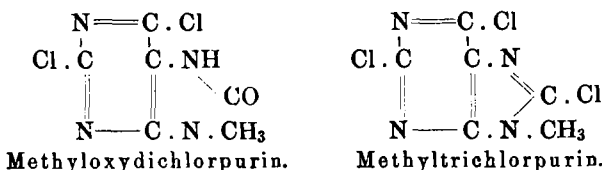


401. Emil Fischer und Lorenz Ach:  
Ueber das Oxydichlorpurin.

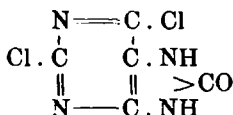
(Eingegangen am 2. October; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Vor 13 Jahren hat der Eine von uns<sup>1)</sup> gezeigt, dass man den Methylharnsäuren den Sauerstoff durch Chlorphosphor theilweise oder gänzlich entziehen und Producte gewinnen kann, welche gechlorte Purine genannt werden. Am ausführlichsten wurde der Vorgang studirt bei der 9-Methylharnsäure ( $\beta$ -Methylharnsäure), welche bei gemässiger Einwirkung des Chlorphosphors ein Methyloxydichlorpurin und bei erschöpfender Behandlung das Methyltrichlorpurin lieferte.



Die Uebertragung dieser Reaction auf die Harnsäure selbst misslang damals wegen ihrer geringen Löslichkeit in Phosphoroxychlorid und wegen ihrer Unbeständigkeit gegen das oxydirende Pentachlorid.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, haben wir an Stelle der freien Säure das Kaliumsalz angewandt und die Chlorirung allein durch Phosphoroxychlorid bewerkstelligt. So ist es uns denn gelungen, aus der Harnsäure eine Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_4\text{OCl}_2$  in reichlicher Menge zu gewinnen, welche in jeder Beziehung dem oben erwähnten Methyloxydichlorpurin entspricht. Dass dieselbe wirklich das 8-Oxy-2.6-dichlorpurin von der Formel



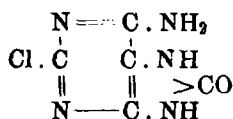
ist, beweist das Resultat der Methylierung, denn hierdurch entsteht das längst bekannte 7.9-Dimethyloxydichlorpurin vom [Schmp. 184<sup>o</sup>, dessen Structur durch Spaltungen festgestellt ist<sup>2)</sup>].

Durch Reduction mit Jodwasserstoff wird das neue Oxydichlorpurin gerade so wie die methyilirten Chlorpurine in das zugehörige 8-Oxypurin übergeführt. Ferner kann es durch längeres Erhitzen mit Salzsäure in Harnsäure zurückverwandelt werden. Endlich lassen sich die Chloratome successive durch die Aminogruppe ersetzen. Das

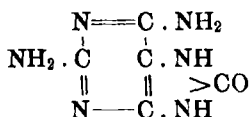
<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 17, 328 und 1776.

<sup>2)</sup> E. Fischer, diese Berichte 17, 1780.

durch diese Reaction zuerst entstehende Product ist, wie aus den später zu beschreibenden Beziehungen zum Adenin hervorgeht, das 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin:



und liefert bei der Reduction das mit dem Guanin isomere 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin. Bei stärkerer Einwirkung des Ammoniaks wird auch das zweite Chloratom ersetzt, und es resultirt das 2,6-Diamino-8-oxy-2-chlorpurin:



#### 8-Oxy-2,6-dichlorpurin.

1 Theil scharf getrocknetes harnsaures Kalium wird mit 1.2 Theilen Phosphoroxchlorid gut gemischt und im geschlossenen Gefäss 6 Stunden auf 160—170° erhitzt. Im Kleinen giebt man zweckmässig harnsaures Kalium und Oxychlorid schichtenweise in's Einschmelzrohr und schüttelt nach dem Zuschmelzen kräftig durcheinander. Nach dem Erkalten ist noch ziemlich starker Druck im Gefäss. Man zersetzt die dunkel gefärbte, zusammengebackene Masse mit Wasser und saugt das abgeschiedene Product ab. Zur Zerstörung der Nebenproducte trägt man die auf dem Wasserbade getrocknete Masse in 4—6 Theile heisse Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 portionenweise ein und kocht 20—30 Minuten über freier Flamme. Dabei bleibt das Oxydichlorpurin zum grössten Theil ungelöst. Der Rest scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser ab. Man erhält so ein gelb gefärbtes, fein krystallinisches Pulver. Die Ausbeute beträgt 40—50 pCt. des angewandten harnsauren Kaliums.

Für die weitere Reinigung dient das schön krystallisirende Ammoniumsalz, welches am besten in alkoholischer Lösung bereitet wird. Man suspendirt zu dem Zwecke das gepulverte Oxydichlorpurin etwa in der 24-fachen Gewichtsmenge siedenden Alkohols und fügt dann alkoholisches Ammoniak hinzu, bis das Purin unter Zurücklassung von einigen braunen Flocken in Lösung gegangen ist. Man kocht dann noch mit etwas Thierkohle und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Ammoniumsalz in grossen, ganz schwach gelb gefärbten Blättern ab. Wird die Krystallisation durch starke Abkühlung befördert, so beträgt die Ausbeute etwa zwei Drittel des angewandten Oxydichlorpurins. Der Rest desselben wird aus der Mutterlange

durch Eindampfen und abermalige Krystallisation gewonnen. Aus dem Ammoniumsalz gewinnt man durch Lösen in Wasser und Ansäuern das Oxydichlorpurin. Die Ausbeute beträgt etwa 80 pCt. des Rohproductes oder 32—40 pCt. des angewandten harnsauren Kaliums. Man kann auch das Ammoniumsalz in wässriger Lösung darstellen und durch Umkrystallisiren reinigen, muss aber dann mit der ziemlich grossen Löslichkeit desselben in Wasser rechnen.

Für die Analyse wurde das Oxydichlorpurin noch zweimal aus heissem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Analyse des bei 110° getrockneten Productes: Ber. für  $C_5H_7N_4OCl_2$ .

Procente: C 29.30, H 0.98, N 27.32, Cl 34.60.

Gef. » » 29.20, » 1.45, » 27.22, » 34.42.

Beim Erhitzen im Capillarrohr fängt das Oxydichlorpurin erst über 350° an, schwach braun zu werden, und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur allmählich, ohne zu schmelzen.

Es löst sich in ungefähr 120 Theilen siedendem Alkohol<sup>1)</sup> und krystallisirt daraus beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, häufig verwachsenen, farblosen Prismen. Von kochendem Wasser sind ungefähr 1000 Theile zur Lösung erforderlich, bei längerem Stehen in der Kälte krystallisirt es daraus in mikroskopisch kleinen, schiefen Täfelchen oder in spiessartigen Formen.

Es löst sich leicht in Alkalien, wässrigem Ammoniak und beim Kochen auch in Alkalicarbonaten. Das schön krystallisirende Ammoniumsalz ist oben beschrieben. Die Alkalisalze sind in Wasser viel leichter löslich, werden aber durch sehr concentrirtes Alkali in der Kälte in äusserst feinen, biegsamen Nadelchen abgeschieden. Diese Fällung erfolgt bei der Natriumverbindung rascher, als bei dem Kaliumsalz. Besonders schön ist das Baryumsalz; es löst sich in heissem Wasser ziemlich leicht und krystallisirt daraus beim Erkalten in farblosen Nadeln, welche häufig büschel- oder sternförmig verwachsen sind.

Leicht löst sich das Oxydichlorpurin in concentrirter Schwefelsäure, wird aber durch Wasser daraus sofort gefällt. Auch heisse concentrirte Salpetersäure löst es in ziemlich grosser Menge und oxydirt es nur langsam. In concentrirter kochender Salzsäure ist es dagegen sehr schwer löslich, noch weniger wird es von verdünnten Mineralsäuren aufgenommen.

<sup>1)</sup> Diese Löslichkeitszahlen bedeuten immer Gewichtstheile. Wenn sie nur als approximative Werthe angegeben sind, wird man sich nicht wundern, bei genauen Bestimmungen Abweichungen vielleicht von 10 pCt. oder noch etwas mehr zu finden. Ich habe aber doch geglaubt, dieselben mittheilen zu sollen, da sie sehr viel mehr sagen, als die sonst üblichen Ausdrücke »schwer löslich, leicht löslich u. s. w.«

### Verwandlung des Oxydichlorpurins in Harnsäure.

Wird das feingepulverte Oxydichlorpurin mit der 50-fachen Gewichtsmenge Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) im geschlossenen Rohr unter fortwährender schüttelnder Bewegung auf 120° erhitzt, so erfolgt nach 3—4 Stunden klare Lösung, und nach 7 Stunden ist die Zersetzung zum grössten Theil beendet. Nach dem Erkalten ist nur schwacher Druck im Rohr, und die gelbe Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen einen gelbbraunen Rückstand, dessen Menge nach dem Waschen mit Wasser 50—60 pCt. der angewandten Chlorverbindung beträgt. Das Product ist grösstentheils Harnsäure. Zur Reinigung wird dasselbe zunächst in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Thierkohle gekocht, durch Salzsäure gefällt, dann mit Alkohol ausgekocht, um kleine Mengen einer Chlorverbindung zu entfernen, und schliesslich nochmals in alkalischer Lösung mit Thierkohle behandelt. Durch Salzsäure wird jetzt ein schwach gelbliches Krystallpulver gefällt. Will man die Säure ganz farblos erhalten, so ist es nöthig, sie aus der 1800-fachen Menge heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umzukrystallisiren. Das so gewonnene Präparat besteht aus mikroskopisch kleinen, rechteckigen Blättchen, welche alle Reactionen und auch die Zusammensetzung der Harnsäure zeigen.

Analyse des bei 110° getrockneten Körpers: Ber. für  $C_5H_4N_4O_3$ .

Procente: C 35.71, H 2.38.

Gef. \* » 35.49, » 2.63.

### Methylierung des Oxydichlorpurins.

Am leichtesten gelingt die Verwandlung in das Dimethylderivat. Sie kann sowohl auf trockenem Wege mit dem Bleisalz, wie auf nassem mit dem Kaliumsalz ausgeführt werden. In beiden Fällen ist das Product identisch mit dem bekannten 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin.

Um das Bleisalz zu bereiten, werden 2 g Oxydichlorpurin in 20 ccm Normalkalilauge und 30 ccm Wasser gelöst und in der Siedehitze mit einer concentrirten Lösung von 3.7 g Bleiacetat gefällt. Der farblose Niederschlag wird nach dem Erkalten filtrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und bei 125° getrocknet. Erhitzt man 3.6 g dieses Salzes mit 3 g Jodmethyl und 3 ccm Aether im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 100—110°, so geht beim Auskochen des Röhreninhaltes mit Alkohol das gebildete Dimethylderivat in Lösung und scheidet sich aus der concentrirten Flüssigkeit beim Erkalten in hübschen Nadeln ab. Die Ausbeute betrug aber nur 40 pCt. der Theorie.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte das Product den Schmelzpunkt des 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurins. Zur weiteren Identificirung wurde es in das entsprechende Dimethyloxydiäthoxy-

purin<sup>1)</sup> verwandelt, welches nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt 126° (corr. 128°) hatte.

Glatter verläuft die Methylierung auf nassem Wege und ist ausserdem viel bequemer auszuführen. Man löst das Oxydichlorpurin entweder in der für 2 Moleküle berechneten Menge wässriger Kalilauge und erhitzt nach Zugabe von Jodmethyl unter dauerndem Schütteln im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur, wobei das in Alkali unlösliche Dimethylderivat sich krystallinisch ausscheidet, oder man verwendet eine methylalkoholische Lösung und erhitzt mehrere Stunden auf 100—110°.

Schwieriger ist es, die Methylierung so zu leiten, dass das Monomethylderivat resultirt. Das gelingt aber bei niederer Temperatur in stark alkalischer, wässrig-alkoholischer Lösung, wenn die Menge des Jodmethyls nur einem Molekül entspricht. Wird dagegen letzteres im Ueberschuss angewandt, so entsteht auch hier, allerdings recht langsam, das Dimethylderivat. Dem entsprechend werden für die Bereitung des Monomethylproductes 10 g reines Oxydichlorpurin in 40 g Wasser und 7 g Aetzkali gelöst, dann mit 40 ccm Alkohol vermischt und in einer Kältemischung gekühlt. Dazu giebt man 7 g Jodmethyl und lässt die Mischung bei 1° stehen. Bei zeitweisem Umschütteln geht das Jodmethyl im Laufe von 5—10 Stunden in Lösung. Man lässt die klare Lösung noch 48 Stunden im Eisschrank stehen, filtrirt von einem kleinen Bodensatz und verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade. Aus der wässrig-alkalischen Lösung fällt das Methylproduct durch Essigsäure krystallinisch aus. Die Ausbeute beträgt etwa 90 pCt. der Theorie, und einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol genügt, um ein reines Präparat zu gewinnen.

Analyse des bei 110° getrockneten Körpers: Ber. für  $C_6H_4N_4OCl_2$ .

Procente: C 32.88, H 1.83.

Gef. » » 32.75, » 2.25.

Das Product ist identisch mit dem 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin. Dies wurde einerseits durch den Schmelzpunkt und die sonstigen äusseren Merkmale, andererseits durch die Verwandlung in 7-Methylharnsäure bewiesen. Den letzten Versuch hielten wir für nothwendig, weil 7- und 9-Methyloxydichlorpurin nach den äusseren Eigenschaften leicht verwechselt werden können. Die Umwandlung in die Methylharnsäure geschah durch 4-stündiges Erhitzen des Methyloxydichlorpurins mit der 8-fachen Menge Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) auf 130°. Nach dem Verdampfen der Salzsäure wurde der Rückstand mit Wasser gewaschen, dann zur Zerstörung einer geringen Menge chlorhaltiger Substanz mit der 5-fachen Menge rauchender Jodwasser-säure auf dem Wasserbade erwärmt, und die Harnsäure durch Wasser

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 336.

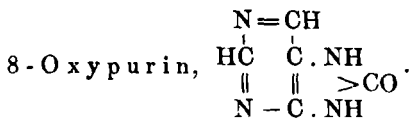
wieder abgeschieden. Das so gewonnene Product enthielt keine nennenswerthen Mengen von 9-Methylharnsäure, wohl aber besass es die charakteristischen Eigenschaften (grosse Löslichkeit in Wasser, schön krystallisirendes Ammoniumsalz) der 7-Methylharnsäure. Das aus Wasser umkrystallisirte lufttrockne Präparat enthielt auch wie jene ein Molekül Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung: 0.3208 g Substanz verloren beim einstündigen Erhitzen auf 140° 0.0295 g H<sub>2</sub>O.

Analyse: Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O.

Procente: H<sub>2</sub>O 9.00.

Gef. » » 9.20.



Um diese mit dem Hypoxanthin isomere Base darzustellen, wird das fein gepulverte 8-Oxy-2.6-dichlorpurin mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1.96) auf dem Wasserbade erhitzt und soviel Jodphosphonium eingetragen, dass das freiwerdende Jod wieder verschwindet. Nach 15–20 Minuten erwärmt man dann über freier Flamme unter weiterem Zusatz von Jodphosphonium, bis eine klare, fast farblose Lösung entstanden ist. Wird dieselbe auf dem Wasserbade verdampft, so bleibt das jodwasserstoffsäure Oxypurin als schwach gelb gefärbte Krystallmasse zurück. Dieselbe wird in warmem Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt, wobei in der Regel schon Krystallisation erfolgt, dann zur völligen Abscheidung der Base zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt. Durch Umkrystallisiren desselben aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man die reine Base in farblosen, äusserst feinen, biegsamen Nadelchen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Für die Analyse wurde das Product bei 110° getrocknet, wobei aber kaum Gewichtsverlust eintrat.

Analyse: Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O.

Procente: C 44.1, H 2.94, N 41.2.

Gef. » » 43.97, » 3.00, » 40.89.

Das 8-Oxypurin schmilzt nicht ganz scharf gegen 317° (corr.) ohne Zersetzung und lässt sich bei höherer Temperatur sogar partiell in kleinerer Menge destilliren. Es löst sich in ungefähr 12 Theilen heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten sofort als dicker Brei feiner Nadelchen ab. Auch in kaltem Wasser ist es verhältnissmässig leicht löslich, erheblich schwerer wird es von Alkohol aufgenommen. Die heisse wässrige Lösung reagirt auf Lakmuspapier sauer und zerlegt langsam das Calciumcarbonat. Dementsprechend löst es

sich leicht in Alkalien und in erheblicher Quantität auch in überschüssigem Ammoniak; beim Kochen wird aber die Ammoniumverbindung zersetzt.

Mit Mineralsäuren bildet das Oxyurin beständige, meist leicht lösliche Salze. Das oben erwähnte Jodhydrat krystallisirt aus heissem Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in hübschen farblosen Prismen. Noch leichter löslich sind Hydrochlorat und Sulfat, verhältnissmässig schwer löslich ist in kaltem Wasser das Nitrat; es fällt aus der warm bereiteten Lösung beim Abkühlen ziemlich rasch in spießförmigen und vielfach büschelförmig verwachsenen Krystallen mit schlecht ausgebildeten Flächen. Das Chloroplatinat scheidet sich aus der concentrirten warmen Lösung langsam in ziemlich derben, gelbrothen Krystallen aus. Das Aurochlorat krystallisirt aus warmer, sehr verdünnter Salzsäure, worin es sehr leicht löslich ist, in feinen gelben Blättchen.

Silbrenitrat erzeugt in der wässrigen Lösung der Base einen amorphen Niederschlag, welcher sich in warmer verdünnter Salpetersäure löst, woraus dann beim Abkühlen feine, meist sternförmig verwachsene Nadelchen krystallisiren.

#### 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin.

1 Theil sorgfältig gereinigtes 8-Oxydichlorpurin wird mit 25 Theilen alkoholischem Ammoniak, welches aus gleichen Volumen bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak und absolutem Alkohol hergestellt ist, im geschlossenen Rohr während 6 Stunden im Luftbad auf 150° erhitzt. Da das hierbei zunächst entstehende Ammoniumsalz des Oxydichlorpurins und ebenso der später gebildete Aminokörper in dem Alkohol schwer löslich sind, so findet während der ganzen Operation keine vollkommene Lösung statt. Trotzdem ist die Umsetzung so gut wie vollständig. Nach dem Erkalten ist das Aminooxychlorpurin zum allergrössten Theil als hellrothe, aus kugligen Aggregaten bestehende Krystallmasse abgeschieden, und da die Mutterlauge andere Producte enthält, welche die spätere Reinigung des Aminokörpers erschweren, so ist es rathsam, zu filtriren und den Rückstand allein zu verarbeiten. Bei gut gelungener Operation löst sich derselbe in verdünnter heisser Salzsäure völlig auf. Man kann ihn dann direct zur Darstellung des schön krystallisirenden Baryumsalzes verwenden. Wenn dagegen eine Probe des Productes von Salzsäure unvollständig aufgenommen wird, so ist zunächst die Reinigung über das Hydrochlorat vortheilhaft. Man kocht zu dem Zweck das Rohproduct mit der 60-fachen Menge 12-procentiger Salzsäure, filtrirt und lässt erkalten. Dabei scheidet sich das Hydrochlorat in schwach gelb gefärbten Nadeln aus der Lösung ab. Dieselben werden filtrirt, dann in Wasser suspendirt, mit Ammoniak übersättigt, auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, bis die abgeschiedene Base einen dichten Nieder-

schlag bildet, und letzterer filtrirt. Zur völligen Reinigung dient dann das Baryumsalz, welches man auch direct aus dem Rohproduct darstellen kann, wenn dasselbe in Salzsäure klar löslich ist.

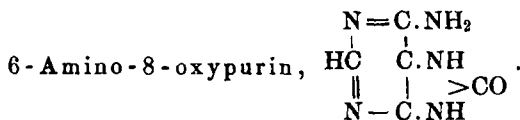
Zu dem Zweck wird 1 Theil der Base mit 2 Theilen krystallisiertem Baryhydrat und 70 Theilen Wasser zum Sieden erhitzt, wobei fast klare Lösung erfolgt. Man fügt noch etwas Thierkohle zu, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und filtrirt siedend heiss. In der Kälte scheidet sich das Baryumsalz in farblosen, feinen, langen Nadeln ab, welche nach dem Abkühlen auf 0° filtrirt werden. Ihre Menge ist ungefähr gleich der des angewandten Productes. Für die völlige Reinigung ist es nothwendig, das Salz nochmals aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Baryhydrat umzukrystallisiren, wobei auch der Verlust nur gering ist, da das Salz in kaltem überschüssigem Barytwasser sehr schwer löslich ist. Zur Gewinnung der freien Base wird das Baryumsalz abermals in heissem Wasser gelöst und Essigsäure bis zur stark sauren Reaction zugefügt. Dabei scheidet sich die Base sofort in äusserst feinen, verfilzten Nadelchen ab, welche nach dem Erkalten filtrirt werden. Für die Analyse wurde das Product bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_5H_4N_5ClO$ .

Procente: C 32.34, H 2.15, N 37.73, Cl 19.14.

Gef. » » 32.44, » 2.46, » 37.61, » 19.12.

War das Product nicht über das Baryumsalz gereinigt, so gab die Analyse stets etwa 1 pCt. zu wenig Chlor und bei dem nur einmal krystallisirten Baryumsalz betrug die Differenz auch noch  $\frac{1}{2}$  pCt. Chlor. Das Aminochloroxypurin verändert sich bis 360° kaum, bei höherer Temperatur verkohlt es, ohne zu schmelzen; es löst sich in heissem Wasser sehr schwer und fällt beim Erkalten in leichten Flocken aus. In Alkohol ist es ebenfalls sehr schwer löslich. Von stark verdünnter Natronlauge wird es leicht aufgenommen. Ueberschüssige Natronlauge fällt aus dieser Lösung, wenn sie nicht zu verdünnt ist, das Natriumsalz in feinen verfilzten Nadeln. Warmes Ammoniak löst auch in erheblicher Menge. Diese Lösung giebt mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag, der sich sehr rasch schwärzt. In 25-procentiger heisser Schwefelsäure löst sich die Base verhältnissmässig schwer, und beim Erkalten fällt das Sulfat in feinen, vielfach büschelförmig verwachsenen Nadeln. Das Hydrochlorat ist oben beschrieben. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 zerstört die Verbindung in der Wärme sehr rasch.



Das Aminoxychlorpurin wird mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) unter Zusatz von Jodphosphonium



auf dem Wasserbade erwärmt und häufig geschüttelt, um die Wirkung des Jodphosphoniums zu unterstützen. Die Base geht allmählich in Lösung und die Reduction ist nach 15—20 Minuten beendet, was man an der völligen Entfärbung der Flüssigkeit erkennt. Schon während der Operation scheidet sich das Jodhydrat der chlorfreien Base in schönen Krystallen ab. Ohne dasselbe zu filtriren, verdampft man die ganze Masse zur Trockne, löst das in schönen Prismen krystallisirte Jodhydrat in heissem Wasser und übersättigt mit Ammoniak. Dabei fällt das Aminooxypurin als farbloser, krystallinischer Niederschlag. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt. des angewandten Chlorkörpers. Zur weitem Reinigung wurde die Base in der zwanzigfachen Menge heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst, mit Thierkohle entfärbt und wieder durch einen schwachen Ueberschuss von Ammoniak ausgefällt.

Der aus mikroskopischen Nadelchen bestehende Niederschlag verlor, nachdem er lufttrocken geworden war, bei  $115^{\circ}$  nur 2 pCt. an Gewicht und zeigte dann die Zusammensetzung  $C_5H_5N_5O$ .

Analyse: Ber. für  $C_5H_5N_5O$ .

Procente: C 39.73, H 3.31, N 46.36.

Gef. » » 39.44, » 3.56, » 46.25.

Die Base zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Nach einer approximativen Bestimmung verlangt sie etwa 500 Theile kochenden Wassers zur Lösung.

Sie löst sich in etwa 70 Theilen heisser 10-procentiger Schwefelsäure, und beim Erkalten fällt das Sulfat zum grössten Theil in schönen klaren Krystallen aus, welche meist aus schiefen vierseitigen Platten bestehen und kein Krystallwasser enthalten (Unterschied von Guaninsulfat). Bei langsamer Krystallisation sind die Formen viel grösser, aber weniger charakteristisch.

Die lufttrockene Substanz verlor bei  $130^{\circ}$  kaum an Gewicht und gab dann folgende Zahlen.

Analyse: Ber. für  $(C_5H_5N_5O)_2H_2SO_4$ .

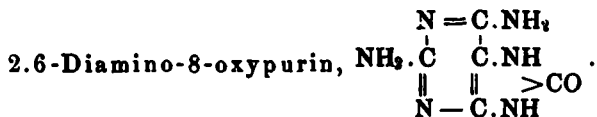
Procente:  $H_2SO_4$  24.50, C 30.00, H 3.00.

Gef. » » 24.78, » 29.93, » 3.16.

Das Salz wird von reinem Wasser zerlegt.

Leichter löslich ist das Nitrat; es krystallisirt aus warmer verdünnter Salpetersäure in feinen, meist sternförmig verwachsenen Nadeln.

Hydrochlorat, Aurochlorat und Chloroplatinat sind in verdünnter Salzsäure leicht löslich. Die Base reducirt ammoniakalische Silberlösung, besonders wenn dieselbe im Ueberschuss angewandt ist, schon in gelinder Wärme sehr stark. Diese Erscheinung tritt zwar beim Guanin und dem isomeren 6-Amino-2-oxypurin auch ein, wenn überschüssiges Silbernitrat angewandt und gekocht wird, aber viel langsamer und schwächer.



Erhitzt man das Oxydichlorpurin mit wässrigem Ammoniak an Stelle des alkoholischen Ammoniaks auf 150°, so tauscht es beide Chloratome gegen die Aminogruppe aus. Der Process verläuft aber nicht glatt, da die Ausbeute nur etwa 30 pCt. der Theorie beträgt.

9 g sorgfältig gereinigtes Oxydichlorpurin wurden mit 90 ccm wässrigem Ammoniak von 14 pCt. Gehalt im Luftbad 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt. In der Kälte schieden sich schwach gelb gefärbte, blättrige Krystalle ab, deren Menge 2.8 g betrug.

Die Mutterlauge, deren Verarbeitung auf Diaminooxypurin sich nicht mehr lohnt, enthält ausser Salmiak und einem organischen chlorhaltigen Körper noch leicht lösliche Producte, welche nicht näher untersucht wurden. Zur Reinigung wurde die rohe Base mit ungefähr 150 ccm Wasser und 8 ccm Salzsäure von 14 pCt. ausgekocht, wobei ein geringer amorpher Rückstand blieb, das Filtrat mit etwas Thierkohle gekocht und die abermals filtrirte, noch schwach gelb gefärbte Flüssigkeit abgekühlt. Dabei schied sich das Hydrochlorat krystallinisch ab. Dasselbe wurde filtrirt und nochmals aus ungefähr 25 ccm heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Um die Abscheidung aus dieser Lösung zu erleichtern, fügte man noch einige ccm starker Salzsäure zu. Dabei fiel das Hydrochlorat in langen farblosen Nadeln aus. Seine Menge betrug nach dem Trocknen 1.5 g. Das Salz ist in reinem Wasser viel leichter löslich, als in verdünnter Salzsäure.

Für die Darstellung der freien Base wurde das Salz in 50 ccm Wasser heiss gelöst, und Ammoniak in geringem Ueberschuss zugefügt, wobei alsbald die Abscheidung von farblosen, langen Nadeln erfolgte. Dieselben wurden nach dem Erkalten filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Der Verlust, welcher durch diese Operation entsteht, ist nur gering. Das so erhaltene Product ist für alle weiteren Operationen rein genug. Da es aber noch eine Spur Chlor enthielt, so wurde es für die Analyse in einem Gemisch von ungefähr 120 Theilen Wasser und 30 Theilen Ammoniak von 14 pCt. heiss gelöst. Beim Wegkochen des Ammoniaks schied sich dann die Base in farblosen Nadeln ab, welche für die Analyse verwandt wurden. Im lufttrocknen Zustande enthalten die Krystalle 1 Mol. Wasser, welches bei 9-stündigem Erhitzen auf 130° völlig entweicht.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{N}_6\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .

Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  9.78.

Gef. • • • 9.69.

Analyse der trocknen Substanz:

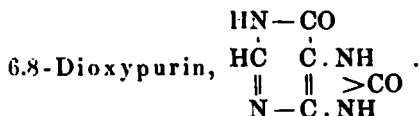
Analyse: Ber. für  $C_5H_6N_6O$ .

Procente: C 36.14, H 3.61, N 50.60.

Gef. » » 36.12, » 3.81, » 50.47.

Das Diaminoxypurin hat keinen Schmelzpunkt. Im Capillarrohr bleibt es bis  $380^\circ$  unverändert, bei höherer Temperatur verkohlt es. Es löst sich in ungefähr 350 Theilen heissem Wasser. Das schön krystallisirende Hydrochlorat ist schon erwähnt. Schwerer löslich ist das Sulfat, es scheidet sich aus heissem Wasser, worin es auch noch recht schwer löslich ist, beim Erkalten rasch in feinen Nadelchen ab. Das Nitrat ist auch ziemlich schwer löslich in Wasser. Beim Kochen mit überschüssiger Salpetersäure wird es, auch wenn die Säure verdünnt ist, alsbald zerstört.

Das Chloroplatinat hat eine ähnliche Löslichkeit wie das Hydrochlorat. Es krystallisirt aus der warmen Lösung in gelbrothen Blättchen, welche häufig eigenthümlich gezackt und schwertförmig aussehen.



Diese mit dem Xanthin isomere Verbindung entsteht aus dem 6-Amino-8-oxypurin durch salpetrige Säure. 1 Theil der Aminobase, welche über das Sulfat gereinigt ist, wird in 16 Theilen 15-procentiger Salzsäure heiss gelöst und dann zu der auf  $40^\circ$  abgekühlten Flüssigkeit allmählich 0.7 Theile Natriumnitrit, d. h. die für  $1\frac{1}{2}$  Mol. berechnete Menge unter gutem Umschütteln hinzugefügt. Als bald tritt lebhaft Gasentwicklung ein, und nach kurzer Zeit scheidet sich schon das Dioxyurin als farbloses Pulver ab. Die Reaction geht bei einer Temperatur von  $40-45^\circ$  in verhältnissmässig kurzer Zeit zu Ende. Die Ausbeute an Rohproduct beträgt etwa 90 pCt. der angewandten Aminobase. Das Product wurde zuerst aus etwa 270 Theilen heissem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure und dann nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Verbindung wird so in glänzenden, langen, schmalen Blättern, welche an den kurzen Enden eigenthümlich gezackt sind, gewonnen. Lufttrocken enthalten dieselben 1 Mol. Krystallwasser, welches vollständig erst bei längerem Erhitzen auf  $150^\circ$  entweicht.

Analyse: Ber. für  $C_5H_4N_4O_3 + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  10.59.

Gef. » » 10.77.

Die trockne Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_5H_4N_4O_3$ .

Procente: C 39.47, H 2.63, N 36.83.

Gef. » » 39.21, » 2.72, » 36.57.

Die Verbindung zersetzt sich über  $400^{\circ}$ , ohne zu schmelzen; sie löst sich in ungefähr 270 Theilen heissem Wasser. Von Alkalien und Ammoniak wird sie leicht aufgenommen. Die ammoniakalische Lösung giebt in der Kälte mit Silbernitrat einen farblosen amorphen Niederschlag, der sich beim Erwärmen schwärzt. Gegen Oxydationsmittel ist sie empfindlicher, als das Xanthin; so wird sie von starker Salpetersäure schon in gelinder Wärme zerstört. Von dem Xanthin unterscheidet sie sich ferner durch das Verhalten gegen Chlor, denn bei der Oxydation mit chloresurem Kali und Salzsäure giebt sie kein Alloxan. Die heisse wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber alsbald einen farblosen, ziemlich dichten Niederschlag, welcher sich in heisser, nicht zu verdünnter Salpetersäure löst. In viel kaltem Barytwasser löst sich die Substanz im ersten Moment, dann aber beginnt alsbald die Krystallisation des Barytsalzes, welches aus sehr feinen, meist büschel- oder sternförmig verwachsenen Nadelchen besteht.

Methylierung des 6.8-Dioxyapurins. Wird das Dioxyapurin in Normalkalilauge (3 Mol.) gelöst und mit 3 Mol. Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei  $100^{\circ}$  dauernd geschüttelt, so entsteht eine klare, farblose Lösung, in welcher grosse Mengen des 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxyapurins enthalten sind. Zur Isolirung desselben wird die Lösung verdampft und der Rückstand mit Chloroform ausgekocht. Die beim Verjagen des Chloroforms bleibende Masse wird in wenig Wasser gelöst, mit starker Natronlauge gefällt, wieder mit Chloroform aufgenommen und zum Schluss noch aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_4O_2$ .

Procente: C 49.48, H 5.15.

Gef. » » 49.25, » 5.24.

Schmelzpunkt  $229-230^{\circ}$  und andere Eigenschaften stimmten genau mit dem auf anderem Wege dargestellten 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxyapurin<sup>1)</sup> überein.

Zum Schluss sagen wir Hrn. Dr. P. Hunsalz für die werthvolle Hülfe, welche er uns bei diesen Versuchen leistete, besten Dank.

Berlin und Waldhof bei Mannheim.

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 30, 1852.