

41. Wilhelm Traube und Walther Nithack: Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Orthodiamine der Pyrimidinreihe.

[Aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Januar 1906.)

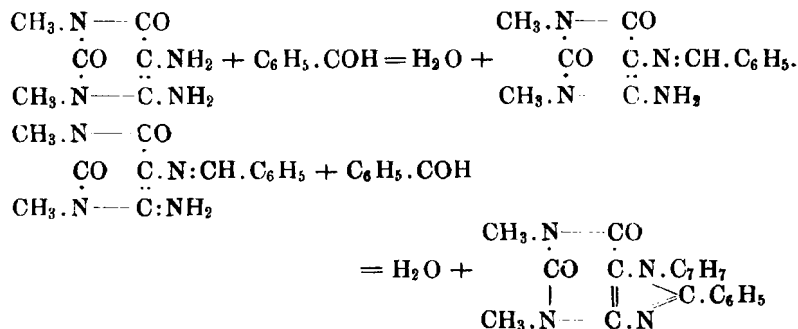
Der Eine von uns hat vor einigen Jahren das Xanthin und viele diesem verwandte Verbindungen durch Einwirkung organischer Säuren auf gewisse *o*-Diamino-pyrimidine dargestellt¹⁾.

Neuerdings haben wir gefunden, dass man zu Xanthinbasen auch gelangen kann durch Einwirkung von Aldehyden auf dieselben Diamine des Pyrimidins in analoger Weise, wie man in der Reihe des Benzols die — den Purinkörpern in gewisser Beziehung vergleichbaren — sogenannten Anhydrobasen ebenfalls aus den Orthodiaminen entweder durch Einwirkung von Säuren oder von Aldehyden gewinnt.

Wir haben unsere Versuche hauptsächlich mit dem 3-Methyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidin, dem 1,3-Dimethyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidin und dem 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin angestellt²⁾.

Giebt man zu der wässrigen Lösung z. B. der zweiten Base einen Aldehyd wie Benzaldehyd, so erfolgt sogleich Abscheidung eines Condensationsproductes, entstanden aus je einem Molekül der Componenten unter Austritt eines Moleküls Wasser. Durch die leichte Spaltbarkeit bei der Einwirkung von Säuren wieder in Aldehyd und Diamin ist der Körper als eine Benzylidenverbindung der Base charakterisirt.

Man kann nun diese Verbindung durch trocknes Erhitzen mit einem zweiten Mol.-Gew. Benzaldehyd in eine durch Säure nicht mehr spaltbare Verbindung überführen, die als ein im Glyoxalinring zweifach substituirtes Purin, als 1,3-Dimethyl-7-benzyl-8-phenylxanthin, aufgefasst werden muss:

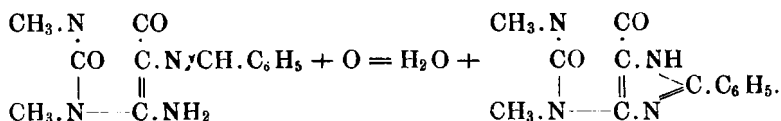


¹⁾ Diese Berichte 33, 1371 und 3035 [1900]. Ann. d. Chem. 331, 64. Vergl. auch Gabriel und Colman, diese Berichte 34, 1234 [1901].

²⁾ Vergl. W. Nithack, Inauguraldissertation, Berlin, Januar 1905.

Auch einfach im Glyoxalinkern substituirte Purine lassen sich aus den Alkylidenverbindungen der *o*-Diaminopyrimidine darstellen, nämlich durch Behandeln der Letzteren mit Oxydationsmitteln, wie z. B. Eisenchlorid.

So entsteht aus der obigen Benzylidenverbindung, indem zwei Wasserstoffatome durch Oxydation eliminirt wurden, das 8-Phenyltheophyllin:



Es ist zur Gewinnung der Purine nicht nothwendig, die Alkylidenverbindungen erst in Substanz darzustellen; man kann vielmehr entweder das Diamin in Eisessiglösung direct mit der für ein Molekül berechneten Menge eines Aldehyds bei Gegenwart von Eisenchlorid behandeln oder aber mit der doppelten Menge des Aldehyds zusammen schmelzen. Es entstehen so je nachdem einfach oder zweifach im Glyoxalinring substituirte Purine.

Wir haben nach diesen Methoden eine ganze Reihe zum Theil neuer Purinkörper dargestellt.

Benzyliden-4.5-diamino-3-methyl-2.6-dioxy-pyrimidin,
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$.

Zur Ueberführung in die Benzylidenverbindung löst man einige Gramm des 3-Methyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidins¹⁾ in kochendem Wasser, dem man, um eine schnellere Lösung der Base zu erzielen, etwas Essigsäure zufügt. Zu der heissen Lösung giebt man alsdann die für ein Molekül berechnete Menge Benzaldehyd und einige Tropfen Alkohol. Beim Umrühren beginnt das Condensationsproduct in dichten Flocken sich abzuschneiden, die bei der weiteren Abkühlung der Flüssigkeit einen dicken, aus feinen Nadelchen bestehenden Krystallbrei bilden. Nach dem Erkalten saugt man ab und trocknet den Rückstand durch Aufpressen auf Thon. In Wasser und in Alkohol ist der Körper in der Kälte fast unlöslich, in heissem Alkohol löst er sich leichter und kann durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel gereinigt werden. Er bildet dann feine Nadeln, die beim Erhitzen gegen 274° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute entspricht der Theorie. Beim Kochen mit Wasser beginnt eine theilweise Zersetzung der Substanz einzutreten, beim Erhitzen mit Mineralsäuren wird sie vollständig in ihre Componenten gespalten. Ammoniakalische Silber-

¹⁾ Diese Berichte 33, 3047 [1900].

lösung wird beim Erwärmen energisch reducirt. Eine Probe der Substanz, auf dem Uhrglase mit ein paar Tropfen Salpetersäure eingedampft, hinterlässt einen purpurrothen Rückstand.

0.1372 g Sbst.: 0.2957 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.1222 g Sbst.: 24.6 ccm N (18.5°, 763 mm).

C₁₂H₁₂N₄O₂. Ber. C 58.98, H 4.95, N 23.00.
Gef. » 58.79, » 5.08, » 23.25.

Oxybenzyliden - 4.5 - diamino - 3 - methyl - 2.6 - dioxy - pyrimidin,
C₁₂H₁₂N₄O₃.

Man erhält diesen Körper, wenn man in derselben Weise, wie eben bei der Darstellung der Benzylidenverbindung angegeben wurde, die essigsäure Lösung der Base mit Salicylaldehyd behandelt. Er bildet lange, gelb gefärbte Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein zu erhalten sind. Die Ausbeute ist fast quantitativ; aus 1 g Base erhält man 1.5 g der neuen Verbindung. In seinem Verhalten entspricht der Körper ganz der Benzylidenverbindung.

0.1270 g Sbst.: 23.1 ccm N (14°, 762 mm).

C₁₂H₁₂N₄O₃. Ber. N 21.58. Gef. N 21.46.

3 - Methyl - 7 - benzyl - 8 - phenyl - xanthin, C₁₉H₁₆N₄O₂.

Zur Ueberführung in das 3-Methyl-7-benzyl-8-phenylxanthin versetzt man die Benzylidenverbindung des obigen Diamins in einem Reagensglase mit der berechneten Menge Benzaldehyd und erhitzt das Gemisch mehrere Stunden lang im Paraffinbad auf 180°. Es schmilzt dabei zu einer rothbraunen Flüssigkeit, während unter Aufkochen Wasserdampf entweicht. Sobald keine Blasen mehr aufsteigen, ist die Reaction beendet, und man lässt erkalten. Die zu einer dunkelrothbraunen Masse erstarrte Schmelze geht beim Digeriren mit Alkohol auf dem Wasserbade in Lösung; beim Erkalten scheidet sich das neue Xanthinderivat krystallinisch ab. Der durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Körper ist gelblich gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren bleibt er unverändert; Aldehyd wird nicht mehr abgespalten. In Alkalien ist er mit gelber Farbe löslich und kann aus der Lösung durch Ansäuern wieder gefällt werden.

0.1380 g Sbst.: 19.8 ccm N (20°, 752 mm).

C₁₉H₁₆N₄O₂. Ber. N 16.90. Gef. N 16.54.

3 - Methyl - xanthin, C₆H₆N₄O₂.

5 g des Methyldiamindioxy-pyrimidins wurden mit nicht zu viel Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt, bis der grösste Theil des Diamins in Lösung gegangen war. Alsdann wurden 3 g einer 35-procentigen, wässrigen Formaldehydlösung hinzugefügt, worauf nach

kurzer Zeit der Rest der Base sich ebenfalls auflöste. In die Lösung wurden nun 10 g wasserfreies, sublimirtes Eisenchlorid eingetragen, und nachdem alles gelöst war, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade stark eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit Ammoniak versetzt, um noch vorhandene Säure abzustumpfen, worauf sich beim Erkalten ein reichlicher Niederschlag ausschied, der nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen eine hellgraue Farbe zeigte. Die Ausbeute an diesem Rohproduct betrug 3.5 g. Dasselbe wurde nunmehr mit verdünntem Ammoniak behandelt, das Ungelöste abfiltrirt und das Filtrat mit 25-procentiger Essigsäure versetzt, wodurch ein dichter Niederschlag ausfiel, dessen Fällung nach 12 Stunden vollständig war. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wurde er durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle in feinen Nadeln erhalten, die noch eine schwach gelbe Färbung besaßen; nach nochmaligem Umkrystallisiren war das Methylxanthin farblos.

Schneller wurde die Verbindung auf folgende Weise rein gewonnen. Das aus der eingeengten essigsäuren Lösung abgeschiedene Rohproduct wurde unter Zusatz von Thierkohle mit verdünnter Salzsäure gekocht. Das Filtrat, das noch eisenhaltig war, wurde mit Ammoniak übersättigt und zum Sieden erhitzt, wodurch alles Eisen gefällt wurde. Aus der vom Eisenhydroxyd abfiltrirten Lösung wurde darauf durch verdünnte Essigsäure das Methylxanthin in farblosen, feinen Nadeln ausgeschieden.

0.1009 g Sbst.: 0.1594 g CO₂, 0.0345 g H₂O. — 0.1260 g Sbst.: 36.6 ccm N (20°, 758 mm).

C₆H₆N₄O₂. Ber. C 43.32, H 3.64, N 33.79.
Gef. » 43.08, » 3.82, » 33.75.

Die Substanz war in Alkohol und in Wasser in der Kälte sehr schwer löslich, leichter löste sie sich in heissem Wasser, aus dem sie sich beim Erkalten wieder krystallinisch ausschied. Von verdünnten Säuren wie von Alkalien wurde sie leicht aufgenommen. Aus der ammoniakalischen Lösung konnte sie durch Ansäuern der Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure krystallinisch ausgefällt werden. Eine kleine Menge der Substanz, mit Chlorwasser eingedampft, gab beim Betupfen mit Ammoniak charakteristische Purpurfärbung. Eine andere Probe des Körpers hinterliess nach dem Eindampfen mit Salpetersäure einen schwach gelblich gefärbten Rückstand.

Besonders charakteristisch war das Verhalten der Verbindung gegen Silbernitratlösung. Wurde die ammoniakalische Lösung des Methylxanthins mit Silbernitrat versetzt, so bildete sich ein gallertartiger Niederschlag, der sich als auch in der Hitze beständig erwies.

Versetzte man die Lösung der Substanz in verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat und erwärmte sie, so schied sich nach dem Erkalten das entstandene Silbersalz krystallinisch in feinen Nadeln ab. Löste man diese durch Erwärmen in der Mutterlauge wieder und liess dann erkalten, so krystallisirte nunmehr das Salz in Prismen aus. Derselbe Uebergang aus der einen Krystallform in die andere fand auch statt, wenn man die ausgeschiedenen Nadeln 24 Stunden mit der Mutterlauge in Berührung liess.

Beim Erhitzen der Substanz bis auf 300° färbte sie sich dunkler, ohne zu schmelzen.

Alle diese Eigenschaften theilte die Verbindung mit dem von E. Fischer ¹⁾ und von W. Traube ²⁾ dargestellten 3-Methylxanthin. Zur völligen Identificirung wurde das Letztere nach dem von W. Traube angegebenen Verfahren dargestellt, um so einen directen Vergleich mit dem aus Formaldehyd gewonnenen Product zu ermöglichen.

Die nach beiden Verfahren hergestellten Substanzen, sowie ihre Silbersalze erwiesen sich hierbei als identisch, sodass die Natur des mit Hülfe des Formaldehyds dargestellten Xanthinderivates festgestellt ist.

3-Methyl-8-oxyphenyl-xanthin, $C_{12}H_{10}N_4O_3$.

Zur Darstellung eines in der Stellung 8 durch die Oxyphenylgruppe substituirtten 8-Methylxanthins wurde 1 g Diamin durch Erwärmen in Eisessig gelöst und dann 1 g Salicylaldehyd und 1.3 g wasserfreies Eisenchlorid hinzugefügt. Um die neue Verbindung aus dem Reactionsgemisch abzuscheiden, wurde die Essigsäure mit Ammoniak abgestumpft und die Lösung mit Wasser verdünnt. Nach 24 Stunden hatte sich der Körper in feinen Nadelchen abgeschieden, die in heissem Alkohol leicht löslich waren. Die durch Umkrystallisiren gereinigte Substanz bildete schliesslich völlig farblose Nadeln. Durch Kochen mit Säuren wurde Salicylaldehyd nicht mehr abgespalten; ammoniakalische Silberlösung wurde auch beim Kochen nicht reducirt. Eine mit Salpetersäure eingedampfte Probe hinterliess einen gelblichen Rückstand.

0.1372 g Subst.: 0.2794 g CO_2 , 0.0502 g H_2O . — 0.1148 g Subst.: 21.3 ccm N (16° , 761 mm).

$C_{12}H_{10}N_4O_3$. Ber. C 55.76, H 3.90, N 21.75.
Gef. » 55.54, » 4.09, » 21.67.

3-Methyl-8-isobutyl-xanthin, $C_{11}H_{14}N_4O_2$.

3 g Methyldiaminodioxypyrimidin wurden auf dem Wasserbade mit Eisessig erwärmt, dann 1.5 g Valeraldehyd und, nachdem voll-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1986 [1898]. ²⁾ Diese Berichte 33, 3048 [1900].

ständige Lösung eingetreten war, noch 6 g wasserfreies Eisenchlorid hinzugegeben. Die braungelbe Flüssigkeit blieb kurze Zeit in der Wärme stehen; alsdann wurde der Eisessig weggedampft, bis nur noch ein brauner, dickflüssiger Rückstand verblieb. Dieser wurde mit Wasser aufgenommen; aus der anfangs klaren Lösung schieden sich beim Umrühren bald feine, schwach bräunlich gefärbte Nadeln ab, deren Menge 2.5 g betrug. Dieses Product wurde mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle aufgekocht und aus der filtrirten Lösung das neue Purinderivat, das 3-Methyl-8-isobutylxanthin, durch Ammoniak gefällt. Nach dem folgenden Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser wurde die Verbindung in feinen, farblosen Nadeln erhalten. Ammoniakalische Silberlösung wurde durch die Substanz nicht reducirt; eine mit Salpetersäure auf dem Uhrglas eingedampfte Probe hinterliess einen gelblichweissen Rückstand. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde kein Valeraldehyd abgeschieden.

0.1271 g Sbst.: 27.0 ccm N (16°, 760 mm).

$C_{10}H_{14}N_4O_2$. Ber. N 25.2. Gef. N 25.00.

Benzyliden-4.5-diamino-1.3-dimethyl-2.6-dioxy-pyrimidin,
 $C_{13}H_{14}N_4O_2$.

Das 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidin¹⁾ wird in ähnlicher Weise wie das analoge einfach methyilirte Diamin in eine Benzalverbindung übergeführt, indem man die Base in siedendem Alkohol löst, dazu Benzaldehyd in geringem Ueberschuss fügt und die Lösung, nachdem sie noch einige Zeit erwärmt worden ist, erkalten lässt. Während des Abkühlens beginnt das Condensationsproduct allmählich auszukrystallisiren. Man reinigt es durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und erhält so orangegelbe Nadeln, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen. Durch Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein; ebenso scheiden Mineralsäuren beim Erwärmen den Benzaldehyd wieder ab. Ammoniakalische Silberlösung wird durch die Substanz kräftig reducirt.

0.1626 g Sbst.: 0.3592 g CO_2 , 0.0817 g H_2O . — 0.1290 g Sbst.: 24.8 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{13}H_{14}N_4O_2$. Ber. C 60.40, H 5.46, N 21.75.

Gef. » 60.25, » 5.62, » 21.99.

1.3-Dimethyl-7-benzyl-8-phenyl-xanthin
 (7-Benzyl-8-phenyl-theophyllin), $C_{23}H_{18}N_4O_2$.

Die Verbindung wird erhalten beim Zusammenschmelzen von äquivalenten Mengen der eben beschriebenen Benzylidenverbindung mit

¹⁾ Diese Berichte 33, 3053 [1900].

Benzaldehyd oder wenn man ein Molekül des Diamins direct mit zwei Molekülen Benzaldehyd längere Zeit auf 180° erhitzt. In diesem Fall beginnt die Reaction schon in der Kälte und wird beim Erwärmen ziemlich heftig. Im übrigen ist das Verfahren dasselbe wie bei der Darstellung der entsprechenden Verbindung aus dem Monomethyl-diaminopyrimidin.

Der durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigte Körper besitzt hellgelbe Farbe und schmilzt bei 221° unter gleichzeitiger Zersetzung. Beim Kochen mit Mineralsäuren bleibt die Verbindung unverändert.

0.1105 g Sbst.: 0.2801 g CO₂, 0.0515 g H₂O. — 0.1388 g Sbst.: 19.0 ccm N (17°, 765 mm).

C₂₀H₁₈N₄O₂. Ber. C 69.30, H 5.24, N 16.22.
Gef. » 69.13, » 5.21, » 16.22.

1.3-Dimethyl-8-phenyl-xanthin
(8-Phenyl-theophyllin), C₁₃H₁₂N₄O₂.

Zur Darstellung des 8-Phenyltheophyllins wurde die Benzylidenverbindung des Dimethyldiaminodioxypyrimidins in siedendem Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung der berechneten Menge wasserfreien Eisenchlorids in Alkohol gefügt. Die anfangs dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit wird beim Kochen gelb, dann farblos, während sich ein schwach gefärbter, krystallinischer Niederschlag abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man ihn in farblosen, rhombischen Täfelchen. Die Substanz ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Beim Erwärmen mit Alkalien geht sie in Lösung, beim Ansäuern wird sie unverändert wieder abgeschieden. Ammoniakalische Silberlösung wird auch beim Erwärmen von der Substanz nicht verändert. Ebenso wenig spalten Säuren beim Kochen Aldehyd aus der Verbindung ab. Eine mit Salpetersäure eingedampfte Probe der Substanz hinterlässt einen gelblichweissen Rückstand. Beim Erhitzen des Körpers im Schmelzröhrchen bis gegen 300° blieb er unverändert.

0.1250 g Sbst.: 0.2782 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1312 g Sbst.: 24.3 ccm N (18°, 767 mm).

C₁₃H₁₂N₄O₂. Ber. C 60.88, H 4.72, N 21.91.
Gef. » 60.70, » 4.85, » 21.92.

1.3-Dimethyl-7-oxybenzyl-8-oxyphenyl-xanthin
(7-Oxybenzyl-8-oxyphenyl-theophyllin), C₂₀H₁₈N₄O₄.

Durch Einwirkung von Salicylaldehyd (1 Mol) auf Dimethyldiaminodioxypyrimidin (1 Mol.) in alkoholischer Lösung erhält man die bei 242° sich zersetzende, in gelben Nadeln krystallisierende Oxybenzalverbindung der Base, die leicht wieder in ihre Componenten

gespalten wird. Erhitzt man dagegen das Diamin mit der für zwei Molekulargewichte berechneten Menge Salicylaldehyd trocken auf 180°, so entsteht ein Derivat des Purins, das kurz als 7-Oxybenzyl-8-oxyphenyltheophyllin bezeichnet werden kann. Der nach dem Erhitzen verbleibende Rückstand wird mit verdünnter Natronlauge behandelt und aus dem Filtrat vom ungelöst Bleibenden das neue Purinderivat durch Säuren ausgeschieden. Es resultirt zunächst eine amorphe Masse, die nach dem Trocknen auf Thon aus wenig Eisessig umkrystallisirt werden kann. Man erhält schliesslich den Körper in Gestalt eines gelben, krystallinischen Pulvers. In Alkalien löst er sich mit gelber Farbe schon in der Kälte; durch Säuren wird er aus dieser Lösung wieder abgeschieden.

0.1535 g Sbst.: 0.3569 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.0773 g Sbst.: 9.8 ccm N (22°, 758 mm).

C₂₀H₁₈N₄O₄. Ber. C 63.44, H 4.79, N 14.84.
Gef. » 63.41, » 4.97, » 14.63.

1.3-Dimethyl-8-isobutyl-xanthin (8-Isobutyl-theophyllin), C₁₁H₁₆N₄O₂.

Bei der Darstellung eines im Glyoxalring durch Isobutyl substituirten Purins aus dem 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidin wurde das erste Einwirkungsproduct des Valeraldehyds auf das Diamin nicht isolirt, sondern es wurden Condensation und Oxydation in derselben Lösung vorgenommen.

2 g Dimethyldiamindioxypyrimidin wurden in Alkohol gelöst, 1 g Valeraldehyd zugefügt und das Gemisch mit einer Lösung von 2.8 g wasserfreien Eisenchlorids in Alkohol versetzt, wobei es sich unter Erwärmung tief braun färbte. Die Lösung, die auch nach längerem Stehen klar blieb, wurde nun mit Wasser verdünnt und dadurch ein bräunlicher Niederschlag zur Abscheidung gebracht. Nach dem Absaugen wurde derselbe mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden des Valeraldehydgeruchs gekocht, das Ungelöste abfiltrirt und aus der Lösung das neue Theophyllinderivat mit Ammoniak krystallinisch gefällt. Die Verbindung ist in Alkohol sehr leicht löslich; in Eisessig und in heissem Wasser löst sie sich ebenfalls leicht. Aus der heissen wässrigen Lösung krystallisirt sie beim Erkalten in farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 227° liegt. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren ist die Verbindung beständig. Ammoniakalische Silberlösung wird von der Sustanz nicht reducirt. Eine Probe des Körpers, mit Salpetersäure eingedampft, hinterlässt einen gelblichen Rückstand.

0.1326 g Sbst.: 0.2704 g CO₂, 0.0803 g H₂O. — 0.1098 g Sbst.: 22.2 ccm N (16°, 764 mm).

C₁₁H₁₆N₄O₂. Ber. C 55.86, H 6.82, N 23.77.
Gef. » 52.62, » 6.77, » 23.70.

7-Benzyl-8-phenyl-guanin, C₁₈H₁₅N₅O.

Fügt man zu einer heissen, wässrigen Lösung des 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidins¹⁾ die berechnete Menge Benzaldehyd, so scheidet sich alsbald die Benzylidenverbindung der Base in gelben Nadeln ab, die bei 276° unter Zersetzung schmelzen und welche von Säuren leicht unter Abspaltung des Aldehyds zerlegt werden.

0.0904 g Sbst.: 23.7 ccm N (21°, 758 mm).

C₁₁H₁₁N₅O. Ber. N 30.63. Gef. N 30.36.

Erhitzt man diese Benzylverbindung weiter mit einem Molekulargewicht oder auch das obige Triamin direct mit zwei Molekulargewichten Benzaldehyd längere Zeit auf 180°, so entsteht ein Derivat des Guanins, das 7-Benzyl-8-phenyl-guanin.

Dasselbe hinterbleibt nach dem Erhitzen zunächst als dunkelbraune Masse, die sich leicht in heissem Alkohol löst. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man den neuen Körper in hellgelben Nadeln, die beim Kochen mit verdünnten Säuren sich nicht verändern.

0.1296 g Sbst.: 24.5 ccm N (18°, 770 mm).

C₁₈H₁₅N₅O. Ber. N 22.12. Gef. N 22.14.

42. E Vongerichten und Fr. Müller: Zur Kenntniss der Apiose.

[Mittheilung aus dem technisch-chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 8. Januar 1906.)

Vor einiger Zeit wurde von dem Einen von uns darauf hingewiesen, dass in dem Apiin²⁾, dem Glykoside des Petersiliensamens, ein Disaccharid enthalten ist, eine Combination von *d*-Glucose mit einer Pentose. Apiose genannt, die sich dadurch von den bekannten Pentosen unterscheidet, dass sie eine verzweigte Kohlenstoffkette besitzt. Im Stengel und in den Blättern der Pflanze ist neben Apiin in grösserer Menge ein anderes Glykosid enthalten, das ein Homologes

¹⁾ Diese Berichte 33, 1377 [1900].

²⁾ Vongerichten, Ann. d. Chem. 318, 124; 321, 74. Diese Berichte 33, 2004 [1900].