

verfahren aber immerhin genügt wegen der sonstigen Fehler bei der Dampfdichtebestimmung. Bei der Messung von Gasen, welche aus flüssigen Körpern entwickelt werden, kann diese Ungenauigkeit vermieden werden, wenn man die Gase in einem Zersetzungsgefäß entwickelt, welches gar keine Luft enthält, z. B. in einem Nitrometer von Lunge<sup>1)</sup>, aus welchem das entwickelte Gas zum Zwecke der Messung vollständig in das Messgefäß übergeführt werden kann.

Das Gleiche gilt auch dann, wenn der Compensator von unveränderlichem Volumen ist, wie bei Fig. 1 (nur wird er natürlicher Weise nicht Kalilauge, sondern einige Wassertropfen enthalten). Die Gasabmessung bei Gasanalysen muss dann in der dritten der oben angegebenen Arten erfolgen, die freilich am wenigsten bequem ist, oder derart, dass man nicht genau 100 Theile abmisst, und die abgelesenen Resultate jedesmal durch eine einfache Proportion in Volumprocente umrechnet.

Als Sperrflüssigkeit kann man im vorliegenden Fall, wo eine gemeinsame Druckflasche für das Messgefäß und den Compensator dient, nur Quecksilber verwenden, weil sonst das im Compensator befindliche Luftquantum nicht auf die Dauer constant bleiben würde. Man kann aber zwei Druckflaschen verwenden, eine grössere, mit Wasser gefüllte für das Messgefäß, und eine kleinere, mit Quecksilber gefüllte für den Compensator. Bei Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit für das Messgefäß soll dasselbe so eingerichtet sein, dass eine automatische Gasabmessung möglich ist<sup>2)</sup>.

Wien, im December 1897.

#### 549. Emil Fischer: Ueber die angebliche Synthese des Xanthins aus Cyanwasserstoff.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 22. December.)

Vor 13 Jahren hat Hr. A. Gautier durch Erhitzen von verdünnter Blausäure mit Essigsäure in kleiner Menge ein Product erhalten, welches er nach seinen Eigenschaften und dem Resultat der Analyse als ein Gemenge von Xanthin und Methylxanthin ansah<sup>3)</sup>. Für den Vergleich mit dem Xanthin musste er sich auf die damals bekannten Reactionen beschränken. Er prüfte insbesondere das Verhalten gegen Silbernitrat, ammoniakalische Silberlösung, Salpetersäure,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 434.

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte 28, 2423; 29, 260.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. Paris 42, 142 (1884).

Phosphormolybdänsäure, Quecksilberchlorid und Goldchlorid und fand dabei Uebereinstimmung des natürlichen und künstlichen Productes. Bei dem heutigen Stande unserer Kenntniss von den Gliedern der Harnsäuregruppe kann man diese Proben nicht mehr als entscheidend ansehen. Da nun auch die Bildung des Xanthins aus der Blausäure, welche Gautier durch die Gleichung:



interpretirt, theoretisch schwer zu verstehen ist, so schien es mir nothwendig, die Gautier'sche Synthese einer Prüfung zu unterziehen. Leider sind seine Angaben über die Ausführung der Operation unvollständig; denn das Mengenverhältniss von Blausäure, Wasser und Essigsäure ist nicht angeführt. Nur die Temperatur von 145°, welche in der Originalpublication ebenfalls fehlt, habe ich zufällig in Gautier's Buch: »Les Toxines Microbiennes et Animales«, Paris 1896, Seite 265, gefunden.

Um die Controlle meiner eigenen Versuche zu erleichtern, will ich dieselben ausführlich beschreiben. 10 ccm reine wasserfreie Blausäure wurden mit 28 ccm Wasser und 3 ccm Eisessig vermischt und im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden auf 140—145° erhitzt. Die Masse war dann tiefdunkel und zum Theil fest. Sie wurde filtrirt und der Rückstand dreimal mit je 1 L Wasser 15 Minuten ausgekocht. Bei späteren Versuchen wurden auch noch die ersten Mutterlaugen, welche vielleicht etwas Xanthin enthalten konnten, zur Trockne verdampft und der Rückstand ebenfalls mit Wasser ausgekocht. Die gesammten Filtrate wurden auf 200 ccm eingedampft und in der Kälte der Krystallisation überlassen. Das ausgefallene dunkle Product, von welchem in der Mutterlauge nur sehr wenig gelöst blieb, wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, mit Wasser auf 1 L verdünnt, dann in der Hitze mit Ammoniak neutralisirt, wobei ein dunkler Niederschlag entstand, und die sofort filtrirte Flüssigkeit heiss mit Kupferacetat versetzt. Es entstand sogleich ein Niederschlag, welcher nach halbstündigem Kochen filtrirt, dann in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Das Filtrat wurde mit Ammoniak übersättigt und sehr stark eingedampft. So wurde ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Product erhalten, in welchem das Xanthin und Methylxanthin vorhanden sein musste. Der Gang der Isolirung war im Wesentlichen der von Gautier angewandte. Die Ausbeute betrug auf 40 ccm wasserfreier Blausäure nur 0.16 g. Das Product wurde nochmals in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Essigsäure ausgefällt und bildete dann ein schwach bräunlich gefärbtes Pulver. Dasselbe gab, entsprechend den Angaben von Gautier, in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat einen amorphen, dem Xanthinsilber ähnlichen

Niederschlag, ebenso wurde es durch Sublimatlösung amorph gefällt und hinterliess auch beim Verdampfen mit Salpetersäure einen schwach gefärbten Rückstand, welcher sich in Alkali mit gelbrother, in's Violette spielender Farbe löste. Dagegen lieferte das Präparat, mit Chlorwasser oder mit Salzsäure und wenig chloresäurem Kalium oxydirt, beim vorsichtigen Verdampfen der Lösung auf Platinblech und Behandeln des Rückstandes mit Ammoniak nicht die für Xanthin und seine Methylderivate so ausserordentlich charakteristische Färbung des Murexids. Dieselbe trat aber ganz deutlich hervor, als dem Product nur 10 pCt. Xanthin absichtlich beigemischt war. Ich schliesse daraus, dass das von mir aus Blausäure erhaltene Präparat weder Xanthin noch Methylxanthin in einigermaassen erheblicher Menge enthielt.

Da es aber immer noch möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich ist, dass Hr. Gautier ein anderes Product unter Händen gehabt hat, so glaube ich ihn ersuchen zu dürfen, dasselbe nochmals durch die jetzt bekannten besseren Proben, d. h. die Murexidbildung und die Verwandlung in Theobromin resp. Caffein mit dem Xanthin zu vergleichen.

#### 550. M. Siegfried: Zur Frage der Fehling'schen Lösung.

(Eingegangen am 27. December.)

In diesen Berichten (dieser Jahrgang, S. 2431) theilt M. J. Jovitschitsch mit, dass er von mir darauf aufmerksam gemacht sei, dass die Fehling'sche Lösung von Mineralsäuren, Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure reducirt werde. J. E. Gerock (diese Berichte, dieser Jahrgang S. 2865) wendet sich gegen die Mittheilung von Jovitschitsch und sagt, meine als Ausgangspunkt mitgetheilte Beobachtung gehe im Grunde darauf hinaus zu behaupten, dass normale, frische, aus reinen Bestandtheilen dargestellte Fehling'sche Lösung durch gelöste Sulfate, Chloride und Nitrate von Alkalimetall eine Autoreduction erfahre. Ich verstehe nicht, wie Gerock aus der von Jovitschitsch mitgetheilten Beobachtung zu dieser Ansicht gelangen kann.

Es handelt sich hier um die wohl sehr bekannte Erfahrung, dass Fehling'sche Lösung bei ungenügender Alkalinität beim Kochen Kupferoxydul abscheidet. Setzt man daher zu Fehling'scher Lösung eine Säure, ohne jedoch die Reaction auf Lakmus zu einer neutralen oder sauren zu machen, so findet beim Kochen eine Reduction statt. Diese Reduction wird aber selbstverständlich nicht durch die Salze der Alkalimetalle bedingt, sondern durch den Mangel an Natronlauge.