

## 556. C. Graebe: Ueber Euxanthinsäure.

(Eingegangen am 22. November.)

Im Anschluss an meine vor elf Jahren veröffentlichte Arbeit über die Euxanthongruppe habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. J. Heyer einige Salze der Euxanthinsäure von Neuem analysirt, sowie deren Ester dargestellt. Von A. Spiegel wurde zuerst darauf hingewiesen, dass die euxanthinsäuren Salze von der Formel  $C_{19}H_{18}O_{11}$  und nicht von  $C_{19}H_{16}O_{10}$  herzuleiten sind, da letztere Formel dem Anhydrid, resp. Lacton der Euxanthinsäure zukommt. Unsere Analysen des Kalium- und Baryum-Salzes bestätigen diese Auffassung. Dagegen sind wir zu dem auffallenden Resultat gelangt, dass aus dem Kaliumsalz<sup>1)</sup>  $C_{19}H_{17}O_{11}K$  durch Fällen mit Silbernitrat ein Silbersalz  $C_{19}H_{15}O_{10}Ag$  erhalten wird. Letzterem entsprechend, ist der aus demselben durch Jodmethyl dargestellte, gelbe, bei  $212^{\circ}$  schmelzende Methylester  $C_{19}H_{15}O_{10}.CH_3$  und der gleichfalls gelbe Aethylester vom Schmp.  $198^{\circ}$   $C_{19}H_{15}O_{10}.C_2H_5$  zusammengesetzt. Diese vor längerer Zeit erhaltenen und nur in einer Dissertation<sup>2)</sup> mitgetheilten Resultate hatten wir nicht weiter veröffentlicht, da wir dieselben in theoretischer Hinsicht vorber aufklären wollten. Es war denkbar, dass in den Estern die Alkyle, und also auch in dem Silbersalz das Silber, in einem Hydroxyl des Euxanthonrings enthalten seien, während das Carboxyl und ein anderes Hydroxyl der Euxanthinsäure unter Wasserverlust eine Lactonbildung erlitten hatten. Versuche, durch Spalten der Ester mittels Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erhitzen mit Wasser vielleicht zu alkylirten Euxanthonen zu gelangen, lieferten aber nur Euxanthon. Eine andere bemerkenswerthe Beobachtung hatte Hr. Heyer bei der Darstellung der Ester gemacht. Uebergiesst man das Product der Einwirkung der Jodalkyle auf das Silbersalz mit Wasser, so nimmt es eine mehr oder weniger intensiv blaue Farbe an, die beim Erwärmen mit Wasser und beim Behandeln mit Alkohol oder schwefliger Säure schon in der Kälte verschwindet. Diese blaue Färbung rührt, wie Controllversuche zeigten, von einer Verbindung der Ester mit Jod her. Die Euxanthinsäureester, aber nicht die Euxanthinsäure selbst, liefern mit Jod, ähnlich wie Stärkemehl oder Cholsäure, intensiv

<sup>1)</sup> Im krystallisirten Zustand enthält das Kaliumsalz noch ein Molekül Krystallwasser, welches bei  $110-120^{\circ}$  fortgeht. Bei höherem Erhitzen auf  $160-170^{\circ}$  trat kein weiterer Gewichtsverlust ein.

<sup>2)</sup> J. Heyer: Recherches sur la constitution de l'acide euxanthinique, Genève 1892.

blaue Verbindungen. Dieselben sind gelatinös und in Wasser nicht löslich.

Diese so lange liegen gebliebene Untersuchung habe ich nun in Gemeinschaft mit Hrn. R. H. Aders wieder aufgenommen; ich theile jetzt die ersten Resultate mit, um uns die ziemlich zeitraubende Neubearbeitung dieses Gebietes für einige Zeit zu reserviren. Die sämtlichen Beobachtungen und Analysen, und zwar sowohl die älteren von Hrn. Heyer, wie die neueren von Hrn. Aders, sollen dann zusammengefasst werden.

In erster Linie haben wir nochmals festgestellt, dass in dem beim Füllen kalter wie heisser Lösungen von euxanthinsaurem Kalium mit Silbernitrit erhaltenen Silbersalz immer nur 10 Atome Sauerstoff vorhanden sind. Ferner haben neue Analysen die Richtigkeit obiger Formeln der Ester bestätigt.

Wir haben dann speciell die blauen, aus den Estern und freiem Jod entstehenden Verbindungen näher untersucht. Wie viele euxanthinsäure Salze, sind sie von gelatinöser Beschaffenheit; es ist daher das Auswaschen sehr schwierig, sodass wir auf diesem Wege sie nicht analysenrein erhielten. Wir haben daher durch eine Reihe quantitativer Versuche bestimmt, wie viel Jod die Ester einer Lösung von Jod in Jodkalium entziehen.

Um zum Maximum der Jodaufnahme zu gelangen, muss man die Ester in sehr fein vertheiltem Zustand anwenden und längere Zeit sehr heftig schütteln. Die Versuche wurden in zugeschmolzenen Röhren gemacht. Das Maximum des aufgenommenen Jods betrug fast zwei Atome für ein Molekül der Ester. Ob es sich hier um Verbindungen nach festen Verhältnissen, wie es mir am wahrscheinlichsten ist, oder um Lösungserscheinungen entsprechend F. W. Küster's Ansicht über Jodstärkemehl und Jodcholsäure handelt, soll später genauer besprochen werden.

Aus obigen Estern wurden durch Acetyliren farblose Acetyl-derivate erhalten, welche sich aber nicht von den Estern, sondern von dem Anhydrid,  $C_{19}H_{16}O_{10}$ , herleiten. Aus Euxanthinsäure entstehen direct gleichfalls acetylrte Derivate des Anhydrids. Da durch Analysen es sich nicht entscheiden lässt, wie viel Acetylgruppen eingetreten sind, so haben wir versucht, durch Verseifen und Bestimmen der Menge der gebildeten Essigsäure dies festzustellen, doch wurden bisher keine gut übereinstimmenden Resultate erhalten.

In alkalischer Lösung wird Euxanthinsäure durch Benzoylchlorid in Benzoylderivate verwandelt, welche sich gleichfalls vom Anhydrid herleiten. Die an Benzoyl reichste Verbindung entspricht

