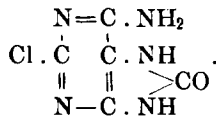


14. Emil Fischer: Neue Synthese des Adenins und seiner Methylderivate.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

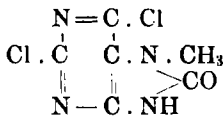
(Eingegangen am 21. Januar; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Während die früher¹⁾ beschriebene Synthese des Adenins auf der Verwandlung des Trichlorpurins in 6-Amino-2.8-dichlorpurin (Dichloradenin) und dessen Reduction beruht, führt der neue Weg über das aus dem 8-Oxy-2.6-dichlorpurin durch Ammoniak entstehende 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin²⁾:

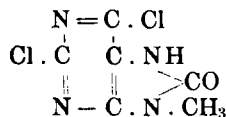


Dieses tauscht bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid den Sauerstoff gegen Chlor aus und geht ebenfalls in 6-Amino-2.8-dichlorpurin über, durch dessen Reduction Adenin entsteht. Leider verläuft die Wirkung des Phosphoroxychlorids in diesem Falle nicht besonders glatt, sodass die völlige Reinigung des hier entstehenden Dichloradenins, welches wohl mit dem aus Trichlorpurin erhaltenen Product identisch ist, nicht möglich war und ich mich mit der Isolirung und Identificirung des Adenins selbst begnügen musste.

Bessere Resultate liefert das gleiche Verfahren bei den beiden Methylderivaten des 8-Oxy-2.6-dichlorpurins.

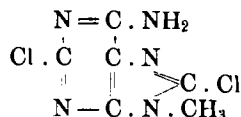
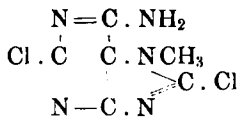


7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin



9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin,

und es gelingt dadurch, die beiden isomeren Methyl-dichloradenine



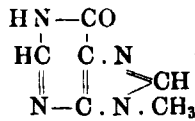
in reinem Zustand zu gewinnen, während bei der Methylierung des Dichloradenins früher³⁾ ein Gemisch erhalten wurde. Sie liefern dann bei der Reduction mit Jodwasserstoff die beiden isomeren Methyladenine, von welchen die 7-Methylverbindung bisher unbekannt war. Beide Methyladenine können durch salpetrige Säure in die entsprechenden Methyl-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2238.

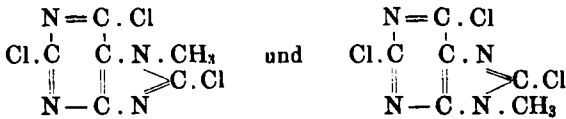
²⁾ Diese Berichte 30, 2214.

³⁾ Diese Berichte 30, 2249.

hypoxanthine verwandelt werden, von welchen die 9-Methylverbindung mit der Formel



ebenfalls neu ist. Man ersieht aus diesen Resultaten, dass die Isomerie, welche ich zuerst bei den Methyltrichlorpurinen



beobachtet habe, für zahlreiche andere Purinderivate gültig ist.

Erwähnen will ich ferner, dass die vorliegende Synthese des Adenins von mir schon im Sommer 1896 vor der Entdeckung des Trichlorpurins aufgefunden wurde und dass ich dadurch den ersten Einblick in die Structur des Adenins erhielt, welcher von grösstem Einfluss auf den Fortschritt meiner Untersuchung der natürlichen Purinkörper war.

Das oben erwähnte neue 7-Methyladenin lässt sich auch aus dem 7-Methyl-2.6-dichlorpurin darstellen. Beim Erhitzen desselben mit Ammoniak wird nämlich, ähnlich wie bei der Behandlung mit Alkali, das in Stellung 6 befindliche Chlor gegen die Aminogruppe ausgetauscht, und das hierbei entstehende 7-Methyl-6-amino-2-chlorpurin geht durch Reduction glatt in Methyladenin über. Im Anschluss an diese Versuche habe ich noch das 7-Methyl-2.6-dichlorpurin mit Methylamin und mit Hydrazin combinirt, welche beide leichter als Ammoniak reagiren. Ersteres erzeugt das 7-Methyl-6-methylamino-2-chlorpurin, letzteres lieferte neben Methylhydrazinochlorpurin eine complicirter zusammengesetzte Verbindung, welche wahrscheinlich in die Klasse der Hydrazokörper gehört.

Verwandlung des 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurins in Adenin.

Werden 3 g sehr fein gepulvertes Aminoxychlorpurin mit 90 g Phosphoroxychlorid im Oelbad im geschlossenen Rohr auf 140° erhitzt und recht häufig umgeschüttelt, so gehen sie im Laufe von einigen Stunden in Lösung, wodurch das Ende der Reaction angezeigt wird. Nach dem Erkalten ist kein Druck im Rohr und die klare Flüssigkeit ist schwach braun gefärbt. Dieselbe wird zunächst zur möglichst vollständigen Entfernung des Phosphoroxychlorids aus dem Wasserbade im Vacuum abdestillirt, und der amorphe glasige Rückstand mit ungefähr 70 ccm Wasser geschüttelt. Dabei scheidet sich das neue Product als amorphe, schwach gelbe Masse ab, welche

filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Aus der Mutterlauge scheidet sich auf Zusatz von Natriumacetat eine weitere Menge derselben Substanz langsam als wenig gefärbter Niederschlag ab. Die Gesamtausbeute beträgt ungefähr ebenso viel wie die Menge des angewandten Aminooxychlorpurins.

Dieses Product enthält zweifellos eine grössere Menge von Dichloradenin, aber seine Isolirung ist so schwierig, dass ich darauf verzichtet habe.

Für die Umwandlung in Adenin wird das fein gepulverte Rohproduct in die zehnfache Menge farblosen Jodwasserstoff (vom spec. Gewicht 1.96) in kleinen Portionen bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen und dabei durch Schütteln das Zusammenbacken der Masse möglichst vermieden. Bei grösseren Mengen erwärmt sich die Flüssigkeit während dieser Operation gelinde und färbt sich durch die beginnende Reduction braun. Man fügt deshalb zerkleinertes Jodphosphonium hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade auf 40—45° und schüttelt, um die Wirkung des Jodphosphoniums zu unterstützen. Hat die Operation bei 5 g angewandter Substanz 20 Minuten gedauert, so ist noch ein erheblicher Theil als dunkle pechartige Masse ungelöst. Man steigert dann die Temperatur allmählich auf 60°, wodurch der ungelöste Theil dünnflüssig wird. Führt man jetzt mit dem Schütteln und wenn nöthig mit dem Zusatz von Jodphosphonium fort, so erfolgt allmählich klare Lösung und der Umschlag der Farbe von Braun in Roth. Beim Erkalten scheidet sich das jodwasserstoffsäure Adenin in hübschen, noch gelbroth gefärbten Blättchen ab. Das auf Glaswolle abgesaugte Salz wird nochmals in der fünffachen Gewichtsmenge rauchender Jodwasserstoffsäure heiss gelöst und die Flüssigkeit durch Zusatz von wenig Jodphosphonium möglichst entfärbt.

Das beim Erkalten krystallisirende Jodhydrat ist trotzdem noch immer gelbroth und keineswegs rein. Seine Menge beträgt ungefähr 65 pCt. des zur Reduction angewandten unreinen Chlorkörpers. Es löst sich sehr leicht in kaltem Wasser bis auf einen kleinen schmutzigen Rückstand, und die schwarzbraun gefärbte Flüssigkeit wird durch ein paar Tropfen schweflige Säure entfärbt. Versetzt man dieselbe nun mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak, so wird das Adenin auch bei ziemlich starker Concentration entweder gar nicht, oder doch nur zum kleinsten Theil gefällt, weil die unreine Base einen colloidalen Zustand anzunehmen scheint. Man verdampft deshalb auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne, wobei die Base schon in der Wärme als farblose krystallinische Masse ausfällt. Dieselbe wird nach dem völligen Erkalten mit Wasser angerührt, abfiltrirt und bis zur völligen Entfernung des Jodammoniums gewaschen. Die Ausbeute an diesem Product beträgt ungefähr 20 pCt. des Ausgangsmaterials. Zur völligen Reinigung muss die Base in's Sulfat ver-

wandelt werden. Man löst sie zu dem Zweck in der fünffachen Menge Wasser unter Zusatz der nöthigen Schwefelsäure warm auf, entfernt den geringen, schmutzig grünlich gefärbten Rückstand durch Filtration und kocht zum Schluss die schwach gelb gefärbte Mutterlauge mit Thierkohle. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit scheidet sich dann das Sulfat beim Erkalten in farblosen Krystallen ab.

Die aus dem Salz dargestellte Base wurde für die Analyse aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 130° getrocknet.

0.2023 g Sbst.: 0.330 g CO₂ und 0.0710 g H₂O.

0.1585 g Sbst.: 69.1 ccm N (14°, 762 mm).

C₅H₅N₅. Ber. C 44.44, H 3.71, N 51.85.
Gef. » 41.48, » 3.89, » 51.43.

Das Sulfat besass ebenfalls die von Kossel für das Salz ermittelte Zusammensetzung.

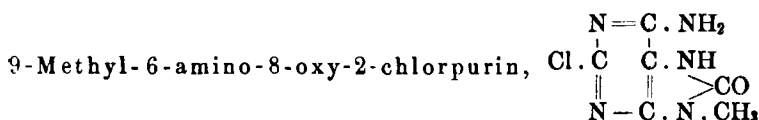
0.2097 g lufttrocknes Salz verloren durch 8-stündiges Erhitzen auf 120° 0.0184 g H₂O.

(C₅H₅N₅)₂H₂SO₄ + 2H₂O. Ber. H₂O 8.94. Gef. H₂O 8.77.

0.1907 g getrocknetes Salz gaben 0.1228 g BaSO₄.

(C₅H₅N₅)₂H₂SO₄. Ber. H₂SO₄ 26.62. Gef. H₂SO₄ 27.08.

Sowohl das Salz wie die freie Base zeigten in Löslichkeit, Aussehen und Reactionen völlige Uebereinstimmung mit den natürlichen Verbindungen.



Zur Bereitung dieser Base werden 5 g des 9-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurins¹⁾ mit 50 ccm einer alkoholischen Ammoniaklösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt ist, im geschlossenen Rohr 5 Stunden auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten sind aus der Lösung grosse glänzende Krystalle abgeschieden, welche filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Ihre Menge beträgt ungefähr 4 g. Das Product wird in verdünnter Natronlauge gelöst, in der Hitze durch Essigsäure wieder gefällt und ist dann für alle weiteren Operationen rein genug. Speciell für die Analyse wurde es nochmals in warmem wässrigem Ammoniak gelöst, durch Wegkochen des Ammoniaks wieder abgeschieden und die so erhaltenen kurzen, glänzenden Nadeln bei 120° getrocknet.

0.2028 g Sbst.: 0.2700 g CO₂ und 0.0592 g H₂O.

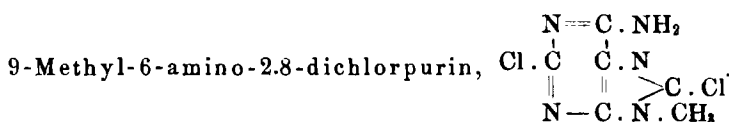
0.1809 g Sbst.: 55.8 ccm N (21°, 756 mm).

0.2014 g Sbst.: 0.1428 g AgCl.

C₆H₆N₅OCl. Ber. C 36.09, H 3.07, N 35.08, Cl 17.79.
Gef. » 36.31, » 3.25, » 34.92, » 17.55.

¹⁾ Früher Dichloroxymethylpurin genannt. E. Fischer, diese Berichte 17, 330 und 1787.

Die Base hat keinen Schmelzpunkt. Im Capillarrohr erhitzt, färbt sie sich über 360° braun. Bei sehr schnellem Erhitzen sublimirt sie theilweise und verkohlt bei höherer Temperatur. In heissem Wasser und Alkohol ist sie sehr schwer löslich, viel leichter wird sie von warmem starkem Ammoniakwasser und sehr leicht von verdünnten Alkalien aufgenommen. Aus der Lösung in heisser verdünnter Salzsäure krystallisirt beim Erkalten das Hydrochlorat in feinen langen Nadeln oder Prismen. Unter den gleichen Bedingungen wird das Nitrat in feinen farblosen Blättchen und das Sulfat in sehr feinen biegsamen Nadeln erhalten. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag, der sich beim Kochen dunkel färbt.



Wird das fein gepulverte 9-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin mit der 30-fachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr unter dauernder Bewegung der Flüssigkeit im Oelbad auf 140° erhitzt, so geht es nach etwa einer halben Stunde in Lösung und nach 2 Stunden ist die Reaction beendet. Wird die fast farblose Flüssigkeit dann im luftverdünnten Raum aus dem Wasserbade abdestillirt, so bleibt ein amorpher glasartiger Rückstand, welcher sich in der 20-fachen Menge Wasser unter gelinder Erwärmung zum grössern Theil löst. Fügt man, ohne zu filtriren, zu der Flüssigkeit überschüssiges Natriumacetat, so wird das Methylaminodichlorpurin als körnige Masse gefällt. Man filtrirt, verreibt die Masse mit kalter, stark verdünnter Natronlauge, um kleine Mengen von sauren Producten zu entfernen, und löst den abermals filtrirten Rückstand in heissem Alkohol. Beim Erkalten fällt die Base als farblose Krystallmasse. Die Ausbeute beträgt mehr, als 80 pCt. des angewandten Methylaminooxychlorpurins. Für die Analyse war das Product nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und bei 120° getrocknet.

0.2059 g Sbst.: 0.2505 g CO₂ und 0.0452 g H₂O.

0.1821 g Sbst.: 51.4 ccm N (21°, 756 mm).

0.2013 g Sbst.: 0.2630 g AgCl.

C₆H₅Cl₂N₅. Ber. C 33.03, H 2.29, N 32.11, Cl 32.56.

Gef. » 33.18, » 2.43, » 31.96, » 32.32.

Die Base schmilzt bei 260–261° (corr. 270°) unter ganz schwacher Braunfärbung. Aus heissem Alkohol, wovon sie 70–80 Theile zur Lösung verlangt, krystallisirt sie beim langsamen Erkalten in glänzenden rhomboëderähnlichen Formen; bei schnellem Abkühlen bildet sie feder- oder sternförmige Aggregate von feinen Blättchen. Aus heissem Wasser, worin sie sich viel schwerer, als in Alkohol

löst, fällt sie in federförmig vereinigten Nadeln aus. In heisser Salzsäure von 14 pCt. ist die Substanz ziemlich schwer löslich und beim Erkalten krystallisirt das Hydrochlorat in kleinen, kurzen, schief abgeschnittenen Prismen. Aus der salzsauren Lösung fällt Goldchlorid feine gelbe Nadeln, welche sich aus heisser, verdünnter Salzsäure leicht umkrystallisiren lassen. In heisser 25-procentiger Schwefelsäure löst sich die Base etwas leichter. Beim Erkalten krystallisirt das Sulfat in sehr kleinen, oft kugelig verwachsenen Plättchen.

Verwandlung des 9-Methyl-6-amino-2.8-dichlorpurins in 9-Methyladenin.

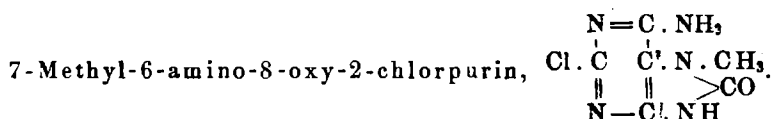
Die chlorhaltige Base wird mit der 10-fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Jodphosphonium zunächst etwa eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt und dann allmählich erwärmt, bis Lösung erfolgt ist. Beim Verdampfen der farblosen Flüssigkeit auf dem Wasserbade bleibt das Jodhydrat des 9-Methyladenins schön krystallisirt zurück. Man löst dasselbe in warmem Wasser und fällt die ziemlich schwer lösliche Base mit Ammoniak. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Für die Analyse wurde die Substanz aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.2026 g Subst.: 0.3588 g CO₂ und 0.0881 g H₂O.

C₈H₇N₅. Ber. C 48.32, H 4.69.

Gef. » 48.29, » 4.83.

Die Base zeigte den Schmp. (308—310° corr.), die Löslichkeit in heissem Wasser, die charakteristische Krystallform und die Eigenschaften der Salze, wie sie von Krüger¹⁾ oder von mir²⁾ für das 9-Methyladenin angegeben sind.



Die Base wird auf die gleiche Art wie die isomere Verbindung gewonnen, aber ihre Reinigung ist wegen der grösseren Menge der Nebenproducte etwas complicirter und gleichzeitig auch die Ausbeute geringer.

10 g 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin (β -Dichloroxymethylpurin)³⁾ werden mit 150 ccm alkoholischer Ammoniaklösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt ist, im geschlossenen Rohr im Luftbad 5 Stunden auf 145—150° erhitzt, die nach dem Erkalten abgeschiedenen glänzenden Krystalle, welche Ammoniak enthalten, abfiltrirt und mit

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem 18, 434.

²⁾ Diese Berichte 30, 2250.

³⁾ Diese Berichte 28, 2490.

Alkohol und Wasser gewaschen. Dieses Product besteht der Hauptmenge nach aus 7-Methyl-6-amino-8-oxy- \bar{z} -chlorpurin, enthält aber noch eine chlorärmere Verbindung, vielleicht das Methyldiaminooxy-purin. Um letztere zu entfernen, wird die bei 100° getrocknete und fein gepulverte Masse mit der 50-fachen Menge 2-procentiger Salzsäure 15 Minuten lang ausgekocht, heiss filtrirt und mit etwas heisser Salzsäure von derselben Concentration ausgewaschen. Der ungelöste Theil wird dann in heissem, verdünnten, wässrigen Ammoniak gelöst und durch vollständiges Wegkochen des Ammoniaks die Base wieder abgeschieden. Die Ausbeute an diesem gereinigten Präparat betrug 60—65 pCt. des angewandten 7-Methyloxydichlorpurins. Zur Analyse wurde die Base nochmals in verdünntem Ammoniak gelöst und durch Wegkochen des Ammoniaks wieder abgeschieden. Sie bestand dann aus glänzenden, langen, meist schief abgeschnittenen Blättchen, welche im lufttrocknen Zustand die Zusammensetzung $C_6H_6N_5ClO + H_2O$ zeigten. Das Krystallwasser entweicht vollständig bei 125°.

0.2294 g Sbst. verloren 0.0193 g H_2O .

$C_6H_6N_5ClO + H_2O$. Ber. H_2O 8.27. Gef. H_2O 8.41.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.2110 g Sbst.: 0.2806 g CO_2 , 0.0631 g H_2O .

0.1670 g Sbst.: 50.8 ccm N (19°, 758 mm).

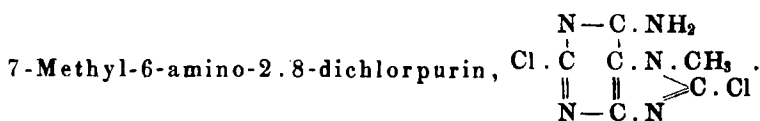
0.2129 g Sbst.: 0.1500 g AgCl.

$C_6H_6N_5ClO$. Ber. C 36.09, H 3.07, N 35.08, Cl 17.79.

Gef. • 36.26, » 3.32, » 34.88, » 17.43.

Die Base hat keinen Schmelzpunkt. Bei schnellem Erhitzen sublimirt sie theilweise und verkohlt bei höherer Temperatur. Sie verlangt zur Lösung ungefähr 1400 Theile siedendes Wasser und ungefähr 1000 Gewichtstheile kochenden Alkohol. Beim Erkalten der wässrigen Lösung krystallisirt sie sofort in glänzenden, sehr dünnen und langgestreckten Blättchen. Sie löst sich ferner in ca. 100 Theilen kochender, 14-procentiger Salzsäure, und beim Erkalten krystallisirt das Hydrochlorat in glänzenden, feinen Blättchen, welche unter dem Mikroskop wie zarte Flaumfedern aussehen. Aus der Lösung in warmer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.16 krystallisirt beim Erkalten das Nitrat recht hübsch. Durch heisse Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 wird die Verbindung dagegen zerstört.

In warmer schwacher Natronlauge löst sie sich recht leicht; durch überschüssige Lauge wird aber das Natriumsalz, besonders beim Abkühlen, in feinen, biegsamen Nadelchen gefällt. In starkem Ammoniak ist die Base auch ziemlich leicht löslich, und diese Lösung giebt mit Silbernitrat einen farblosen amorphen Niederschlag. Derselbe ist auch beim Erwärmen beständig, wenn kein Ueberschuss von Silbersalz angewandt war. Im entgegengesetzten Falle tritt beim Kochen allmählig Schwärzung ein.



Die Verbindung wird ganz in der gleichen Weise wie das zuvor beschriebene 9-Methylaminodichlorpurin gewonnen.

Die Ausbente an Rohproduct beträgt ungefähr 90 pCt. des angewandten Methylaminooxychlorpurins. Zur völligen Reinigung wird die Base in heissem 80-procentigem Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und aus dem Filtrat durch Wegkochen des Alkohols wieder abgeschieden. Durch zweimalige Krystallisation gelingt es so in der Regel, ein ganz farbloses Präparat zu gewinnen, dessen Menge ungefähr $\frac{2}{3}$ des Ausgangsmaterials beträgt. Die bei 120° getrocknete Base hat die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5\text{Cl}_2$.

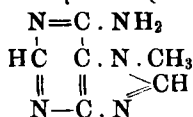
0.2014 g Sbst.: 0.2420 g CO_2 , 0.0424 g H_2O .

0.1990 g Sbst.: 0.2599 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5\text{Cl}_2$. Ber. C 33.03, H 2.29, Cl 32.56.
Gef. » 32.77, » 2.33, » 32.31.

Die Verbindung färbt sich beim schnellen Erhitzen im Capillarrohr gegen 270° und zersetzt sich bei höherer Temperatur immer mehr, ohne zu schmelzen. Sie verlangt zur Lösung von siedendem Wasser ungefähr 1000 Theile, von kochendem Alkohol etwa 900 Theile und von siedendem Amylalkohol ca. 350 Theile. Durch die geringe Löslichkeit in Alkohol und den Mangel eines Schmelzpunktes unterscheidet sie sich scharf von dem isomeren 9-Methyl-6-aminodichlorpurin. Aus der wässrigen und der alkoholischen Lösung krystallisirt sie beim langsamen Abkühlen in farblosen, langen, aber sehr feinen, biegsamen Nadeln. Sie löst sich ferner in etwa 15 Theilen kochender Salzsäure von 14 pCt., und beim Erkalten krystallisirt sofort das Hydrochlorat in feinen, häufig büschelförmig verwachsenen Blättchen. Die salzsaure Lösung giebt mit Goldchlorid einen krystallinischen gelben Niederschlag, welcher aus heisser verdünnter Salzsäure leicht umkrystallisirt werden kann. Die Krystalle sind eigenthümlich gezackte Aggregate von unregelmässiger Form. Das Chloroplatinat ist gleichfalls in Wasser und verdünnter Salzsäure schwer löslich und bildet ein wenig charakteristisches gelbes Krystallpulver. In kalten Alkalien ist die Base unlöslich. Beim Kochen geht sie aber allmählich unter Veränderung in Lösung.

7-Methyl-6-aminopurin (7-Methyladenin),



Das fein gepulverte 7-Methyl-6-amino-2.8-dichlorpurin wird mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 über-

gossen, nach Zusatz von gepulvertem Jodphosphonium etwa 1 Stunde unter häufigem Schütteln stehen gelassen und dann die Digestion auf dem Wasserbade fortgesetzt, bis kein freies Jod mehr zu bemerken ist. Dabei erfolgt keine klare Lösung, weil das Methylaminopurin mit dem starken Jodwasserstoff eine recht schwer lösliche Verbindung bildet, welche wahrscheinlich 2 Mol. Jodwasserstoff enthält, aber schon durch Wasser einen Theil der Säure verliert. Man verdampft nach beendeter Reduction den Jodwasserstoff am besten unter stark vermindertem Druck, fügt zum Rückstand Wasser und verdampft nochmals, um die Säure möglichst zu entfernen. Das zurückbleibende einfache Jodhydrat wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle in schönen, farblosen, derben Krystallen gewonnen. Die Ausbeute an diesem gereinigten Salz betrug ungefähr ebenso viel, wie das angewandte Methylaminodichlorpurin. Wird das Jodhydrat in concentrirter, warmer, wässriger Lösung mit Ammoniak zerlegt, so fällt, besonders beim Erkalten, die Base als krystallinische Masse aus. Zur völligen Reinigung wird sie aus heissem Wasser umkrystallisirt. Für die Analyse wurde die lufttrockne Substanz bei 125° getrocknet, wobei sie aber nur sehr wenig an Gewicht verlor.

0.2045 g Sbst.: 0.3598 g CO₂ und 0.0856 g H₂O.

0.1636 g Sbst.: 66.9 ccm N (21°, 764 mm).

C₈H₇N₅. Ber. C 48.33, H 4.69, N 46.98.

Gef. » 47.98, » 4.65, » 46.74.

Die Substanz schmilzt bei 351° (corr.) unter schwacher Braunfärbung. Bei höherer Temperatur sublimirt sie theilweise. Sie löst sich in ungefähr 29 Theilen kochendem Wasser und fällt beim Erkalten meistens als körniges Pulver, welches unter dem Mikroskop wenig charakteristisch aussieht. Zuweilen entstehen auch feine biegsame Nadeln. Die wässrige Lösung verändert weder Curcuma noch Lakmus.

In Alkohol ist sie viel schwerer löslich. Sie bildet ebenso wenig wie die isomere Verbindung Metallsalze und wird auch wie jene aus der wässrigen Lösung durch starkes Alkali gefällt.

Das Hydrochlorat ist in warmem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten bei genügender Concentration langsam in mikroskopischen, häufig rechteckigen Täfelchen. Das Nitrat ist etwas schwerer löslich und krystallisirt in sehr kleinen, meist kugel- oder büschel-förmig verwachsenen Nadeln oder Prismen. Am schönsten ist das Sulfat. Zu seiner Bereitung löst man die Base in der 3-fachen Menge heisser 25-procentiger Schwefelsäure. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in kleinen, aber meist hübsch ausgebildeten, flächenreichen, manchmal prismatisch ausgebildeten Formen. Das Chloroplatinat fällt aus der nicht zu verdünnten salzsauren Lösung als gelber

krystallinischer Niederschlag. Derselbe löst sich in heisser, sehr verdünnter Salzsäure, aber in der Regel unter Rücklassung einer geringen Menge eines andern Products und krystallisirt daraus meist in unregelmässigen Spiessen oder Nadeln, welche öfters durch seitliche Ansätze fransenartig gestaltet sind. Goldchlorid giebt ebenfalls einen gelben krystallinischen Niederschlag, welcher in heisser, sehr verdünnter Salzsäure klar löslich ist und daraus in gelben, vielfach federförmig verwachsenen, mikroskopischen Spiessen krystallisirt. Silbernitrat erzeugt in der heissen wässrigen Lösung der Base einen farblosen, meist amorphen Niederschlag. Derselbe löst sich in heisser verdünnter Salpetersäure, und beim langsamen Erkalten bildet sich dann ein weisser, aus äusserst feinen Nadelchen bestehender Niederschlag.

Verwandlung der beiden Methyladenine in die
entsprechenden Methylhypoxanthine.

Für die Ausführung dieser Operation wurde im Wesentlichen die Vorschrift benutzt, welche Krüger¹⁾ als Ergänzung der Beobachtungen von Kossel für die Darstellung von Hypoxanthin aus Adenin gegeben hat. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, ist es aber rathsam, die Menge der erforderlichen Schwefelsäure auch allmählich zuzugeben. Man löst deshalb 1 Theil Methyladenin in 20 Theilen heissem Wasser und 0.4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und lässt in die auf 70° gehaltene Flüssigkeit unter starkem Rühren eine verdünnte wässrige Lösung von 1 Theil Natriumnitrit im Laufe von einer Stunde eintropfen. Wenn die Hälfte des Nitrits eingeflossen, lässt man gleichzeitig mit dem Nitrit noch 0.6 Theile concentrirte Schwefelsäure, welche mit der 10-fachen Menge Wasser verdünnt ist, gleichfalls eintropfen. Zum Schluss darf eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von überschüssigem starkem Alkali kein Methyladenin mehr abscheiden. Sie wird jetzt mit Ammoniak schwach übersättigt und auf dem Wasserbade eingedampft.

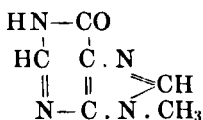
Das 7-Methylhypoxanthin, welches von mir schon auf anderem Wege erhalten wurde²⁾, ist in Wasser recht leicht löslich. Um es zu isoliren, verdampft man deshalb die Flüssigkeit zur Trockne und extrahirt mit kochendem Alkohol. Beim Verdampfen des Alkohols bleibt die Verbindung als krystallinische Masse zurück. Die Ausbeute an Rohproduct ist fast quantitativ. Zur völligen Reinigung wird sie am besten in der 5-fachen Menge heisser Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.16 gelöst und mit etwas Thierkohle entfärbt. In der Kälte scheidet sich das Nitrat in schönen farblosen Krystallen aus. Um daraus das

¹⁾ Krüger, Zeitschr. für physiol. Chem. 18, 444.

²⁾ Diese Berichte 30, 2409.

Methylhypoxanthin zu gewinnen, wird das Salz in wässriger Lösung mit Barythydrat zerlegt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt, das Filtrat unter Zusatz von wenig Essigsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand abermals mit kochendem Alkohol ausgelaugt. Aus der durch Abdampfen concentrirten Lösung scheidet sich das Methylhypoxanthin beim Erkalten in hübschen Krystallen ab. Das Präparat zeigte völlige Uebereinstimmung mit dem früher beschriebenen 7-Methylhypoxanthin, insbesondere gab es auch bei weiterer Methylierung das durch seine Jodnatriumverbindung und den constanten Schmelzpunkt 244—246° scharf charakterisirte Dimethylhypoxanthin von Krüger.

9-Methylhypoxanthin (9-Methyl-6-oxyurin),



Diese bisher unbekannte Substanz ist in Wasser viel schwerer löslich, als die isomere Verbindung, und lässt sich in Folge dessen leichter isoliren. Sie scheidet sich bereits in der Wärme krystallinisch ab, wenn man die nach der obigen Vorschrift mit salpetriger Säure behandelte Lösung des 9-Methyladenins nach dem Uebersättigen mit Ammoniak auf dem Wasserbade etwa auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens concentrirt. Die Abscheidung ist nach einigem Stehen in der Kälte fast vollständig. Die Ausbeute an diesem schon recht reinen Product betrug 80 pCt. des angewandten Methyladenins. Zur völligen Reinigung genügte einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle.

Die lufttrockne Substanz verlor bei 120° nicht an Gewicht und gab folgende Zahlen.

0.2056 g Sbst.: 0.3602 g CO₂ und 0.0742 g H₂O.

0.1750 g Sbst.: 55.5 ccm N (16°, 766 mm).

C₆H₆N₄O. Ber. C 48.00, H 4.00, N 37.33.

Gef. » 47.78, » 4.01, » 37.27.

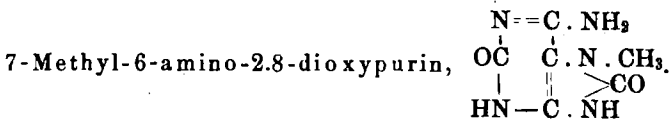
Das 9-Methylhypoxanthin schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 390° (corr.) unter Gasentwicklung und Braunfärbung. Es löst sich in 414 Theilen Wasser von 20°. [Für die Bestimmung wurde eine Lösung benutzt, welche durch 5-stündiges kräftiges Schütteln der feingepulverten Substanz mit Wasser hergestellt war.] Aus heissem Wasser, worin es etwa 10-mal leichter löslich ist, krystallisirt es in schmalen Blättchen, welche häufig büschelförmig vereinigt sind.

Das Hydrochlorat ist in Wasser sehr leicht löslich; schwerer löslich ist das Nitrat. Es krystallisirt aus warmer verdünnter Sal-

petersäure in glänzenden, ziemlich compacten und flächenreichen Formen. Das Chloroplatinat krystallisirt aus warmer, sehr verdünnter Salzsäure, worin es leicht löslich ist, beim Erkalten in feinen gelben Nadeln. Schwerer löslich ist das Aurochlorat. Aus heisser verdünnter Salzsäure scheidet es sich in gelben Krystallen ab, welche meist zu federartigen Aggregaten vereinigt sind.

In verdünnten Alkalien ist das 9-Methylhypoxanthin besonders in der Wärme sehr leicht löslich. Concentrirte Natronlauge fällt das Natriumsalz in feinen biegsamen Nadeln. In Ammoniak ist es auch viel leichter löslich, als in Wasser; beim Kochen wird aber das Ammoniaksalz zerlegt. Schwerer löslich und deshalb charakteristisch ist das Baryumsalz. Es krystallisirt aus heissem Wasser besonders beim Abkühlen sehr rasch in feinen, häufig kugelförmig verwachsenen Nadeln. Die wässrige Lösung des 9-Methylhypoxanthins giebt mit Silbernitrat einen farblosen amorphen Niederschlag. Derselbe löst sich in warmer verdünnter Salpetersäure, und beim Erkalten fallen farblose Nadeln aus.

Bei weiterer Methylierung, welche in der gewöhnlichen Weise mit der berechneten Menge Jodmethyl und Normal-Kalilauge durch Schüttern bei 80° ausgeführt wurde, gab die Substanz ein neues krystallinisches, gegen Alkali indifferentes und in Wasser leicht lösliches Product, welches aller Wahrscheinlichkeit nach die Dimethylverbindung ist, aber wegen Mangel an Material nicht genauer untersucht wurde.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das 7-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin mit der 10-fachen Menge Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 130° im Oelbad erhitzt. Die Substanz ging bald in Lösung, und die farblose Flüssigkeit schied auch beim Erkalten keine Krystalle ab. Beim Verdampfen auf das halbe Volumen fiel dagegen das Hydrochlorat des Methylaminodioxyapurins in langen Nadeln aus. Dieselben wurden nach dem Erkalten filtrirt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann in heissem verdünntem Ammoniak, wovon ziemlich viel nöthig ist, gelöst. Beim Wegkochen des Ammoniaks fiel das Methylaminodioxyapurin in mikroskopisch feinen, rhombenähnlichen Blättchen aus. Die Ausbeute an diesem Präparat betrug 75 pCt. des angewandten Methylaminooxychlorpurins. Dasselbe wurde zur völligen Reinigung nochmals in der gleichen Art aus heissem wässrigem Ammoniak umkrystallisirt. Die lufttrockne Substanz hat die Formel $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

0.2094 g Sbst.: 0.2763 g CO₂ und 0.0854 g H₂O.

0.1792 g Sbst.: 55.00 ccm N (22°, 764 mm).

C₆H₇N₅O₂ + H₂O. Ber. C 36.18, H 4.52, N 35.17.

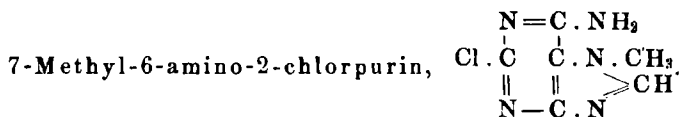
Gef. » 35.99, » 4.53, » 34.95.

Das Krystallwasser entweicht bei 10-stündigem Erhitzen auf 150°.

C₆H₇N₅O₂ + H₂O. Ber. H₂O 9.05. Gef. H₂O 8.53.

Im Capillarrohr über 320° erhitzt, bräunt sich die Substanz und verkohlt bei höherer Temperatur. Sie ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. Leicht wird sie von Alkalien aufgenommen. Das Natriumsalz wird aus der kalten wässrigen Lösung durch concentrirte Lauge in äusserst feinen, biegsamen Nadeln gefällt. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen amorphen farblosen Niederschlag. Derselbe färbt sich in der Wärme allmählich dunkel, wenn ein Ueberschuss von Silbernitrat angewandt ist. Die Schwärzung ist aber lange nicht so stark wie bei dem analog constituirten 6-Aminodioxypurin. In warmer starker Salzsäure löst sich das Methylaminodioxypurin recht leicht, und beim Erkalten krystallisirt das schon erwähnte Hydrochlorat in Prismen oder feinen Nadeln. Warme 25-procentige Schwefelsäure löst ebenfalls sehr leicht, und bei genügender Concentration scheidet sich in der Kälte langsam das Sulfat in kugeligen Krystallaggregaten ab. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 zerstört die Substanz in der Wärme, und die Flüssigkeit giebt beim Verdampfen auf dem Wasserbade die Murexidfärbung.

Zum Beweis, dass die Verbindung kein Abkömmling des Guanidins sei, wurden 0.5 g in der 10-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure suspendirt und durch allmählichen Zusatz von 0.1 g Natriumchlorat oxydirt, wobei völlige Lösung erfolgte. Eine Probe der Flüssigkeit gab beim Verdampfen auf Platinblech sehr stark die Murexidreaction. Nach 1½-stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit im Vacuum bei 40° verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Natronlauge genau neutralisirt und durch Zusatz von Natriumpikratlösung auf Guanidin geprüft. Das Resultat war negativ, es fiel nur eine kleine Menge von Ammoniumpikrat aus.



Ammoniak verändert das 7-Methyl-2.6-dichlorpurin¹⁾ verhältnissmässig leicht. Unter 100° wird nur das in Stellung 6 haftende Halogen substituirte, bei höherer Temperatur wird aber auch das zweite Chlor in gleicher Weise durch Amid ersetzt.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2402.

Um das Methylaminochlorpurin darzustellen, werden 5 g 7-Methyl-2.6-dichlorpurin mit 200 ccm alkoholischem Ammoniak, welches bei gewöhnlicher Temperatur halb gesättigt ist, im geschlossenen Gefäss 3 Stdn. auf 85—90° erhitzt. Anfangs ist es vortheilhaft, die Masse einige Male umzuschütteln, damit das Methyldichlorpurin sich völlig löst; später scheidet sich schon in der Wärme das schwer lösliche, neue Product krystallinisch ab. Nach beendeter Operation verdampft man ohne vorherige Filtration die Masse zur Trockne und entfernt das Chlorammonium durch Auslaugen mit kaltem Wasser. Die Ausbeute an Rohproduct ist nahezu quantitativ. Eine Probe derselben muss sich in sehr verdünnter Salzsäure schon in der Kälte leicht lösen.

Zur Reinigung wird es in ungefähr 70 Theilen siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheiden sich äusserst feine, weisse Nadelchen ab, welche die Flüssigkeit breiartig erfüllen. Der Verlust beim Umkrystallisiren ist nur gering.

Nach 2-tägigem Trocknen über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz verlor die Substanz bei 130° nicht mehr an Gewicht.

I. 0.1901 g Sbst.: 0.2742 g CO₂, 0.0630 g H₂O.

II. 0.2254 g Sbst.: 0.1745 g AgCl.

C₈H₆N₅Cl. Ber. C 39.23, H 3.27, Cl 19.35.

Gef. » 39.34, » 3.68, » 19.14.

Die Verbindung schmilzt gegen 275° (corr. 284°) unter Gasentwicklung, löst sich in etwa 70 Theilen kochendem Wasser, ist auch in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt meist in feinen Nadeln.

Hydrochlorat und Nitrat sind in warmem Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren ziemlich gut. Schwer löslich sind Chloroplatinat und Aurochlorat und scheiden sich beide aus warmer, sehr verdünnter Salzsäure in gelben Krystallen ab.

Durch 3-stündiges Erhitzen mit der 10-fachen Menge rauchender Salzsäure auf 120° wird das Methylaminochlorpurin in Heteroxanthin verwandelt, indem nicht allein das Halogen, sondern auch die Aminogruppe abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt wird. Das so entstandene Heteroxanthin wurde durch das Natriumsalz gereinigt und analysirt.

0.1710 Sbst.: 48 ccm N (15°, 776 mm).

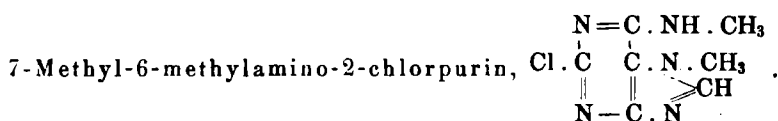
C₈H₆N₄O₂. Ber. N 33.73, Gef. N 33.58.

Reduction des 7-Methylaminochlorpurins.

Wird die gepulverte Chlorverbindung mit der 8-fachen Menge Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1.96) und gepulvertem Jodphosphonium bei 60—70° dauernd geschüttelt, so geht die Reduction recht glatt von statten und es scheidet sich während der Operation die schwer lösliche Verbindung des 7-Methyl-6-aminopurins (7-Methyladenin) mit

Das Methyl-diaminopurin **schmilzt** beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 390° (corr.) unter starker **Zersetzung**. Es löst sich in ungefähr 90 Theilen heissem Wasser, und die Lösung **reagirt** neutral. In Alkohol ist es sehr schwer löslich. Es bildet schön krystallisirende Salze, aus deren Lösungen Alkali und Ammoniak die Base fällen. Das Hydrochlorat ist in warmem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in kleinen, farblosen Spiessen oder wetzsteinartigen Formen. Das Sulfat fällt aus der warmen Lösung in farblosen Blättern. Etwas schwerer löslich, als die beiden vorhergehenden Salze ist das Nitrat; es krystallisirt aus der warmen Lösung in hübschen, glänzenden, häufig wetzsteinartigen Formen. Das Chloroplatinat fällt aus der warmen Lösung in feinen, gelben Prismen. Golchlorid fällt aus der kalten salzsauren Lösung der Base zunächst sehr feine, gelbe Nadeln; dieselben verwandeln sich aber beim gelinden Erwärmen in eine körnige, gelbrothe Krystallmasse. Löst man diese durch Kochen der Flüssigkeit, so scheiden sich beim Erkalten zunächst wieder gelbe, meist kugelförmig verwachsene Nadelchen ab.

Silbernitrat erzeugt in der salpetersauren Lösung der Base sofort einen farblosen Niederschlag, welcher sich in warmer Salpetersäure auflöst und beim Erkalten fallen dann feine, häufig sternförmig verwachsene Nadelchen.



Erwärmt man 3 g des 7-Methyl-2,6-dichlorpurins mit einem Gemisch von 10 g der käuflichen, 33-procentigen, wässrigen Methylaminlösung und 40 ccm Alkohol am Rückflusskühler, so findet bald klare Lösung statt und nach $\frac{1}{2}$ Stunde ist die Reaction beendet. Beim Verdampfen des Alkohols bleibt ein krystallinischer Rückstand, welcher erst mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Die lufttrockne Substanz enthält 2 Mol. Krystallwasser.

0.7133 g verloren bei 120° 0.1099 g Wasser.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_5\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 15.42. Gef. H_2O 15.41.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.1866 g Sbst.: 0.2901 g CO_2 und 0.0696 g H_2O .

0.2089 g Sbst.: 0.1510 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_5\text{Cl}$. Ber. C 42.53, H 4.05, Cl 17.97.

Gef. » 42.34, » 4.14, » 17.88.

Rasch erhitzt, schmilzt die trockne Base bei 261° (corr. 269°) zunächst zu einer farblosen Flüssigkeit, welche aber bald unter leb-

hafter Gasentwicklung zerfällt. Zur Lösung verlangt sie ungefähr 70 Theile kochendes Wasser und krystallisirt beim Erkalten rasch in glänzenden rhombenähnlichen Blättern.

In warmer, sehr verdünnter Salzsäure löst sie sich sehr leicht, und bei genügender Concentration krystallisirt in der Kälte das Hydrochlorat in glänzenden, langen, schiefabgeschnittenen Platten oder Prismen. Das sonst sehr ähnliche Nitrat ist etwas schwerer löslich und krystallisirt desshalb beim Erkalten sehr rasch, meist in unregelmässig ausgebildeten Formen. Leichter löslich ist das Sulfat. Es krystallisirt in Folge dessen langsamer in kleinen, aber hübschen, derben Krystallen, welche unterm Mikroskop wie dicke Prismen oder auch wie 6-seitige Tafeln aussehen. Das Aurochlorat krystallisirt aus warmer verdünnter Salzsäure beim Erkalten sofort in feinen gelben Nadeln. Besonders schwer löslich, selbst in der Hitze, ist das Chloroplatinat. Aus verdünnter Salzsäure, wovon es aber auch sehr viel zur Lösung verlangt, fällt es nach dem Erkalten langsam in mikroskopisch kleinen, aber manchmal hübsch ausgebildeten Tafeln. Von Jodwasserstoff wird die Chlorverbindung leicht reducirt, aber das betreffende Product, welches aller Wahrscheinlichkeit nach die chlorfreie Verbindung ist, wurde nicht näher untersucht. Dass der Base die oben angenommene Structurformel zukommt, glaube ich aus der vollkommenen Analogie mit dem Ammoniakderivat schliessen zu dürfen.

Einwirkung von Hydrazin auf 7-Methyl-2.6-dichlorpurin.

Eine verdünnte wässrige Lösung von Hydrazin verändert das Methylchlorpurin viel rascher als Ammoniak. Dabei entstehen Producte, deren Menge je nach den Bedingungen des Versuches stark schwankt. Eins derselben ist das einfache Methylhydrazinochlorpurin und entsteht nach der Gleichung:



Es bildet sich in überwiegender Menge, wenn man eine warme wässrige Lösung des Chlorkörpers mit einem Ueberschuss von Hydrazin kocht. Die Stellung der Hydrazinogruppe habe ich noch nicht ermittelt, vermute aber, dass sie ebenfalls an Kohlenstoff 6 gebunden ist. Die zweite Verbindung entsteht aus 1 Mol. Hydrazin und 2 Mol. Methylchlorpurin. Da sie wohl in die Klasse der Hydrazokörper gehört, so nenne ich sie Hydrazomethylchlorpurin.

7-Methylhydrazinochlorpurin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{Cl} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$.

Eine heisse Lösung von 1 g Methylchlorpurin in 80 ccm siedendem Wasser wird in eine ebenfalls warme Lösung von 1 g Hydrazinhydrat eingegossen und das gelbe Gemisch noch einige Minuten ge-

kocht, wobei ein sehr geringer, aus äusserst feinen Nadeln bestehender Niederschlag entsteht. Uebersättigt man jetzt die heisse Lösung mit Essigsäure, so fällt das in Wasser fast unlösliche Hydrazomethylchlorpurin als farblose, sehr voluminöse Krystallmasse aus, deren Menge ungefähr 0.2 g beträgt. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten in schwach gelb gefärbten Nadeln das Methylhydrazinochlorpurin.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 0.6 g. Da dem Rohproduct eine kleine Menge des Hydrazokörpers beigemischt ist, so wird dasselbe nach dem Filtriren mit kaltem, sehr verdünnten Ammoniak verrieben. Dabei geht der Hydrazokörper mit gelber Farbe in Lösung. Der Rückstand wird aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Für die Analyse wurde das Product bei 100° getrocknet, wobei es aber kaum an Gewicht verlor.

$C_6H_7N_6Cl$. Ber. C 36.3, H 3.5, N 42.3, Cl 17.9.

Gef. » 36.1, » 3.6, » 42.2, » 17.9.

Die Base hat keinen Schmelzpunkt. Ueber 200° beginnt sie sich zu bräunen und wird bei stärkerem Erhitzen völlig schwarz. Sie löst sich in ungefähr 70 Theilen heissem Wasser. In heissem Alkohol ist sie erheblich schwerer löslich und krystallisirt daraus in feinen, vielfach büschelförmig verwachsenen Nadeln. In Aether ist sie so gut wie unlöslich. Von verdünntem Ammoniak wird sie nicht leichter als von Wasser aufgenommen. Dagegen löst sie sich leicht in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Essigsäure wieder gefällt. In verdünnten Mineralsäuren ist sie besonders bei gelindem Erwärmen sehr leicht löslich. Aus der concentrirten Lösung in starker Salzsäure krystallisirt in der Kälte das Hydrochlorat in farblosen, häufig schief abgeschnittenen Säulen. Am schönsten ist das Sulfat, welches aus der warmen Lösung in sehr verdünnter Schwefelsäure beim Erkalten ziemlich rasch in hübschen farblosen Nadeln oder Prismen ausfällt. Selbst in heissem Wasser recht schwer löslich ist das Pikrat. Dasselbe scheidet sich beim Vermischen der heissen wässrigen Lösungen von Base und Pikrinsäure in feinen gelben Nadeln aus, welche bei 160—162° unter Zersetzung schmelzen.

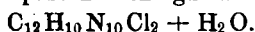
Als primäre Hydrazinverbindung ist die Base gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich. In salzsaurer Lösung wird sie durch Platinchlorid schon in der Kälte zerstört, wobei ein schmutzig grüner Niederschlag entsteht. Ihre alkalische Lösung giebt mit Fehling'scher Flüssigkeit in der Kälte sofort einen braunrothen Niederschlag — wie es scheint eine Kupferverbindung, und beim Erwärmen erfolgt unter Gasentwicklung die Bildung von Kupferoxydul. Auch von Kupfersulfat wird die Base in heisser wässriger Lösung alsbald unter Abscheidung von Kupferoxydul zersetzt.

Hydrazomethylchlorpurin, $(C_6H_4N_4Cl \cdot NH - NH \cdot C_6H_4N_4Cl)$.

Wie oben erwähnt, entsteht die Verbindung als Nebenproduct bei der Bereitung des Methylhydrazinochlorpurins. Ihre Menge wird erheblich grösser, wenn man bei dieser Operation äquimolekulare Mengen von Methylchlorpurin und Hydrazin verwendet.

Ferner entsteht dieselbe durch Einwirkung des fertigen Methylhydrazinochlorpurins auf unverändertes Methylchlorpurin,
 $C_6H_4N_4Cl \cdot N_2H_3 + C_6H_4N_4Cl_2 = HCl + C_6H_4N_4Cl \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_4N_4Cl$,
 wie folgender Versuch beweist:

Vermischt man die concentrirten heissen wässrigen Lösungen von gleichen Mengen dieser Verbindungen und hält die Flüssigkeit im Sieden, so beginnt nach 10—15 Minuten die Abscheidung des Hydrazokörpers. Da aber die frei werdende Salzsäure der Reaction hinderlich ist, so empfiehlt es sich, zur Bindung derselben Natriumacetat hinzuzufügen und noch etwa 1 Stunde zu kochen. Die Menge des Hydrazokörpers beträgt dann 60—70 pCt. der Theorie. Wird derselbe heiss filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, so ist das Product gleich rein. Für die Analyse wurde es im Vacuum getrocknet. Die Zahlen passen recht gut auf die Formel



Ber. C 37.6, H 3.1, N 36.55, Cl 18.5.
 Gef. » 37.2, 37.35, » 3.4, 3.3, » 36.3, » 18.4.

Eine Bestimmung des Wassers war leider nicht möglich. Bei 100° entweicht dasselbe nur zum kleineren Theil, selbst im Vacuum; auch bei 120° entsprach der Gewichtsverlust nur ungefähr einem halben Molekül Wasser und dabei trat schon eine leichte Gelbfärbung der Substanz ein, welche bei höherer Temperatur stärker wurde.

Das Hydrazomethylchlorpurin ist in heissem Wasser und in Alkohol recht schwer löslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen. In Mineralsäuren löst es sich besonders in der Wärme ziemlich leicht. Die Verbindungen mit Salzsäure und Schwefelsäure krystallisiren recht hübsch, besonders die letztere ist in der Kälte ziemlich schwer löslich. Auch von Ammoniak wird das Hydrazomethylchlorpurin schon in der Kälte leicht mit gelber Farbe gelöst und beim Neutralisiren wieder gefällt. Von verdünnten Alkalien wird es ebenfalls leicht aufgenommen und die anfangs gelbe Lösung färbt sich besonders in der Wärme allmählich dunkler.

Bei diesen Versuchen bin ich von den HHrn. DDr. G. Giebe, G. Pinkus und ganz besonders von Dr. Paul Hunsalz unterstützt worden, wofür ich denselben besten Dank sage.