

Fläche, die mit der *c*-Achse einen Winkel von 10° , mit der Normalen zu $\{010\}$ in der Ebene senkrecht zur *c*-Achse einen solchen von 20° bildet.

Spaltbarkeit ist vorhanden: sehr gut nach $\{010\}$ und $\{001\}$, weniger gut nach $\{101\}$.

Die Krystalle sind farblos durchsichtig, Licht- und Doppelbrechung stark.

Der Charakter der Doppelbrechung wurde an Spaltblättchen nach $\{010\}$ bestimmt. Der Grad der Symmetrie des darauf sichtbaren Kurvenbildes beweist, daß ein optischer Hauptschnitt senkrecht steht zu $\{010\}$. Die Form der Kurven lehrt, daß es derjenige ist, in dem spitze Bisectrix und optische Normale liegen. Die stumpfe Bisectrix liegt also in $\{010\}$. Sie erweist sich als die Achse kleinerer Elastizität. Mithin ist der Charakter der Doppelbrechung negativ.

Der Winkel zwischen der der größeren Elastizität entsprechenden Auslöschungsrichtung und der Kombinationskante $\{010\} : \{001\}$ beträgt auf $\{010\}$ in weißem Licht 73° .

Die Fläche $\{001\}$ zeigt das Bild der stark schief getroffenen, spitzen, negativen Bisectrix.

Basel. Universitätslaboratorium II.

617. Franz Sachs und Georg Meyerheim: Über Azin-Purine.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. November 1908).

Während die Purinverbindungen längst eingehend untersucht sind, sind Verbindungen, die sich von ihnen durch einen Mehrgehalt von einem Atom Kohlenstoff unterscheiden, bisher noch fast unbekannt. Zu solchen Substanzen kann man indessen sehr leicht gelangen, wenn man von den von W. Traube¹⁾ und seinen Schülern dargestellten 4.5-Diamino-pyrimidinen ausgeht und sie mit *o*-Diketonen oder α -Ketonsäuren kombiniert. Es entstehen so den Chinoxalinen Hinsbergs²⁾ analoge Körper, die sich von den Purinen dadurch unterscheiden, daß nicht wie bei ihnen ein Imidazolring mit dem Pyrimidin, also ein Fünf- mit einem Sechsring verbunden ist, sondern ein Pyrazinring, also zwei Sechsringe mit einander vereinigt sind.

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3048 und 3053 [1900].

²⁾ Ann. d. Chem. **237**, 327 [1887]; **292**, 245 [1896].

Brenztraubensäure, bilden Trioxy-azinpurine (I), Mesoxalsäure eine salicylsäureartige Trioxy-azinpurin-carbonsäure (II):



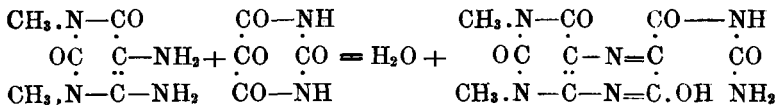
Diese Formeln sind nicht absolut sicher. Da das Diketon hier, sowie die Pyrimidinverbindung nicht symmetrisch gebaut sind, sind auch die beiden folgenden Formeln möglich:



Welche der Formeln die richtige ist, dürfte experimentell sehr schwer zu entscheiden sein, darum ist im Folgenden willkürlich nur die eine der beiden angegeben.

Vergleicht man das 1.3.8-Trimethyl-2.6.9-trioxy-azinpurin mit der entsprechenden Verbindung der Purinreihe, der von E. Fischer erhaltenen 1.3-(γ)-Dimethylharnsäure, so ergibt sich dasselbe Bild wie oben. Der Schmelzpunkt des Azinpurinkörpers liegt auch hier etwas tiefer, die Löslichkeit ist ein wenig geringer.

Alloxan reagiert mit den Traubeschen Basen in derselben Weise wie mit *o*-Diaminen unter Ringsprengung und Bildung des Harnstoffs der Oxycarbonsäure:



Schließlich sei noch erwähnt, daß der Ringschluß der beiden orthoständigen Aminogruppen auch durch Selen unter Bildung eines Fünfringes $\begin{array}{c} \text{C}-\text{N} \\ \text{C}-\text{N} \end{array} \text{Se}$ erfolgen kann, was bereits durch Vermischen der Base mit wäßriger, seleniger Säure erzielt wurde.

Die Kondensation scheint übrigens unter intermediärer Bildung eines farbigen Zwischenprodukts zu verlaufen. Wenigstens wurde stets beim Zusammenbringen der *o*-Diamine mit *o*-Dicarbonylverbindungen das Auftreten von intensiven roten Färbungen wahrgenommen, die nach einiger Zeit verblaßten, während sich das meist farblose Kondensationsprodukt abschied.

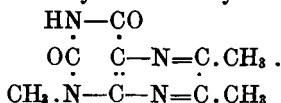
Günstige pharmakologische Resultate konnten an den Azinpurinen bisher noch nicht festgestellt werden. Die physiologischen Wirkungen

sind denen der entsprechenden Purinverbindungen ähnlich, die harn-treibende zwar noch vorhanden, aber nicht verstärkt, die krampf-erregende dagegen erhöht.

Für die liebenswürdige Überlassung von Ausgangsmaterialien sind wir den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Experimenteller Teil.

3.8.9-Trimethyl-2.6-dioxy-azinpurin,



4.5 g Monomethyl-diamido-dioxy-pyrimidin wurden in 750 ccm Wasser unter Zusatz von 15 ccm Essigsäure gelöst und mit 2.7 g Diacetyl, das mit 5 ccm Alkohol verdünnt war, versetzt. Die gelblich-grün fluorescierende Flüssigkeit färbte sich tief dunkelrot, nahm nach kurzem Erwärmen wieder die ursprüngliche Färbung an und ließ bald einen feinkörnigen, gelblich-weißen Niederschlag fallen, der abgesaugt und bei 100° getrocknet wurde. Ausbeute 5.49 g, entsprechend 93 % der Theorie. Die Substanz ist löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure, Pyridin; aus viel Wasser krystallisiert der Körper in sternförmig angeordneten Nadelchen vom Schmp. 328—330°. Die Farbe der wäßrigen Lösung ist gelb mit grüner Fluorescenz.

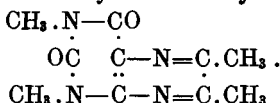
Die Löslichkeit in Wasser von 100° beträgt 1:294, in Wasser von 20° 1:627, in Salzsäure (2-proz.) 1:385.

0.1608 g Sbst.: 0.3055 g CO₂, 0.0661 g H₂O.

C₉H₁₀O₂N₄. Ber. C 52.37, H 4.89.

Gef. » 51.81, » 4.61.

1.3.8.9-Tetramethyl-2.6-dioxy-azinpurin,



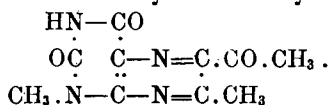
4.25 g Dimethyl-diamido-dioxy-pyrimidin wurden in 50 ccm Wasser und 5 ccm Essigsäure gelöst und mit 2.3 g Diacetyl in 4 ccm Alkohol versetzt. Es traten ähnliche Farbenercheinungen ein, wie beim Monomethylkörper; der farblose Niederschlag wurde nach längerem Stehen in Eis abgesaugt und im Trockenkasten getrocknet. Der Schmelzpunkt des Rohprodukts lag bei 159°; Ausbeute 4.6 g = 84 % der Theorie. Der Körper ist in Alkohol, Wasser, Amylalkohol, Pyridin löslich und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln in drusenförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 159.5°. In der Hitze ist die Sub-

stanz sehr leicht löslich, bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, Salzsäure (2-proz.) und Essigsäure (2-proz.) 1:100.

0.1076 g Sbst.: 24.4 ccm N (16.5°, 749.5 mm).

$C_{10}H_{12}O_2N_4$. Ber. N 25.50. Gef. N 26.05.

8-Acetyl-3.9-dimethyl-2.6-dioxy-azipurin,

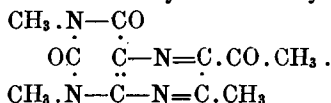


1.6 g Monomethylbase wurden in wäßrig-essigsaurer Lösung mit 1 g Triketopentan in 1 ccm Wasser versetzt. Es fiel bald ein gelblich-weißer Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und Trocknen bei 262° schmolz. Der Körper löst sich in Wasser (bei 100° 1:230), verdünnten Säuren und Alkalien, sowie in den meisten organischen Solvenzien, ist aber unlöslich in Äther. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, aus dem die Substanz in prismatischen, mit Dächern versehenen Krystallen herauskommt, ist der Schmelzpunkt auf 267° gestiegen. Die wäßrige Lösung ist farblos.

0.1261 g Sbst.: 25.6 ccm N (16°, 763.5 mm).

$C_{10}H_{10}O_3N_4$. Ber. N 23.97. Gef. N 23.83.

8-Acetyl-1.3.9-trimethyl-2.6-dioxy-azipurin,



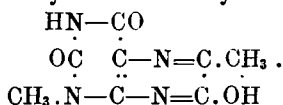
Dieser Körper wurde in analoger Weise wie der soeben beschriebene Dimethylkörper aus Dimethylbase und Triketopentan hergestellt. Das gelbe Rohprodukt zeigt den Schmp. 162°; es krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 164—165° unter Rotfärbung schmelzen.

Die Löslichkeit in Wasser bei 100° beträgt 1:124, bei 20° 1:481, in heißem Alkohol 1:20, in kalter Salzsäure (2-proz.) 1:117.

0.0943 g Sbst.: 18.0 ccm N (16°, 759.2 mm).

$C_{11}H_{12}O_3N_4$. Ber. N 22.62. Gef. N 22.28.

3.8-Dimethyl-2.6.9-trioxy-azipurin,



1.6 g Monomethylbase wurden in 300 ccm Wasser heiß gelöst, nach dem Abkühlen mit 1 g Brenztraubensäure versetzt und kurze Zeit erwärmt. Es entstand sehr bald ein gelblich-weißer Niederschlag

der abgesaugt und getrocknet wurde. Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkalien, Pyridin, Nitrobenzol, Anilin, etwas schwerer in Methylalkohol, Essigester, Eisessig, Ameisensäure, sehr schwer in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton, Benzol, Toluol, Ligroin. Gereinigt wurde die Substanz durch Lösen in heißem Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak und durch Neutralisieren der filtrierten Lösung mit der äquivalenten Menge verdünnter Salzsäure. Der beim Abkühlen sich ausscheidende Körper besaß den Schmp. 323–324°.

Die Löslichkeit im siedenden Wasser beträgt 1:360, bei 20° 1:941, in Sodalösung (1:50) bei 20° 1:53.

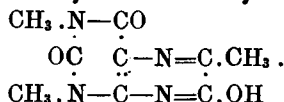
0.1565 g Sbst. verloren 0.0121 g H₂O = 7.73 %, ber. für 1H₂O 7.96.

0.1862 g Sbst.: 0.2890 g CO₂, 0.0667 g H₂O.

C₉H₉O₃N₄ + 1H₂O. Ber. C 42.45, H 4.46.

Gef. » 42.33, » 4.01.

1.3.8-Trimethyl-2.6.9-trioxy-azipurin,

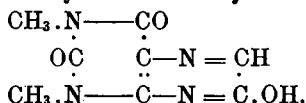


3.4 g Dimethylbase wurden in wäßriger Lösung mit 2 g Brenztraubensäure versetzt und schwach erwärmt. Unter Dunkelfärbung der Lösung und starker Wärmeentwicklung trat Reaktion ein; nach längerem Stehen in Eis wurden die gelben Krystalle abgesaugt und aus der 42-fachen Menge Ameisensäure (spez. Gew. 1.06) umkristallisiert. Schmelzpunkt nach zweimaliger Krystallisation 309°. Die Löslichkeit in Sodalösung (1:50) betrug bei gewöhnlicher Temperatur 1:15, in Wasser von 100° 1:187.5. Die Substanz ist leicht löslich in Pyridin, Nitrobenzol, Amylalkohol, Anilin, schwer in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, in den anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In Alkalien löst sich die Substanz spielend leicht. Aus dem leicht löslichen Ammoniumsalz erhielt man durch doppelten Umsatz ein schwer lösliches, gelbrotes Bleisalz, orangerotes Silbersalz, gelbes Bariumsalz, gelbrotes, krystallisiertes Kupfersalz.

0.1464 g Sbst.: 30.58 ccm N (15°, 771 mm).

C₉H₁₀O₃N₄. Ber. N 25.27. Gef. N 24.85.

1.3-Dimethyl-2.6.9-trioxy-azipurin,



3.4 g Dimethylbase (2 Mol) wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 1.5 g Dichloressigester (1 Mol) mehrere Stunden auf dem Wasser-

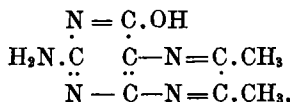
Substanz sintert im Capillarrohr bei 225° und schmilzt bei 227—228°. Die Löslichkeit in siedendem Wasser beträgt 1:120, in Wasser von 20° 1:813.

0.2026 g Sbst.: 40.2 ccm N (18.4°, 763.5 mm). — 0.1324 g Sbst.: 25.6 ccm N (17°, 763 mm).

$C_8H_6O_2N_4Se$. Ber. N 22.90. Gef. N 23.06, 22.58.

2-Amino-6-oxy-8.9-dimethyl-azinpurin

(untersucht von Hrn. W. Brunetti),



4.6 g 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidinsulfat wurden in 500 ccm Wasser heiß gelöst, die Lösung auf 70° abgekühlt und mit 2.6 g Diacetyl versetzt. Die klare gelbe Lösung trübt sich plötzlich, und nach einigen Sekunden entsteht eine flockige, schwach gelbe Fällung. Nach 1 Stunde wurde abgesaugt, mit wenig Alkohol nachgewaschen und die Substanz im Dampfschrank getrocknet. Ausbeute 3.50 g.

Die gelbe, voluminöse Substanz löst sich in den bekannten organischen Lösungsmitteln nur äußerst wenig. Gereinigt wurde sie durch 2—3-maliges Umkrystallisieren aus wäßrigem Ammoniak unter Zusatz von etwas Tierkohle. Dabei wurde jedesmal das Ammoniak weggedampft, der Niederschlag tüchtig mit Wasser ausgekocht und dann abgesaugt. Zum Schluß wurde sie noch im Dampfschrank bei 105° getrocknet. Sie bildet mikroskopisch kleine, spitze, gelbe Nadelchen und sublimiert, ohne zu schmelzen.

0.1496 g Sbst.: 0.2745 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.1168 g Sbst.: 36.9 ccm N (19°, 767 mm).

$C_8H_9ON_5$. Ber. C 50.25, H 4.71, N 36.66.

Gef. » 50.05, » 4.71, » 36.37.

Die ammoniakalische Lösung der Substanz in eine essigsäure Pikrinsäure-Lösung bei Eiskühlung eingetragen, scheidet ein Pikrat in gelben Krystallen aus. Die Substanz gibt ferner mit Alkalien Salze und wird selbst beim längeren Kochen mit verdünnten Mineralsäuren nicht zersetzt.

Mit Silbernitrat entsteht ein Silbersalz, $C_8H_9ON_5Ag$.

0.2729 g Sbst.: 0.1074 g AgCl

Ber. Ag 39.59. Gef. Ag 39.36.