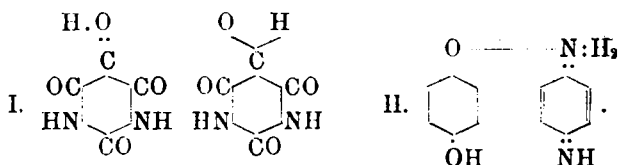


## 282. M. M. Richter: Die Konstitution des Alloxantins.

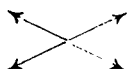
(Eingegangen am 7. Juli 1911).

Die Bildung des Alloxantins bei der Reduktion des Alloxans bzw. bei der Oxydation der Dialursäure erinnert an die Bildung des Chinhydrons aus *p*-Benzochinon bzw. Hydrochinon und macht es wahrscheinlich, daß die Konstitution des Alloxantins und die des Chinhydrons etwas gemeinsames haben. Schon O. Piloty und R. Fiückh<sup>1)</sup> sowie M. Slimmer und J. Stieglitz<sup>2)</sup> haben diesem Gedanken Ausdruck gegeben und betrachten das Alloxantin daher als eine chinhydronartige Verbindung von Alloxan und Dialursäure. Für die von diesen Forschern in Vorschlag gebrachte acetalartige Formel ist dann später von R. Willstätter und J. Piccard<sup>3)</sup> eine auf Partialvalenzen gegründete Formel gegeben worden.

Die von mir<sup>4)</sup> vor kurzem gemachte Annahme, das Chinhydron als eine Oxoniumverbindung aufzufassen, nötigt nun auch, für das Alloxantin die Oxoniumform (I) in Erwägung zu ziehen und das Alloxantin also in einfacher Weise als dialursaures Alloxan aufzufassen.



Es sei zunächst darauf hingewiesen, daß die für die chinhydronartigen Verbindungen typischen Merkmale, wie chinoide Struktur, Farbe und leichte Dissoziierbarkeit beim Alloxantin fehlen. Die Beweisführung wird hierdurch wesentlich erschwert, und sie muß sich daher darauf beschränken, die beiden Systeme,



auf die Vertauschbarkeit ihrer Komponenten zu prüfen. Stehen die beiden Systeme in einem gewissen Zusammenhang zu einander, so müßte es auch möglich sein, das Benzochinon mit der Dialursäure und das Alloxan mit dem Hydrochinon zu chinhydronartigen Ver-

<sup>1)</sup> A. 233, 22 [1904]. <sup>2)</sup> Am. 31, 661 [1904]. <sup>3)</sup> B. 41, 1464 [1908].

<sup>4)</sup> B. 43, 3603 [1910].

bindungen zusammenzuschließen. Die außerordentliche Empfindlichkeit der Dialursäure schon gegen Luftsauerstoff macht aber die Existenz der Kombination Benzochinon + Dialursäure in wäßriger Lösung wenig wahrscheinlich, wie es auch das Experiment zeigte — es werden nur die Reduktions- bzw. Oxydationsprodukte Chinhydron und Alloxantin erhalten. Die zweite Kombination Alloxan + Hydrochinon ist, wie sich bei der Durchsicht der Literatur ergab, schon von Böhlinger & Söhne<sup>1)</sup> von der Form  $C_4H_2O_4N_2 + C_6H_6O_2$  erhalten worden. In diesem Patent sind ferner noch eine große Anzahl von Verbindungen des Alloxans mit Phenol, *m*- und *p*-Kresol, Brenzcatechin, Resorcin, Guajacol, Pyrogallol,  $\alpha$ -Naphthol usw. beschrieben und diesen Verbindungen ist eine acetalartige Formel zuerteilt worden.

Der auf diese Weise allerdings nur halb geführte Beweis läßt immerhin erkennen, daß das Alloxan wohl imstande ist, das Benzochinon unter Umständen zu vertreten, und daß die Annahme, die Kombination Alloxan + Hydrochinon als eine Oxoniumverbindung (IV) zu formulieren, nicht ganz von der Hand zu weisen ist. Im Laufe der Untersuchung hat sich diese Annahme dann immer mehr verdichtet. Es zeigte sich, daß die Funktionen des Chinonsauerstoffs auch vom Alloxansauerstoff ausgeübt werden können, jedoch mit dem Unterschiede, daß dem Alloxansauerstoff eine wesentlich mildere Oxydationskraft zukommt.

Erdmann<sup>2)</sup> hat durch Einwirkung von *p*-Benzochinon auf *p*-Phenylendiamin in wäßrig-alkoholischer Lösung eine chinhydronartige Molekularverbindung  $C_6H_4O_2 + C_6H_8N_2$  erhalten, welcher zweifellos die Formel II zukommt.

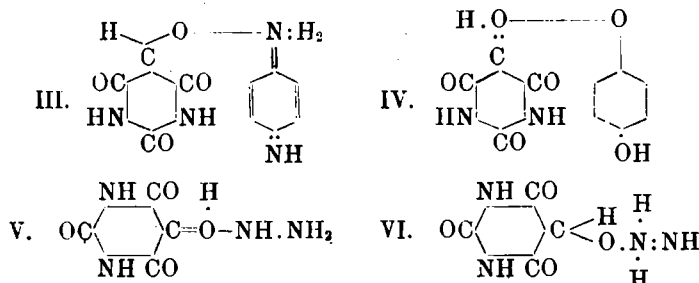
Das Alloxan liefert nun mit *p*-Phenylendiamin, sofern man nur mit konzentrierten Lösungen arbeitet, eine gleichartige Molekularverbindung  $C_4H_2O_4N_2 + C_6H_8N_2$ . Die tiefdunkle Färbung dieser Verbindung ist so zu erklären, daß *p*-Phenylendiamin und Alloxan sich zu *p*-Phenylendiimin und Dialursäure umsetzen und dialursäures *p*-Phenylendiimin (III) entsteht. Es handelt sich hier aber um eine allgemeine Reaktion des Alloxans und zwar um einen Oxydationsvorgang, welcher auf *p*-Aminophenole und *p*-Diamine angewendet, stets dunkel gefärbte Verbindungen liefert, welche zur Klasse der Ursolfarbstoffe gehören. Qualitativ geprüft wurden hierauf *p*-Aminophenol, *p*-Methylaminophenol, 2,4-Diaminophenol und *p*-Toluylendiamin.

<sup>1)</sup> D. R.-P. 107720 [1900].

<sup>2)</sup> Z. Ang. 1895, 424.

Die oben erwähnte Eigenschaft des Alloxansauerstoffs, im Gegensatz zum Chinonsauerstoff milder zu wirken, konnte bei der Einwirkung von Alloxan auf Hydrazin beobachtet werden. Curtius und Thun<sup>1)</sup> gelang die Vereinigung von Benzochinon und Hydrazin nicht. Sie erhielten vielmehr nur das Reduktionsprodukt, das Hydrochinon-diammonium  $C_6H_6O_2 + N_2H_4$ .

Wider Erwarten gelang es mir, die Molekularverbindung Alloxan + Hydrazin in methylalkoholischer Lösung als weißes, amorphes Pulver (V) zu bekommen.

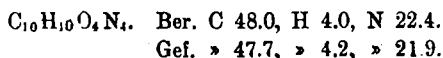


Diese Oxoniumverbindung, das Alloxan-diammonium, ist gegen Feuchtigkeit recht empfindlich und lagert sich hierbei um in das dialursäure Diimin (dialursäures Hydrazin) (VI), welches sich unter Stickstoffentwicklung schnell zersetzt. Die Bemühungen, das Diimin in freiem Zustande zu isolieren, waren erfolglos. Die entsprechende unbeständige Phenylhydrazinverbindung ist schon von Skinner und Rubemann<sup>2)</sup> hergestellt worden. Das Alloxan besitzt demnach ein, wenn auch geringeres Oxydationsvermögen, wie das *p*-Benzochinon.

#### *p*-Phenyldiimin-dialurat (III).

Bei der Darstellung dieser Verbindung tut man gut, einen Überschuß von Alloxan zu nehmen und mit konzentrierten Lösungen zu arbeiten.

Lösungen von 4.28 g Alloxan ( $C_4H_2O_4N_2 + 4H_2O$ ) in 6 ccm Wasser und 1.08 g *p*-Phenyldiamin in 10 ccm Wasser werden bei 30° mit einander vermischt. Aus der sich violettblau färbenden Flüssigkeit scheidet sich sofort ein in Wasser fast unlöslicher blauschwarzer Niederschlag ab, welcher mit Wasser gewaschen, bei der Analyse die Zusammensetzung einer Molekularverbindung  $C_4H_2O_4N_2 + C_6H_8N_2 = C_{10}H_{10}O_4N_4$  ergibt.



Die Verbindung zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in warmem Wasser etwas mit blauer

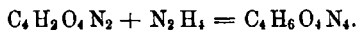
<sup>1)</sup> J. pr. [2] 44, 191.

<sup>2)</sup> Soc. 53, 557.

Farbe, in Alkohol mit rotvioletter Farbe, in Aceton und in Alkalien mit burgunderroter Farbe löslich. Verdünnte Salzsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur mit blauer Farbe. Fließpapier mit verdünnten Lösungen von Alloxan und *p*-Phenylendiamin getränkt, färbt sich nach einigen Stunden dunkelviolett. Diese unter Mitwirkung von Luftsauerstoff vor sich gehende Färbung zeigt deutlich, daß diese Verbindung zur Klasse der Ursolfarbstoffe zu zählen ist.

Alloxan-diammonium (V).

2.14 g Alloxan ( $C_4H_2O_4N_2 + 4H_2O$ ) werden in 50 ccm absolutem Methylalkohol bei mäßiger Wärme gelöst und mit einer Lösung von 0.5 g Hydrazinhydrat in 10 ccm Methylalkohol versetzt. Es fällt ein weißer, amorpher Niederschlag aus, welcher schnell filtriert und mit Methylalkohol gewaschen, als eine Molekularverbindung von Alloxan + Hydrazin zu betrachten ist.



$C_4H_6O_4N_4$ . Ber. C 27.6, H 3.4, N 32.2.

Gef. » 28.0, » 3.6, » 31.8.

Das Alloxan-diammonium scheidet sich, in größeren Mengen Methylalkohol gelöst, wieder amorph aus und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Bei Gegenwart größerer Mengen Feuchtigkeit erleidet die Verbindung, in Methylalkohol suspendiert, eine Umlagerung in dialursaures Diimin (VI), welches Salz bald in dialursaures Ammonium und freien Stickstoff zerfällt.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, Juli 1911.

**283. J. v. Braun und W. Sobecki: Darstellung und Aufspaltung des Dihydro-indols.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Juli 1911.)

Vor mehreren Jahren konnte der eine von uns im Anschluß an eine Untersuchung des Tetrahydrochinolins zeigen, daß auch das

isomere 2-Methyl-dihydroindol,  $C_6H_7 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , in Form seiner

Benzoylverbindung durch Chlorphosphor aufgespalten und in *o*- $\beta$ -Chlorpropyl-benzanilid,  $C_6H_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$ , übergeführt wird<sup>1)</sup>. Von einer Übertragung der Reaktion auf das Dihydroindol selbst mußte, so verlockend diese Übertragung auch erschien, Abstand genommen werden, weil das Indol ein viel zu schwer zugänglicher Körper war, als daß damit Reduktions- und Aufspaltungsversuche hätten ausgeführt werden können.

<sup>1)</sup> B. 37, 4581 [1904].