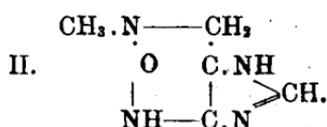
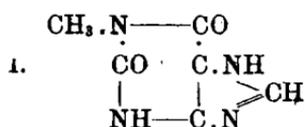


139. Julius Tafel und August Herterich: 1-Methyl-desoxyxanthin.

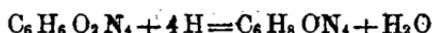
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg¹⁾]

(Eingegangen am 19. April 1911.)

Bezüglich der Acidität und der Hydrolysierbarkeit durch Säuren haben sich bei den methylierten Desoxyxanthinen folgende einfache Gesetzmäßigkeiten ergeben: Die sauren Eigenschaften²⁾ des Desoxyxanthins rühren ausschließlich vom Imidazolring her und bleiben erhalten, so lange dieser nicht methyliert wird. Die auffallend große Empfindlichkeit des Desoxyxanthins gegen Säuren³⁾ dagegen hängt mit der Iminogruppe der Stellung 3 zusammen und verschwindet, wenn diese methyliert wird. Bisher sind diese Regelmäßigkeiten geprüft worden am Desoxyxanthin selbst und seinen in den Stellungen 3, 7, 1.3, 1.7, 3.7 und 1.3.7 methylierten Derivaten. Nachdem durch Engelmann⁴⁾ das 1-Methyl-xanthin (I) leichter zugänglich geworden ist, haben wir das 1-Methyl-desoxyxanthin (II) dargestellt und auch an ihm jene Regeln bestätigt gefunden.



Die elektrolytische Reduktion des 1-Methyl-xanthins⁵⁾ geschah wie früher⁶⁾ für das 3-Methylxanthin beschrieben, jedoch in 65-prozentiger Schwefelsäure bei 20—30°. Der Wasserstoffverbrauch pro 10 g betrug in 3 $\frac{1}{2}$ Stunden⁷⁾ 2150 ccm statt der für die Gleichung



berechneten 2286 ccm.

Zur Abscheidung des Produkts wurde mit 1 $\frac{1}{2}$ Volumen Wasser verdünnt und unter Kühlung mit konzentriertem Ammoniak in gerin-

¹⁾ Die Arbeit ist im Sommer 1910 ausgeführt.

²⁾ Tafel und Dodt, B. 40, 3757 [1907].

³⁾ Tafel und Mayer, B. 41, 2546. [1908].

⁴⁾ B. 42, 177 [1909].

⁵⁾ Für seine Gewinnung hat uns Herr Engelmann einige Winke zu kommen lassen, wofür wir ihm bestens danken.

⁶⁾ B. 38, 3369 [1900].

⁷⁾ Die Reduktion war dann noch nicht ganz beendet, der Nutzeffekt betrug noch etwa 5%, bei der Säureempfindlichkeit des Desoxykörpers erschien aber zu langes Reduzieren nicht angezeigt.

gem Überschuß versetzt, wobei etwa noch vorhandenes Methylxanthin gelöst bleibt. Die Ausbeute betrug 50% der theoretisch möglichen Menge. Das aus heißem Wasser umkrystallisierte und zwischen Papier getrocknete Produkt verlor erst bei 130° $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

1.417 g Sbst.: 0.0795 g Verlust bei 130°.

$C_6H_8ON_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 5.59. Gef. H_2O 5.61.

0.1943 g wasserfreie Sbst.: 0.3376 g CO_2 , 0.0975 g H_2O . — 0.1088 g Sbst.: 37.5 ccm N (20°, 748 mm).

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

Gef. » 47.39, » 5.58, » 36.76.

Das 1-Methyl-desoxyxanthin krystallisiert aus Wasser in drusenartigen Aggregaten. Beim Erhitzen im Röhrchen bräunt es sich gegen 240° und verkohlt gegen 260° unter Aufblähen, wobei Geruch nach Ammoniak und Methylamin auftritt. 1 Teil der reinen Substanz löst sich in etwa 16 Tln. siedendem und 200 Tln. Wasser von 20°. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus neutral. Auch heißer Alkohol löst beträchtliche Mengen, wenn auch weit weniger als Wasser; beim Erkalten krystallisieren warzenförmig gruppierte Nadeln. In verdünnten Alkalien und Säuren, nicht aber in Ammoniak, ist das 1-Methyl-desoxyxanthin leicht löslich. Die sauren Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen unter Kohlensäureentwicklung. Aus der kalten schwefelsauren Lösung fällt Alkohol bei längerem Stehen sternförmig vereinigte Nadeln eines Sulfats. Aus der verdünnten alkoholischen Lösung fällt Oxalsäure sofort sehr feinkrystallinisches, auch in kaltem Wasser schwer lösliches Oxalat.

Reaktionen einer 0.5-proz. wäßrigen Lösung des 1-Methyl-desoxyxanthins: Pikrinsäure liefert rasch haarförmig gebogene Nadeln des Pikrats, das auch in heißem Alkohol schwer löslich ist.

0.1257 g Sbst.: 28.5 ccm N (18.5°, 749 mm).

$C_{12}H_{11}O_8N_7$. Ber. N 25.72. Gef. N 25.64.

Quecksilberchlorid: sofort weißem flockigen Niederschlag, auch beim Kochen schwer löslich, leicht löslich in verdünnter Salzsäure. Beim Stehen der sauren Lösung scheiden sich mikroskopische Krystallkörner mit gut ausgebildeten Flächen ab. — Silbernitrat: gallertige Trübung, welche auf Zusatz von Salpetersäure sofort verschwindet. — Kupfersulfat: Grünfärbung, beim Kochen rötlichgelber, nicht krystallinischer Niederschlag. — Kaliumwismutjodid: auch in sehr verdünnter Lösung roter, nicht krystallinischer Niederschlag. — Bromwasser und Permanganatlösung werden sofort entfärbt.