeintliche Dimethyluramil genauer.

Der Körper krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, in ganz reinem Zustand in perlmutterglänzenden Blättchen, die leicht in Wasser und anderen Flüssigkeiten löslich sind.

Der Schmelzpunkt liegt bei  $146^{\circ}$ , der Siedepunkt bei  $276^{\circ}$ . Durch diese Eigenschaften erwies sich der Körper identisch mit Cholestrophan = Dimethylparabansäure, welches durch die Analyse bekräftigt wurde.

	Ber. für $C_3(CH_3)_2N_2O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	42.25	42.31	42.28 pCt.
H	4.23	4.36	4.28 »
N	19.72	19.87	19.84 »

Das eine Spaltungsproduct des Murexoïns durch Wasseraufnahme ist demnach Dimethylparabansäure.

Es war jetzt meine Aufgabe zu untersuchen, welche anderen Producte bei der Spaltung auftreten.

Aus der Mutterlauge, aus welcher das Cholestrophan auskristallisiert war, konnte neben viel Ammoniak noch ein feinkristallinischer Körper abgeschieden werden, jedoch nur in minimaler Menge, da aus dem Rest der dunkelgefärbten dickflüssigen Mutterlauge keine kristallisierbaren Producte erhalten werden konnten.

Dieser Körper war in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich und konnte nur aus Eisessig worin er leicht löslich ist, in Mikrokrystallen erhalten werden. Bei 250—260° zersetzte sich der Körper, ohne zu schmelzen, unter Hinterlassung von Kohle.

Die Analyse, mit dem allerdings nicht ganz reinen Product ausgeführt, ergab:

C	42.67 pCt.
H	6.01 »
N	15.61 »

Trotzdem im Ganzen 800 g Caffein verarbeitet wurden, konnte wegen Mangel an Material der letzte Körper leider nicht eingehend untersucht und seine Constitution ergründet werden.

Es lässt sich heute also nur sagen, dass die bisher angenommene Constitution des Murexoids unrichtig ist, da wie oben nachgewiesen, ein Dimethylparabansäurerest in demselben enthalten ist.

Sollte es mir in Zukunft gelingen grössere Mengen des zweiten Spaltungsproductes zu erhalten, werde ich mir erlauben, meine Erfahrungen darüber der Gesellschaft mitzuteilen.

Rostock, den 8. Februar 1888.

Laboratorium der Universität Rostock.

#### 84. E. Günther: Versuche zur Umlagerung von Benzildioxim.

(Eingegangen am 11. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bereits früher<sup>1)</sup> hat Hr. Dr. Beckmann mitgeteilt, dass ich mit Versuchen beschäftigt bin, welche die Umlagerung von Benzildioxim bezwecken. Da nach einem Referate in No. 9 der Chemiker-Zeitung Hr. Professor Victor Meyer das Benzildioxim in den Bereich seiner stereochemischen Untersuchungen gezogen hat, sehe ich mich veranlasst, die bis jetzt gewonnenen thatsächlichen Resultate mitzutheilen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1510.