

krystallinischer, gelber Niederschlag des platinchlorwasserstoffsäuren Salzes der Base; er enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 217°.

0.1455 g Sbst. hinterlassen beim Glühen 0.0310 g Pt.

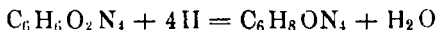
Ber. Pt 23.59. Gef. Pt 23.36.

**558. Julius Tafel und Arthur Weinschenk: Ueber
3-Methyl-desoxyxanthin und Desoxyheteroxanthin.**

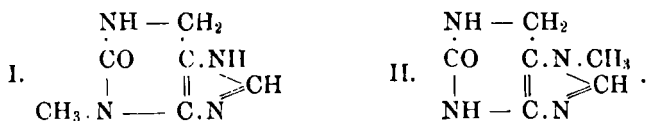
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 22. November.)

Wie das Caffeïn¹⁾ und Theobromin²⁾ sind auch das 3-Methyl-xanthin und das Heteroxanthin der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung zugänglich. Sie werden dabei nach der Gleichung

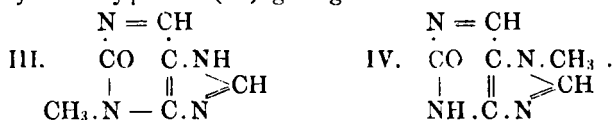


reducirt. Die Reductionsproducte stimmen in ihren allgemeinen Eigenschaften mit dem Desoxytheobromin soweit überein, dass für sie von vornherein die folgenden Formeln wahrscheinlich werden, welche der für das Desoxytheobromin erwiesenen analog gebildet sind:



Darnach erscheinen die beiden Reductionsproducte als Monomethyl-derivate des 2-Oxy-1.6-dihydropurins. Für die Beurtheilung der constitutiven Bedingungen saurer Eigenschaften von Purinkörpern ist die Beobachtung von Interesse, dass wohl das 3-Methyl-derivat (I) ausgesprochen saure Eigenschaften zeigt, nicht aber das 7-Methyl-derivat (II). Dagegen bilden beide Körper, wie alle bisher untersuchten Desoxyxanthine, beständige Salze mit Mineralsäuren.

Analog der Ueberführbarkeit von Desoxytheobromin in 3.7-Dimethyl-2-oxypurin stand zu erwarten, dass man von den neuen Desoxykörpern durch geeignete Oxydation einerseits zu dem bisher unbekanntem 3-Methyl-2-oxypurin (III), andererseits zu dem 7-Methyl-2-oxypurin (IV) gelangen könne.



¹⁾ Diese Berichte 32, 68.

²⁾ Diese Berichte 32, 3194.

Das Letztere hat Emil Fischer¹⁾ auf einem anderen, leicht gangbaren Wege, aus dem 7-Methyl-2-chlorpurin, dargestellt. Damit war die willkommene Möglichkeit geboten, die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen eingehend mit einander zu vergleichen und so dem schon von dem Einen von uns²⁾ durch Identificirung des Oxydationsproductes des Desoxytheobromins mit dem Methylierungsproduct des 7-Methyl-2-oxypurins gelieferten Beweis für die Constitution der Desoxyxanthine einen weiteren, mit grösserem Vergleichsmaterial durchgeführten anzureihen.

In der That gelingt die Eliminirung zweier Wasserstoffatome aus dem Molekül des Desoxyheteroxanthins leicht und glatt nach verschiedenen Methoden, und die Identität des Productes mit dem aus 7-Methyl-2-chlorpurin gewonnenen 7-Methyl-2-oxypurin ist zweifellos, sodass also die Richtigkeit der Formel II für das Desoxyheteroxanthin erwiesen ist.

Dagegen verläuft dieselbe Oxydation beim 3-Methyl-desoxyxanthin weniger gut, und nur unter ganz bestimmten Bedingungen ist es gelungen, das 3-Methyl-2-oxypurin zu isoliren.

3-Methyl-desoxyxanthin (3-Methyl-2-oxo-1,6-dihydropurin).

Das 3-Methylxanthin löst sich schon in der Kälte leicht in 50-proc. Schwefelsäure auf. Die Reduction einer solchen Lösung von der Concentration 100 g im Liter nahm im geschlossenen Apparat³⁾ unter Verwendung präparirter Bleikathoden bei 120 Amp. Stromconcentration, 10 qdm Kathodenfläche pro Liter, bei 1—7° etwa 1½ Stdn. in Anspruch, und es wurden anstatt der für die oben gegebene Gleichung pro 10 g Substanz berechneten 2693 ccm 2430 ccm Wasserstoff verbraucht.

Wir haben dann 10 g 3-Methylxanthin⁴⁾ in einem präparirten Bleibecker⁵⁾ unter den gleichen Stromverhältnissen unter Kühlung von Anode und Kathode mit fliessendem Eiswasser reducirt. Nach etwa 1½ Stdn. begann die Abscheidung einer rasch sich vermehrenden, farblosen Krystallmasse. Es wurde daher jetzt von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe umgerührt. Die Temperatur wurde zwischen 10° und 14° gehalten. Dann wurde von der Krystallmasse, welche aus fast reinem 3-Methyl-desoxyxanthinsulfat bestand, abgesaugt. Das

¹⁾ Diese Berichte **31**, 2554.

²⁾ Diese Berichte **32**, 3205.

³⁾ Vgl. diese Berichte **33**, 2216.

⁴⁾ Dieses Präparat, gleich wie das verwendete Heteroxanthin, ist uns von der Firma C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof zur Verfügung gestellt worden.

⁵⁾ Diese Berichte **33**, 2223.

Letztere wog nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen 5 g. Die Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt, welches vorher zum Ausspülen des Bechers und Durchsaugen der Thonzelle benutzt war. Dann wurde der grösste Theil der Schwefelsäure durch längeres Stehenlassen mit reinem Baryumcarbonat in der Kälte, der Rest durch vorsichtige Zugabe einer warmen Barythydratlösung zu der kalten Flüssigkeit entfernt. Das schwach gelblich gefärbte Filtrat vom schwefelsauren Baryt wurde im Vacuum aus dem Wasserbade auf etwa 30 ccm abdestillirt, wobei noch in der Wärme Krystallisation eintrat. Die nach einigem Stehen in der Kälte abfiltrirte bräunliche Krystallmasse wog 2.8 g. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation konnten nennenswerthe Mengen des Körpers nicht mehr gewonnen werden.

Das 3-Methyldeoxyxanthin krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit 1 Molekül Krystallwasser, welches langsam im Vacuum über Schwefelsäure, rasch bei 100° entweicht.

0.1700 g Sbst.: 0.0184 g Verlust.

$C_6H_8ON_4, H_2O$. Ber. H_2O 10.59. Gef. H_2O 10.82.

Analyse der wasserfreien Substanz:

0.1610 g Sbst.: 0.2794 g CO_2 . 0.0783 g H_2O . — 0.0719 g Sbst.: 22.95 ccm N (18.5°, 759 mm).

$C_6H_8ON_4$. Ber. C 47.36, H 5.26, N 36.84.

Gef. » 47.33, » 5.40, » 36.74.

Das wasserfreie 3-Methyldeoxyxanthin zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 210 — 220° unter Braunfärbung, bei 270° bläht sich die Masse auf. Der Körper löst sich in etwa 10 Theilen heissen Wassers. In kaltem Wasser ist er bedeutend schwerer löslich (bei 20° 1 Theil in etwa 135 Theilen), sodass er fast ohne Verlust umkrystallisirt werden kann. Er krystallisirt aus heissem Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser entweder in derben, vierseitigen Prismen mit schiefen Endflächen oder in feinen Nadeln. Erstere kommen vorzugsweise aus concentrirterer, Letztere aus verdünnterer Lösung heraus. In Alkohol ist die Substanz sehr schwer, in Chloroform nicht löslich. Eisessig löst den wasserfreien Körper schon in der Kälte auf. Nach kurzem Stehen scheidet sich jedoch aus der 10-procentigen Lösung ein krystallinischer Niederschlag, wohl das Acetat, aus.

Das 3-Methyldeoxyxanthin löst sich leicht sowohl in Mineralsäuren als, im Gegensatz zum Desoxyheteroxanthin, auch in verdünnten Alkalien. Dagegen wird es von Ammoniak nur schwer aufgenommen.

Die wässrige Lösung reagirt auf Lakmus vollkommen neutral, sie entfärbt Permanganatlösung sofort. Die einprocentige Lösung liefert mit Silbernitrat einen gallertartigen, farblosen Niederschlag,

der sich auf Zusatz von Salpetersäure sofort auflöst. Wenn die Lösung nicht allzu sehr verdünnt ist, scheiden sich aber daraus bald farblose mikroskopische Blättchen ab. Beim Erwärmen tritt wieder Lösung, gleichzeitig aber anscheinend Zersetzung ein, und beim Abkühlen krystallisirt dann nichts mehr aus. Ebenso wenig wurde eine Krystallisation erzielt, als der ursprüngliche gallertartige Niederschlag mit überschüssigem Silbernitrat gekocht und die entstehende braune Fällung durch Erwärmen mit Salpetersäure gelöst wurde. (Unterschied vom Desoxyheteroxanthin.) Quecksilberchlorid erzeugt einen amorphen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag. Derselbe löst sich bei Zusatz von Salzsäure schon in der Kälte vorübergehend auf. Bald aber scheiden sich aus dieser Lösung mikroskopische, schmale, meist sternförmig gruppirte Prismen ab. Kupfersulfat wird grün gefärbt. Beim Kochen wird die Farbe heller, und es bildet sich langsam ein gelbrother, undeutlich krystallinischer Niederschlag. Wismuthkaliumjodid: auch bei starker Verdünnung ziegelrother, nicht deutlich krystallinischer Niederschlag.

Von den Salzen des 3-Methyl-desoxyxanthins ist das in Wasser leicht lösliche, sauer reagirende Sulfat oben schon erwähnt. Es zeigte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol einen auf die Formel $(C_6H_8ON_4)_2, H_2SO_4$ wenigstens annähernd stimmenden Schwefelsäuregehalt.

0.2880 g (im Vacuum getrocknete) Stbst.: 0.1620 g $BaSO_4$.

$(C_6H_8ON_4)_2, H_2SO_4$. Ber. SO_4 23.88. Gef. SO_4 23.16.

Das 3-Methyl-desoxyxanthin-pikrat fällt ohne Krystallwasser in gelben Prismen mit schiefen Endflächen aus, wenn eine warme, wässrige Lösung der Base mit Pikrinsäurelösung versetzt wird.

0.0916 g Stbst.: 20.3 ccm N (17.5°, 759 mm).

$C_{12}H_{11}O_3N_7$. Ber. N 25.72. Gef. N 25.63.

Das Pikrat löst sich erst in ungefähr 100 Theilen kochenden Wassers auf und ist in kaltem Wasser noch viel schwerer löslich. Beim Erhitzen über 200° zersetzt es sich unter Dunkelfärbung.

Das Chloroplatinat fällt aus der salzsauren Lösung der Base in kleinen Würfeln mit abgestumpften Ecken nieder.

3-Methyl-2-oxypurin.

Die Oxydation mit Bleisuperoxyd in Eisessiglösung, welche beim Desoxytheobromin und Desoxyheteroxanthin recht glatt zu den 2-Oxypurinderivaten führt, hat uns hier nur amorphe Producte geliefert, dagegen führte die Oxydation mit Brom in Eisessig zum Ziel.

1 g reines, bei 100° getrocknetes 3-Methyl-desoxyxanthin wurde mit 20 ccm Eisessig übergossen. Das nach kurzem Stehen sich ab-

scheidende Acetat wurde durch gelindes Erwärmen und kräftiges Schütteln wieder gelöst, dann in Eis gekühlt, bis ein Theil des Eisessigs erstarrte, und 1.1 g trocknes Brom, in 10 ccm Eisessig gelöst, auf einmal zugegeben. Der Eisessig schmolz sofort. Die Temperatur stieg aber nur sehr wenig, während die anfangs gelbrothe Flüssigkeit reingelb wurde. Eine Probe dieser Lösung änderte schon nach 15 Minuten langem Stehen ihre Farbe auch beim Erwärmen nicht mehr. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wurde der Eisessig im Vacuum bei 60° abdestillirt. Es blieb eine fein krystallinische, stellenweise grünlich gefärbte Salzmasse zurück (1.3 g). Aus diesem Producte, welches ohne Zweifel in der Hauptsache das Hydrobromat des 3-Methyl-2-oxypurins enthält, direct die freie Base herzustellen, ist uns nicht gelungen, wohl aber glückte ihre Isolirung auf dem Umweg über das Sulfat. Zu diesem Zwecke wurde aus der rothgelb gefärbten Lösung des Bromirungsproductes durch Silbersulfat das Brom genau ausgefällt und das farblose Filtrat im Vacuum eingeeengt. Noch während des Einengens begann die Abscheidung eines schwer löslichen Sulfates, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein war, und zwar wurden aus 1 g Desoxyproduct 0.45 g Sulfat erhalten. Zur Zersetzung desselben wurde die wässrige Lösung mit reinem Barythydrat völlig von Schwefelsäure befreit und das farblose Filtrat in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Die rückständige krystallinische Masse wurde mit kaltem, absolutem Alkohol ausgezogen und nach dem Trocknen bei 100° direct analysirt.

0.1089 g Sbst.: 0.1837 g CO_2 , 0.0429 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{ON}_4$. Ber. C 48.00, H 4.00.

Gef. » 46.00, » 4.37.

Die Base ist schon in kaltem Wasser recht leicht löslich, löst sich dagegen in kaltem Alkohol nur spurenweise und auch in heissem schwer. Aus der heissen, alkoholischen Lösung krystallisiren ungemein feine, haarförmige Nadelchen. Unser Material hat zur Wiederholung der Analyse mit umkrystallisirter Substanz nicht hingereicht, jedoch ist die Natur des Körpers durch die Analyse des Rohproductes, sowie durch die des Sulfats und Pikrats genügend festgestellt.

3-Methyl-2-oxypurinsulfat. — Die Darstellung dieses Salzes ist oben beschrieben. Es krystallisirt aus Wasser ohne Krystallwasser.

0.2004 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 0.1170 g BaSO_4 .

$(\text{C}_6\text{H}_6\text{ON}_4)_2, \text{H}_2\text{SO}_4$. Ber. SO_4 24.12. Gef. SO_4 24.05.

Das Salz löst sich erst in 10—11 Theilen siedenden Wassers und krystallisirt beim raschen Abkühlen in mikroskopischen, wetzsteinförmigen Blättchen mit starker Doppelbrechung. Auslöschrichtungen parallel der Längs- und Quer-Axe. Bei langsamerem

Krystallisiren erhält man schmale Platten neben prismatischen Formen. In Alkohol ist das Salz unlöslich.

Pikrat. Dasselbe fällt aus einer wässrigen Lösung der Base oder ihrer mineralsauren Salze bei Zusatz von Pikrinsäurelösung sofort krystallinisch aus. Es enthält kein Krystallwasser.

0.1529 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 0.2115 g CO₂, 0.0351 g H₂O.
0.1114 g getrocknete Sbst.: 25.1 ccm N (17°, 750 mm).

C₁₉H₉O₈N₇. Ber. C 37.99, H 2.37, N 25.85.
Gef. » 37.77, » 2.53, » 25.79.

Das Salz löst sich in etwa 90 Theilen kochenden Wassers und krystallisirt beim Erkalten in charakteristischen, farrenkrautähnlichen Gebilden.

Die wässrige Lösung des Hydrobromats giebt mit Silbernitrat auch bei starker Verdünnung einen farblosen, flockigen, nicht deutlich krystallinischen Niederschlag, der sich beim Kochen bräunt, ohne in Lösung zu gehen, in verdünnter Salpetersäure aber leicht löslich ist.

Desoxyheteroxanthin (7-Methyl-2-oxy-1.6-dihydropurin).

Das Heteroxanthin löst sich in 50-procentiger Schwefelsäure nur beim Erwärmen in einer zur Reduction genügenden Menge, scheidet sich aber aus dieser Lösung beim Abkühlen nicht sofort wieder ab, sodass an ihr die Reduction gut vorgenommen werden kann. Die Letztere verläuft ganz besonders glatt bei niederer Temperatur und war im geschlossenen Apparat bei 9—11° unter den oben beim 3-Methylxanthin angegebenen Stromverhältnissen und Apparatdimensionen schon nach 2½ Stunden beendet, wobei allerdings nur 2290 ccm Wasserstoff verbraucht wurden, während sich für die in der Einleitung gegebene Gleichung 2693 ccm berechnen. Thatsächlich fand sich bei der Verarbeitung der Reductionsflüssigkeit stets etwas unverändertes Heteroxanthin vor, auch wenn die Reduction länger fortgesetzt wurde.

Letztere wurde mit 15 g Substanz in einem präparirten Bleibecker¹⁾ von 60 mm Weite unter Verwendung einer Thonzelle von 35 mm äusserem Durchmesser als Anodenraum mit 18 Ampère unter Kühlung des Bechers mit Kältemischung und der Anode mit fließendem Eiswasser 2½ Stunden durchgeführt. Eine Abscheidung von Sulfat fand dabei nicht statt. Die Verarbeitung der Reductionsflüssigkeit geschah genau wie beim 3-Methylxanthin beschrieben. Schon während des Abdestillirens der schwefelsäurefreien Lösung schied sich in reichlicher Menge schwach braun gefärbtes Desoxyheteroxanthin ab. Im Ganzen wurden 66 pCt. der theoretisch möglichen Menge krystallisirtes Product gewonnen. Zur Reinigung wurde die Substanz in einem

¹⁾ Vergl. diese Berichte 33, 222?

Aequivalent kalter Normalsalzsäure gelöst, wobei beigemengtes Heteroxanthin zurückbleibt und abfiltrirt wird. Bei Neutralisation der salzsauren Lösung mit Ammoniak erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Zur Analyse wurde diese Fällung noch aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Sie enthält kein Krystallwasser.

0.1517 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 0.2630 g CO₂, 0.0738 g H₂O. —
0.1053 g getrocknete Sbst.: 33.8 ccm N (19°, 754 mm).

C₆H₈ON₄. Ber. C 47.36, H 5.26, N 36.84.

Gef. » 47.21, » 5.40, » 36.59.

Das Desoxyheteroxanthin zersetzt sich, ohne zu schmelzen, unter allmählicher Braunfärbung bei 260–264°. Es löst sich in etwa 11 Theilen kochenden Wassers und krystallisirt daraus beim Erkalten in farblosen, wohlausgebildeten Prismen oder auch mehr tafelförmigen Krystallen fast vollkommen aus. Bei 18° braucht 1 Theil 257 Theile Wasser zur Lösung. Aethyl- und Methyl-Alkohol nehmen geringe Mengen der Base auf, dagegen ist dieselbe in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin unlöslich.

In verdünnten Alkalien, z. B. warmer 10-procentiger Natronlauge¹⁾, löst sich die Substanz nicht leichter auf als in Wasser; dagegen wird sie von verdünnten Mineralsäuren leicht gelöst und durch Alkalien oder Ammoniak wieder gefällt.

Die wässrige Lösung des Desoxyheteroxanthins reagirt auf Lakmus ganz schwach alkalisch, auf Curcuma neutral.

Silbernitrat fällt aus der Lösung der Base einen farblosen Niederschlag in kleinen Nadelchen, leicht löslich in Salpetersäure. Wird derselbe mit überschüssigem Silbernitrat gekocht und die gebildete braune Abscheidung durch Zugabe von Salpetersäure in Lösung gebracht, so bilden sich in der farblosen Flüssigkeit rasch reichliche Mengen dünner Prismen, welche den gleichen Habitus zeigen wie die aus 7-Methyl-2-oxypurin mit Silbernitrat und Salpetersäure gewonnenen Krystalle. Löst man umgekehrt den weissen Niederschlag in verdünnter Salpetersäure auf und kocht, so scheidet sich nichts ab. Es scheint also das Dexoxyderivat wohl durch Silbernitrat, nicht aber durch Salpetersäure in das 7-Methyl-2-oxypurin übergeführt zu werden.

Quecksilberchlorid erzeugt sofort einen weissen, flockigen Niederschlag, der rasch krystallinisch wird und unter dem Mikroskop als ein Haufwerk feiner Nadelchen erscheint. Derselbe ist auch in heissem Wasser schwer löslich, in Salzsäure leicht löslich.

¹⁾ Aus der heiss gesättigten Lösung in 10-procentiger Natronlauge krystallisirt beim Erkalten die Substanz unverändert wieder aus.

Wismuthkaliumjodid giebt einen flockigen, rothbraunen Niederschlag, der sich beim Erwärmen schwer auflöst. Er entsteht auch noch in sehr verdünnter Lösung.

Salze des Desoxyheteroxanthins.

Das Hydrochlorat wurde durch Lösen des Desoxykörpers in einem Aequivalent starker Salzsäure und Fällen mit Alkohol in kleinen, schief abgeschnittenen Prismen ohne Krystallwasser erhalten, deren Chlorgehalt aber stets um fast 1 pCt. niedriger gefunden wurde, als er der Formel $C_6H_8ON_4, HCl$ entspricht. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

Das Sulfat, in analoger Weise dargestellt, bildet kleine, krystallwasserfreie Nadelchen und ist ebenfalls in Wasser leicht löslich.

0.2030 g (bei 100^0 getrocknete) Sbst.: 0.1155 g $BaSO_4$.

$(C_6H_8ON_4)_2, H_2SO_4$. Ber. SO_4 23.88. Gef. SO_4 23.83.

Desoxyheteroxanthinpicrat. Dasselbe fällt aus der kalt gesättigten wässrigen Lösung der Base durch überschüssige Pikrinsäure nach kurzer Zeit in gelben, wasserfreien Nadelchen aus und wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.1128 g (bei 100^0 getrocknete) Sbst.: 25.15 ccm N (18.5^0 , 757 mm).

$C_{12}H_{11}O_8N_7$. Ber. N 25.72. Gef. N 25.59.

Das Salz löst sich in etwa 95 Theilen kochenden Wassers und krystallisirt daraus beim Erkalten fast vollständig in langen Nadeln, welche sich unter dem Mikroskop als Prismen mit scharf ausgebildeten Flächen erweisen.

7-Methyl-2-oxypurin.

Oxydation mit Bleisuperoxyd. — 1.2 g Desoxyheteroxanthin wurden in 24 ccm Eisessig gelöst und bei 50^0 allmählich 2 g Bleisuperoxyd unter Schütteln zugesetzt. Letzteres löste sich bis auf einen geringen Rest glatt auf, wobei die Lösung sich stark gelb färbte. Sie wurde filtrirt und der Eisessig im Vacuum abdestillirt. Der zur Trockne verdampfte Rückstand wurde von kaltem Wasser schwer, von heissem leichter zu einer trüben rothen Lösung aufgenommen. Beim Erkalten schieden sich bald 0.8 g roth gefärbte, bleifreie Krystalle ab. Aus der Mutterlauge wurden nach Entfernung des Bleies mittels Schwefelwasserstoffs weitere 0.1 g eines roth gefärbten, krystallinischen Productes erhalten. Dieses Rohproduct wurde unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirt und so 0.5 g reines und farbloses 7-Methyl-2-oxypurin erhalten, welches bei 100^0 noch 1 Molekül Krystallwasser zurückhält und dasselbe bei 130^0 verliert.

0.4434 g Sbst.: 0.0485 g Verlust.

$C_7H_8ON_4, H_2O$. Ber. H_2O 10.71. Gef. H_2O 10.93.

0.1172 g wasserfreie Sbst.: 0.2068 g CO_2 , 0.0467 g H_2O .

$C_6H_8ON_4$. Ber. C 48.00, H 4.00.

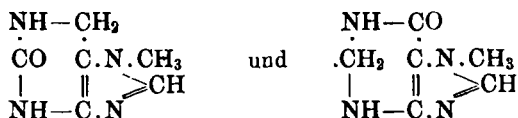
Gef. » 48.12, » 4.42.

Oxydation mit Brom. — Wird Desoxyheteroxanthin in 10-procentiger Eisessiglösung mit 1.1 Theilen Brom, ebenfalls in 10-procentiger Eisessiglösung, versetzt, so verschwindet die Farbe des Broms rasch; anfangs bleibt die Flüssigkeit klar, später trübt sie sich und scheidet einen harzigen, rothgelben Niederschlag in reichlicher Menge ab, welcher beim Erwärmen dünnflüssig und hellgelb wird. Durch Zusatz des doppelten Volumens Aether wurden noch weitere Mengen desselben ausgefällt, nach einigem Stehen die fast farblose ätherische Lösung abgegossen, der Niederschlag noch mehrmals mit Aether verrieben und in wenig warmem Wasser gelöst. Aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von essigsauerm Natrium oder beim Neutralisiren mit Alkali sofort ein krystallinisches, aber ziemlich gefärbtes Product aus, welches erst durch nochmaliges Lösen in Alkali und Fällen mit Säuren und schliesslich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden muss. Es zeigt sich dann in jeder Beziehung mit dem durch Oxydation mit Bleisuperoxyd erhaltenen Körper identisch.

Vergleichung des 7-Methyl-2-oxypurins aus Desoxyheteroxanthin und aus 7-Methyl-2-chlorpurin. — Das 7-Methyl-2-oxypurin wurde genau nach der von Emil Fischer angegebenen Methode aus 7-Methyl-2.6-dichlorpurin¹⁾ gewonnen und in das 7-Methyl-2-oxypurin übergeführt. Letzteres wurde durch Fällen der alkalischen Lösung mit Essigsäure und schliesslich durch Umkrystallisiren gereinigt.

Wir haben an beiden Präparaten die Löslichkeit in kochendem Wasser annähernd bestimmt und fanden für die wasserfreien Substanzen übereinstimmend 1:11.5 (Fischer: 10–15 Theile).

Beide Präparate zeigten weiter genau übereinstimmendes Verhalten gegen Goldchlorid, Silbernitrat und Salpetersäure, sowie gegen Barytlösung, sodass an ihrer Identität kein Zweifel bestehen kann. Hiermit ist für das Desoxyheteroxanthin zwischen den beiden möglichen Formeln:



zu Gunsten der ersteren entschieden, denn nur nach ihr ist die Entstehung eines 2-Oxypurins bei der Aboxydation zweier Wasserstoffatome erklärlich. Das Resultat steht also mit dem beim Desoxytheobromin gefundenen im Einklang.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2554.