

429. Hyp. Trephtlieff: Zur Frage über die Struktur der Methronsäure.

[Mitteil. aus dem Laborat. des Hrn. Prof. Dr. J. Ossipoff zu Charkow.]

(Eingegangen am 9. Juni 1908.)

In meiner früheren Abhandlung¹⁾ wandte ich meine Aufmerksamkeit auf die Natur der Nebenprodukte, die bei der Fittigschen Reaktion²⁾ auftreten, um die Komplexe, welche sich bei der Einwirkung von bernsteinsäurem Natrium auf Acetessigester bilden, aufzuklären. Bei der Fortsetzung dieser Untersuchung bin ich nunmehr zur Bestimmung der hochsiedenden Fraktion übergegangen. An Nebenprodukten wurden 600 g gesammelt; aus dieser Menge wurden 8 g einer hochsiedenden Fraktion (275—310°) gewonnen. Bei wiederholter Destillation siedete die Hauptportion, welche aus 4 g einer schweren, gelblichen Flüssigkeit bestand, bei 300—305° ohne Zersetzung. Bei der Verseifung mit überschüssigem Bariumhydroxyd und nachfolgendem Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure fallen Krystalle aus, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigsäure weiß erhalten wurden und bei 203—204° schmolzen.

Die Analyse dieser Krystalle ergab folgende Zahlen:

0.2892 g Subst.: 0.5563 g CO₂, 0.1234 g H₂O. — 0.2483 g Subst.: 0.4730 g CO₂, 0.1009 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₅. Ber. C 52.17, H 4.34.
Gef. » 52.46, 51.94, » 4.73, 4.51.

Nach diesen Zahlen war offenbar in der letzten Fraktion der Methronsäure-diäthylester erhalten; für den Ester hatte Fittig³⁾ den Sdp. 305° angegeben und für die Säure den Schmp. 204—205°.

Um ferner die Zugehörigkeit der Methronsäure zu den Furan-derivaten zu bestätigen, wandte ich eine Reaktion zur unmittelbaren Umwandlung der Methronsäure in ein Pyrrolderivat an. Für diese Zwecke wurden ca. 1¹/₂ g Methronsäure in einem Glasrohr mit dem zehnfachen Quantum wäßrigen Ammoniaks eingeschmolzen. Beim Erwärmen der Flüssigkeit bis 320° beginnt auf der Oberfläche eine ölige Schicht zu erscheinen, welche dann mit dem Äther extrahiert wurde; nach Verdunsten des Äthers wird der Rückstand der Fraktion unterworfen. Man erhält so eine farblose, unzersetzt bei 165° siedende Flüssigkeit, welche die Merkmale besitzt, die Ciamician und L. Knorr für das Dimethylpyrrol angegeben haben; namentlich wird ein mit Salz-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1859 [1906]. ²⁾ Ann. d. Chem. **250**, 166.

³⁾ Ann. d. Chem. **250**, 166.

säure befeuchteter Fichtenspan durch die Dämpfe des Pyrrolkörpers intensiv rot gefärbt.

Nach wiederholter Destillation ergab die Analyse folgende Zahlen:

0.6015 g Sbst.: 0.5142 g H₂O. — 0.5285 g Sbst.: 1.4566 g CO₂, 0.4392 g H₂O. — 0.4360 g Sbst.: 1.2003 g CO₂, 0.3708 g H₂O.

C₆H₉N. Ber. C 75.78, H 9.47,
Gef. » 75.33, 75.25, » 9.49, 9.25, 9.45.

Ich erlaube mir, bei dieser Gelegenheit mitzuteilen, daß, wenn 2.5-Dimethylfuran-3-carbonsäure, welche nach der Methode von Feist¹⁾ bereitet wurde, sich in einem Exsiccator mit Brom befand, man nach 2—3 Wochen eine krystallinische Masse erhielt, die, aus Essigsäure umkrystallisiert, bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

0.7272 g Sbst.: 1.1994 g AgBr. — 0.8048 g Sbst.: 1.3276 g AgBr.
C₇H₄O₃Br₄. Ber. Br 70.18. Gef. Br 70.54, 70.56.

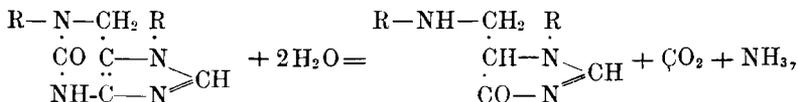
430. Julius Tafel und Rudolf Mayer: Hydrolyse von Xanthenen und Desoxyxanthenen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 29. Juni 1908; mitget. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Bei der Untersuchung der Desoxyxanthine²⁾ hat sich ein auffallender Unterschied in der Spaltbarkeit durch Mineralsäuren bemerkbar gemacht, insofern ein Teil derselben beim Erwärmen mit verdünnten Säuren sehr leicht unter Kohlensäureentwicklung zersetzt wurde, während ein anderer Teil weit größere Beständigkeit zeigte. Wir haben nun durch eine systematische Untersuchung festgestellt, daß hier tatsächlich nicht nur ein quantitativer Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern eine qualitative Verschiedenheit des Reaktionsverlaufes vorliegt.

Das Xanthin selbst und alle methylierten Xanthine, welche in Stellung 3 nicht methyliert sind, werden durch gelindes Erwärmen mit Säuren leicht gespalten und zwar nach folgendem Schema:



¹⁾ Diese Berichte **35**, 1551 [1902].

²⁾ Literatur siehe Tafel und Dodt, diese Berichte **40**, 3752 [1907].