

478. Heinrich Biltz:

Alloxan-anhydrid und seine Methylderivate.

(Eingegangen am 28. November 1912.)

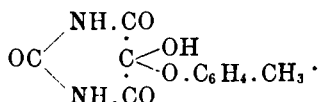
Alloxan krystallisiert aus Wasser bekanntlich mit vier Mol Wasser, von denen drei leicht, so beim Aufbewahren im Exsiccator, fortgehen. Aus heißer wäßriger Lösung scheidet sich dies Monohydrat in Krystallen ab. Das letzte Mol Wasser ließ sich nicht entfernen und ist offenbar konstitutiv gebunden. Methyl-alloxan krystallisiert aus wäßriger Lösung als Monohydrat, und Dimethyl-alloxan als Dihydrat; letzteres verliert im Exsiccator ein Mol Wasser. Exsiccatorbeständig sind von den drei Alloxanen also nur die Monohydrate. Ihnen das letzte Mol Wasser zu entziehen, erschien aussichtslos, da sie bei Temperaturerhöhung auf etwa 100° sich schon zu röten beginnen. Gelegentliche Beobachtungen am Dimethylalloxan legten mir aber die Vermutung nahe, daß diese Wasserentziehung sich doch ermöglichen lassen müsse. In der Tat gelang sie beim Dimethylalloxan-monohydrate überraschend leicht: es genügte, das Monohydrat im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe auf etwa 200—220° zu erhitzen. Weitere Versuche zeigten dann, daß wasserfreies Alloxan und Methyl-alloxan sich entsprechend aus den Monohydraten gewinnen lassen; nur ist hier das Vakuum einer Quecksilberluftpumpe erforderlich.

Die Anhydride der Alloxane besitzen recht interessante Eigenschaften. Sie sind intensiv gelb; und, was in Anbetracht ihrer Zusammensetzung ganz unerwartet war, sie lassen sich im Vakuum, bei dem sie hergestellt sind, unverändert destillieren und sublimieren. Wasserfreies Dimethyl-alloxan destilliert schon unter Atmosphärendruck beim Erhitzen im Probierröhrchen ohne jede Veränderung; der Dampf verdichtet sich im kälteren Teile des Glases zu kleinen, schön glänzenden, sattgelben Krystallblättchen, die schneeartig niedersinken. Die größere Beständigkeit des Dimethyl-alloxans beruht auf der festigenden Wirkung der Methylene¹⁾.

In der Literatur finden sich gelegentlich Beobachtungen, die auf einer Entwässerung der Alloxane beruhen, die aber nicht als darauf beruhend erkannt sind. So fanden Maly und Andreasch²⁾, daß Dimethylalloxan-dihydrat beim Aufbewahren im Exsiccator zu einem gelblich-weißen Pulver zerfällt. Ich konnte diese Beobachtung bestätigen. Die Farbe deutet darauf hin, daß mehr als ein Mol Wasser

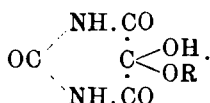
¹⁾ H. Biltz, B. 43, 1632 [1910].²⁾ R. Maly und R. Andreasch, M. 3, 98 [1882].

austritt, und neben Dimethyl-alloxan-monohydrat auch etwas Dimethyl-alloxan-anhydrid entsteht. Weiterhin haben C. F. Boehringer & Söhne¹⁾ Kondensationsprodukte von Alloxan und Phenolen gefunden, z. B.



Diese färben sich oberhalb 200° gelb, indem ersichtlich Spaltung eintritt, wobei wasserfreies Alloxan zurückbleibt. Die von ihnen angegebene Zersetzungstemperatur des Phenol-Additionsproduktes 255—257° entspricht der Zersetzungstemperatur des Alloxan-anhydrids. Es gelang aber nicht, präparativ aus diesen Phenolaten Alloxan-anhydrid darzustellen. Dimethylalloxan-anhydrid hat Holleman²⁾ zweifellos beim Erhitzen von 1.3-Dimethyl-nitrobarbitursäure erhalten, es aber nicht näher untersucht, sondern durch Umkrystallisieren aus Wasser in sein Dihydrat übergeführt und als solches identifiziert.

Die Alloxan-anhydride lösen sich sehr leicht in Alkoholen zu tief gelben bis orangefarbenen Lösungen; die Farbe hellt sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff auf, und aus den genügend konzentrierten Lösungen krystallisieren Alkoholate. Die Alkoholate entstehen durch Zusammenlagerung gleicher Mole und entsprechen den Boehringerschen Phenolaten. Ihre Konstitution ist offenbar:



Weiterhin wurden Sulfite der drei Alloxane erhalten, die aus zwei Mol des Alloxans und einem Mol schwefliger Säure zusammengesetzt sind.

Piloty³⁾ entwickelte vor acht Jahren aus chemischen Gründen die Anschauung, daß Alloxan als ein Chinon aufzufassen sei; allerdings sei es nicht farbig und nicht flüchtig. Ihm schlossen sich Möhlau und Litter⁴⁾ an. Die vorliegende Untersuchung hat nun gezeigt, daß das wasserfreie Alloxan gelb und unzersetzt flüchtig ist, und daß es in seinem Äußeren dem Chinon recht ähnlich ist; be-

¹⁾ C. F. Boehringer & Söhne, D. R.-P. 107720 [1898], 113722 [1899], 114904 [1898].

²⁾ A. F. Holleman, R. 16, 167 [1897].

³⁾ O. Piloty, A. 333, 36 ff., 63 [1904].

⁴⁾ R. Möhlau und H. Litter, J. pr. [2] 73, 454 [1906]; vergl. A. Hantzsch, B. 43, 95 [1910].

sonders tritt diese Ähnlichkeit im prachtvoll sublimierenden Dimethylalloxan-anhydrid hervor.

Trotzdem brauchen diese Eigenschaften nicht als Ausfluß einer Chinon-Natur angesehen zu werden; sie finden eine ausreichende Erklärung in der Nachbarstellung der drei CO. Diphenyl-triketone¹⁾ ist ebenso wie Dimethylalloxan goldgelb und besitzt wie dieses ein farbloses Monohydrat, das über Schwefelsäure Wasser verliert. Triketopentan²⁾ ist tief orangerot; sein farbloses Monohydrat verliert beim Erhitzen Wasser; und bei weiterem Erhitzen unter Druckverminderung destilliert Triketopentan über. Auch Triketoheptan³⁾ scheint goldgelb zu sein. Oxo-malonester⁴⁾ ist hell grünlichgelb; er entsteht aus seinem Monohydrate (Mesoxalsäureester) beim Erhitzen unter Druckverminderung. Bei Tetraketonen vertieft sich der Farbton: Dimethyl-tetraketon⁵⁾ ist intensiv rot und sein Monohydrat gelb; das Dixylyl-tetraketon⁶⁾ ist scharlachrot, sein Dihydrat blaßgelb. Auch die beiden zuletzt genannten Hydrate verlieren beim Erhitzen Wasser. Ich möchte nicht daran zweifeln, daß das wasserfreie Triketohydrin⁷⁾ ebenfalls farbig ist, wahrscheinlich gelbrot. Das näher untersuchte Hydrat ist farblos, wird aber von 125° ab rot, schäumt bei 139° auf und schmilzt erst bei 239–240° unter Zersetzung. Bei 125–139° findet offenbar Abspaltung des einen Mols Wasser statt. Wahrscheinlich wird es glücken, auf eine der von mir benutzten ähnliche Weise auch den wasserfreien Stoff zu erhalten.

Um nicht mißverstanden zu werden, möchte ich aber aussprechen, daß die Farbstoffbildungen, die die Alloxane eingehen, nach der Pilotyschen Auffassung am besten erklärbar erscheinen.

Schließlich sei bemerkt, daß eine — wenn auch nur teilweise — Entwässerung der Alloxan-monohydrate sich durch Lösungsmittel erreichen läßt. Schon vor Jahren hatte ich beobachtet, daß Alloxan-monohydrat sich in warmem Eisessig langsam zu einer tiefgelben Lösung löst, aus der beim Abkühlen sattgelbe Krystalle kommen. Eine neuere Untersuchung zeigte jedoch, daß sich auf diese Weise nicht Alloxan-anhydrid gewinnen ließ; auch nicht, als dem Eisessig zur Bindung des abgespaltenen Wassers Essigsäureanhydrid zugesetzt wurde.

¹⁾ R. de Neufville und H. v. Pechmann, B. **23**, 3379 [1890].

²⁾ F. Sachs und H. Barschall, B. **34**, 3052 [1901].

³⁾ J. Lemaire, C. **1909**, I, 1982.

⁴⁾ R. Anschütz und E. Parlato, B. **25**, 3614 [1892].

⁵⁾ P. W. Abenius und H. G. Söderbaum, B. **24**, 3034 [1891].

⁶⁾ P. W. Abenius und H. G. Söderbaum, B. **25**, 3475 [1892].

⁷⁾ S. Ruhemann, Soc. **97**, 1438 [1910].

Alloxan-anhydride.

Alloxan-anhydrid.

Käufliches Alloxan-tetrahydrat wurde zerrieben und durch etwa dreitägiges Aufbewahren im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure in das Monohydrat übergeführt. Davon wurden 5 g in einem großen Schiffchen in einem einseitig geschlossenen, andererseits mit einer U-förmigen Vorlage versehenen Rohre mittels eines Trockenschrankes erhitzt. Die Vorlage wurde mit flüssiger Luft gekühlt, und der Apparat mit der Quecksilberluftpumpe evakuiert. Von etwa 200° ab ging Wasser über, und der Schiffcheninhalt nahm eine hellgelbe Farbe an. Wurde die Temperatur etwa 1 Stunde auf 210–220° gehalten, so war die Wasserabspaltung beendet. Da keine Gase frei werden, braucht die Quecksilberluftpumpe nicht während der ganzen Dauer in Betrieb zu sein; es genügt zu evakuieren, und das Vakuum durch gelegentliches Nachpumpen zu erhalten. Das auf diese Weise erhaltene Alloxan-anhydrid sieht tiefgelb bis orangefarben aus und genügt für die meisten Zwecke. Ein viel schöneres Präparat erhält man, wenn man den Versuch etwa 5 Stunden geben läßt. Dabei sublimiert das Alloxan-anhydrid zu glänzenden Krystallen, die an der Rohrwandung zu Krusten zusammenwachsen, und im Schiffchen bleibt nur eine Spur dunklen Zersetzungsproduktes zurück.

Alloxan-anhydrid ist satt-reingelb. Beim Erhitzen im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen rötet es sich schwach von 230° an und schmilzt unter Zersetzung bei 256° (k. Th.). Es löst sich sehr reichlich, wenn auch — namentlich in derberen Stücken — langsam in Wasser, ferner in Aceton, reichlich in Äthyl- und Methylalkohol und in Eisessig (Löslichkeit etwa 8–9), wenig in Chloroform, Essigester, Essigsäureanhydrid, Toluol, Petroleumäther und gar nicht in Äther. Aus Aceton oder wasserfreier Essigsäure läßt es sich bei peinlichem Ausschlusse von Wasser unverändert umkrystallisieren. Trockne Präparate sind an der Luft ziemlich beständig.

0.1982 g Sbst.: 0.2457 g CO₂, 0.0301 g H₂O. — 0.2224 g Sbst. (nicht sublimiert): 0.2762 g CO₂, 0.0365 g H₂O.

C₄H₂O₄N₂. Ber. C 33.8, H 1.4.
Gef. » 33.8, 33.9, » 1.8, 1.8.

Der Schmelzpunkt der Alloxanhydrate ist wenig charakteristisch. Das Tetrahydrat beginnt bei etwa 130° sich zu röten; bei 180° zeigen sich beginnende Zersetzungserscheinungen, und bei 250–255° (k. Th.) findet lebhaftere Zersetzung statt. Das Monohydrat rötet sich von 180° ab und zersetzt sich bei 253–256° (k. Th.). Evident findet auch hier Wasserabgabe statt, und Alloxan-anhydrid bleibt neben ge-

ringen Mengen von Umsetzungsprodukten, die den Schmelzpunkt weniger scharf erscheinen lassen, zurück. Größere Mengen Alloxanhydrat lassen sich aber so nicht ohne wesentliche Zersetzung entwässern.

Alloxan-monohydrat löste sich in warmem Eisessig langsam zu einer gelben Lösung, aus der beim Abkühlen langsam sattgelbe Kristalle kamen, die sich von 170° ab röteten und bei etwa 250° zersetzten. Die Analyse zeigte, daß ein Gemisch von wasserfreiem Alloxan und viel Monohydrat vorlag. Ein ähnliches Gemisch entstand, als eine Lösung von 2 g Alloxan-monohydrat in 30 ccm Eisessig und 2 g Essigsäureanhydrid fünf Stunden auf 100° erhitzt und dann auskristallisieren gelassen wurde. Ausbeute 0.75 g.

0.2015 g Sbst.: 0.2298 g CO_2 , 0.0460 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 33.8, H 1.4.

$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. » » 30.0, » 2.5.

Gef. » 31.1, » 2.6.

Methyl-alloxan-anhydrid.

Methyl-alloxan-anhydrid wurde aus dem Monohydrate in derselben Weise hergestellt; nur durfte die Temperatur nicht über 160° steigen, weil sonst Zersetzung beginnt, und das Präparat sich rötlich färbt. Das eine Methyl erniedrigt die Sublimationstemperatur soweit, daß auch bei 160° die Sublimation des Präparates etwa ebenso schnell verläuft als die des Alloxans bei $210\text{--}220^{\circ}$.

0.2009 g Sbst.: 0.2854 g CO_2 , 0.0521 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 38.5, H 2.6.

Gef. » 38.7, » 2.9.

Methyl-alloxan-anhydrid löst sich sehr leicht in Aceton, Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und in Eisessig (Löslichkeit etwa 66); ziemlich löst es sich in Essigester; in Chloroform, Benzol, Petroleumäther und Äther löst es sich wenig oder gar nicht. Aus Eisessig läßt es sich umkristallisieren, wobei gelbe, blättrige Aggregate mit starker Streifung, sonst aber ohne deutliche Form kommen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen wurde von etwa 145° ab Sintern und bei $154\text{--}156$ (k. Th.) Schmelzen unter Zersetzung beobachtet. Methyl-alloxan-monohydrat verhielt sich den Angaben von E. Fischer und Clemm¹⁾ entsprechend: es rötete sich von etwa 120° und schmolz unter Zersetzung bei 156° (k. Th.).

Dimethyl-alloxan-anhydrid.

Dimethyl-alloxan-hydrat war am leichtesten zu entwässern. Es genügte, das im Vakuumexsiccator erhaltene Monohydrat im Vakuum

¹⁾ E. Fischer und H. Clemm, B. 30, 3091 [18.7].

der Wasserstrahlluftpumpe langsam auf 200° zu erhitzen und dann etwa eine Stunde auf $210\text{--}220^{\circ}$ zu belassen. Kühlung der Vorlage mit flüssiger Luft war natürlich nicht erforderlich. So entstand ein gelb- bis orangefarbenes Präparat. Bei weiterer Temperatursteigerung auf etwa 260° sublimierte es in etwa $3\frac{1}{2}$ Stunden für 3 g zu intensiv citronengelben Kryställchen, die sich in dicken Krusten an der Glaswand festsetzten.

0.1998 g Sbst.: 0.3116 g CO_2 , 0.0689 g H_2O . — 0.1564 g Sbst.: 23.4 ccn N (18° , 735 mm).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 42.4, H 3.6, N 16.5.
Gef. » 42.5, » 3.9, » 16.7.

Dimethyl-alloxan-anhydrid löst sich sehr reichlich in wasserfreiem Alkohol, Eisessig (Löslichkeit etwa 10), Aceton und — wenn auch in größeren Stücken langsam — in Wasser; reichlich in Benzol und Chloroform und kaum in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln. Bei einiger Vorsicht kann es aus Benzol oder aus Chloroform umkrystallisiert werden. Die Lösungen, mit Ausnahme der wäßrigen und alkoholischen, sind satter gefärbt als der feste Stoff. Er rötet sich schwach bei 230° und schmilzt unter Zersetzung bei $252\text{--}255^{\circ}$ (k. Th.); das Monohydrat rötet sich von 125° ab und zersetzt sich bei etwa 250° ; und das Dihydrat schäumte bei $95\text{--}105^{\circ}$, erstarrt dann wieder zu einer festen, gelblichen Masse, die sich bei weiterem Erhitzen etwas rötet und sich zwischen 220° und 250° (k. Th.) unscharf zersetzt.

Zum Umkrystallisieren wasserfreien Dimethylalloxans wurden eigenartige Lösungsmittel gefunden, nämlich Benzylcyanid und *o*-Tolylecyanid. Aus einer Lösung von 1 g Dimethyl-alloxan-anhydrid in 3.6 g Benzylcyanid, in die zur Aufhellung der Farbe zweckmäßig etwas Chlorwasserstoff geleitet war, krystallisierten 0.8 g rhombische Krystalle in Gestalt von Rhomboedern oder kurzen Säulen aus. Nach Waschen mit Äther waren die Krystalle rein gelb und hielten sich an der Luft gut. Gleiche Krystalle kamen aus einer chlorwasserstoffhaltigen *o*-Tolylecyanid-Lösung. Schmp. $270\text{--}272^{\circ}$ (k. Th.) nach geringem Sintern; fast ohne Zersetzung. Sublimierte Präparate wiesen nie einen so hohen Schmelzpunkt auf.

0.1997 g Sbst.: 0.3107 g CO_2 , 0.0661 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 42.4, H 3.6.
Gef. » 42.4, » 3.7.

Aus einer Lösung von 1 g Dimethyl-alloxan-anhydrid in 2 g *o*-Tolylecyanid ohne Chlorwasserstoff kamen 0.9 g große, tafelige Kry-

stallaggregate mit rhombischen Begrenzungen oder sägeförmig ausgeschnittenen Kanten.

Es sei betont, daß man diese Krystalle nur bei sorgfältigem Fernhalten von Wasser erhält. Läßt man die Lösungen offen an der Luft stehen, so bilden sich neben den gelben Krystallen des Anhydrids farblose Kryställchen — sechsseitige Täfelchen — eines Hydrats. Besonders schön sieht man die Neubildung des Hydrats unter dem Mikroskope — am besten im polarisierten Lichte —, wenn man unbedeckte Präparate verwendet: schon nach einer Viertelstunde ist von ihm reichlich entstanden. Die Hydrat-Bildung geht nicht an den festen Krystallen, sondern in der Lösung vor sich; die festen Krystalle sind, wie schon bemerkt wurde, gegen Feuchtigkeit bemerkenswert beständig.

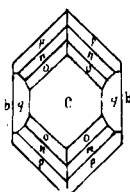
Ein Vergleich der Eigenschaften der drei Alloxan-anhydride zeigt nicht eine mit der Zahl der Methylene steigende graduelle Änderung. Alloxan- und Dimethyl-alloxan-anhydrid besitzen in Schmelzpunkt, Verdampfungstemperatur und Löslichkeit in Eisessig oder Essigester ein sehr ähnliches Verhalten, während Methyl-alloxan-anhydrid um etwa 100° niedriger schmilzt und verdampft und sich in Eisessig und Essigester sehr viel leichter löst. Ähnliche Beziehungen bestehen zwischen den Alloxantinen.

Eine Messung der Krystalle von den drei eben beschriebenen Präparaten hat Hr. Siegfried Riedel im hiesigen mineralogischen Institute auf Veranlassung von Hrn. Geh. Reg.-Rat Prof. C. Hintze vorgenommen.

Alloxan-anhydrid: rhombisch. Achsenverhältnis $a : b : c = 0.9974 : 1 : 1.6841$. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $p\{111\}$, $n\{112\}$, $o\{113\}$, $q\{011\}$, $b\{010\}$.

Winkeltabelle.

	Berechnet	Gemessen
$p : p = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	—	°45° 30'
$p : n = (111) : (112)$	17° 15'	17° 14'
$n : o = (112) : (113)$	11° 31'	11° 28'
$o : c = (113) : (001)$	38° 29'	38° 34'
$c : q = (001) : (011)$	59° 18'	59° 10'
$q : b = (011) : (010)$	30° 42'	30° 33'
$p : p = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	—	°81° 16'
$p : b = (111) : (010)$	49° 22'	49° 30'
$n : n = (112) : (\bar{1}\bar{1}\bar{2})$	65° 30'	—
$o : o = (113) : (\bar{1}\bar{1}\bar{3})$	52° 8'	—
$p : q = (111) : (011)$	40° 46'	—
$n : q = (112) : (011)$	37° 50'	—
$o : q = 113 : (011)$	38° 58'	—



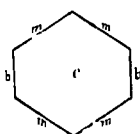
Die kaum 1 mm großen, im frischen Zustande citronengelben Krystalle waren meist so dicht an einander gelagert, daß sie sich ohne Zerstörung ihrer Form nicht trennen ließen. Die wenigen losen Krystalle waren tafelig nach $c\{001\}$. Die äußerst schmalen Flächen der Zone $(111):(1\bar{1}\bar{1})$ lieferten nur ganz schwache, verwaschene Reflexe, die eine genaue Ablesung unmöglich machten; es wurden deshalb mehrere Messungen ausgeführt, deren Mittelwerte der Berechnung zugrunde gelegt wurden. Die Winkel der Zone $c(001), q(011)$ wurden nur an einem einzigen Krystall beobachtet.

Die Krystalle wurden an der Luft schnell matt und nahmen allmählich eine rote Färbung an oder wurden weißlich. Eine genaue optische Untersuchung war nicht ausführbar. Beim Drehen zwischen gekreuzten Nicols wurden die nach $c(001)$ tafeligten Krystalle in keiner Stellung dunkel.

Monomethyl-alloxan-anhydrid: rhombisch. Achsenverhältnis $a:b = 0.6766:1$. Beobachtete Formen: $c\{001\}, m\{110\}, b\{010\}$.

Winkeltabelle.

	Berechnet	Gemessen
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	$68^{\circ} 10'$	$68^{\circ} 7'$
$m:b = (110):(010)$	—	$55^{\circ} 55'$



Die kaum 1 mm großen Krystalle waren tafelig nach $c\{001\}$ und hatten trübe Flächen; die Flächen $b\{010\}$ erschienen öfters etwas konvex; doch ließ sich nie in der Richtung der Brachydiagonale irgend eine weitere Fläche ermitteln. Optisches Verhalten wie beim Alloxan-anhydrid.

Dimethyl-alloxan-anhydrid ist ebenfalls arm an Flächen. Rhombisch. Achsenverhältnis $a:b = 0.6847:1$. Beobachtete Formen: $c\{001\}, m\{110\}, b\{010\}$.

Winkeltabelle.

	Berechnet	Gemessen
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	—	$68^{\circ} 48'$
$m:b = (110):(010)$	$55^{\circ} 36'$	$55^{\circ} 40'$

Die Krystalle waren ebenfalls tafelig nach $c\{001\}$ und in der Längsausdehnung bis 3 mm lang. Die Fläche $b(010)$ gab ganz verwaschene Reflexe; oft war sie überhaupt nicht vorhanden.

An der Luft wurden die Krystalle bald dunkler gelb bis rot. Optisches Verhalten wie beim Alloxan-anhydrid.

Gemeinsam sind den drei Stoffen die gelbe Farbe, die tafelförmige Ausbildung und der sechseckige Grundriß. Die beiden Methyl-Derivate stimmen in den Prismenwinkeln ziemlich überein; doch ist eine kristallographische Beziehung zum Alloxan nicht ohne weiteres ersichtlich.

Alkoholate der Alloxane.

(Nach Versuchen von Hrn. Dr. E. Topp.)

Wie in der Einleitung bemerkt wurde, vereinigt sich nach den Erfahrungen der Chemiker der Fabrik C. F. Boehringer & Söhne Alloxan mit Phenolen in wäßriger Lösung zu Phenolaten. Entsprechende Produkte entstehen unter diesen Bedingungen aber mit Alkoholen nicht. Dagegen können sie aus den Anhydriden der Alloxane leicht gewonnen werden, am besten, wenn etwas Chlorwasserstoff zugegen ist. Wasser muß völlig ausgeschlossen werden. Mit Wasser gehen die Alkoholate — anders als die Phenolate — glatt und leicht in Hydrate über, was man beim Betrachten unbedeckter, alkoholfreicher Präparate unter dem Mikroskope leicht verfolgen kann. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen beobachtet man zunächst Aufschäumen, wobei der Alkohol fortgeht, und bei weiterem Erhitzen mehr oder weniger genau den Zersetzungspunkt des betreffenden Alloxan-anhydrids.

Alloxan-äthylalkoholat. Eine Lösung von 1 g Alloxan-anhydrid in 5 ccm wasserfreiem Alkohol wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff aufgehellt bezw. entfärbt und dann etwas eingengt. Bei zweitägigem Stehen kamen langsam Krystallkrusten, die aus flachen, kurzen Prismen mit schräger Endigung bestanden. Der Stoff löste sich sehr leicht in Äthylalkohol. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen fand bei 125—135° Aufschäumen statt; der orange gelbe Rückstand erstarrte, rötete sich bei weiterer Temperatursteigerung und schmolz bei 252—254° (k. Th.) unter Zersetzung. Ausbeute 0.7 g.

0.2035 g Subst.: 0.2853 g CO₂, 0.0820 g H₂O.

C₆H₈O₅N₂. Ber. C 38.3, H 4.3.

Gef. » 38.2, » 4.5.

Alloxan-methylalkoholat. Ein in gleicher Weise hergestelltes Präparat krystallisierte in lanzettlich zugespitzten Prismen oder wetzsteinförmigen Krystallen, die vielfach zu Krusten verwachsen waren. Der angewandte Methylalkohol war mit Calciumspänen entwässert. Aufschäumen fand bei 115—125°, Zersetzung bei etwa 235° (k. Th.) statt.

0.1336 g Subst.: 0.1697 g CO₂, 0.0444 H₂O.

C₅H₆O₅N₂. Ber. C 34.5, H 3.5.

Gef. » 34.6, » 3.7.

Alloxan-benzylalkoholat. Ein Gemisch von 5 ccm Eisessig und 5 ccm Benzylalkohol wurde mit 1.5 g Alloxan-anhydrid erwärmt, bis Lösung eingetreten war; dann wurde durch Chlorwasserstoff entfärbt, und die Lösung auskrystallisieren gelassen. Es kamen sehr kleine, meist wenig deutlich ausgebildete Kryställchen; vielfach wetzsteinförmig, doch daneben auch in Form zugespitzter Prismen. Ausbeute 1.7 g. Nach Waschen mit Benzol und Trocknen verlor der Stoff bei etwa 200° Benzylalkohol und schmolz unter Zersetzung bei 255—256° (k. Th.).

Das Benzylalkoholat konnte aus Aceton unter Zugabe von etwas Chloroform umkrystallisiert werden: es kamen kleine, vielfach undeutlich ausgebildete Prismen mit schräger Endfläche; solche Präparate zersetzten sich schon von etwa 200° ab. Der Stoff löste sich sehr leicht in Aceton und Essigester, kaum dagegen in Benzol und Chloroform. Mit Wasser spaltet er sich auf und liefert Benzylalkohol und Alloxanhydrat.

0.2011 g Sbst.: 0.3902 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₅N₂. Ber. C 52.8, H 4.0.

Gef. » 52.9, » 3.9.

Methyl-alloxan-äthylalkoholat. Derbere, tafelförmig ausgebildete, meist zu Krusten verwachsene Kryställchen. Alkoholabgabe bei etwa 125° unter Aufschäumen; und Zersetzung von etwa 150° (k. Th.) ab. Aus 1 g Methylalloxan-anhydrid wurden 0.8 g gewonnen.

0.1945 g Sbst.: 0.2985 g CO₂, 0.0937 g H₂O.

C₇H₁₀O₅N₂. Ber. C 41.6, H 5.0.

Gef. » 41.9, » 5.4.

Dimethyl-alloxan-äthylalkoholat. Aus 1 g Dimethyl-alloxan-anhydrid wurden 0.85 g in der beschriebenen Weise gewonnen. Einzeln ausgebildete Kryställchen erwiesen sich als vierseitige Prismen mit dachförmigem Ende von monoklinem Habitus; meist sah man tannenreisartige Verwachsungen dünnerer Formen, zuweilen auch derbere Aggregate. Bei 95° schmolz der Stoff und zersetzte sich von 230° ab.

0.1914 g Sbst.: 0.3092 g CO₂, 0.0939 g H₂O. — 0.1993 g Sbst.: 0.3235 g CO₂, 0.1026 g H₂O.

C₈H₁₂O₅N₂. Ber. C 44.4, H 5.6.

Gef. » 44.0, 44.3, » 5.5, 5.8.

Dimethyl-alloxan-methylalkoholat. Aus 1 g Dimethyl-alloxan-anhydrid wurden 0.65 g Methylalkoholat in Gestalt sechseitiger, öfters unregelmäßig ausgebildeter Tafelchen gewonnen. Die Krystalle wurden mit etwas Methylalkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Sie schmolzen bei etwa 90° zu einer farblosen Schmelze, die bei Temperatursteigerung Methylalkohol abgab, gelb wurde und erstarrte und von 230° ab Zersetzung zeigte.

0.1441 g Sbst.: 0.2211 g CO₂, 0.0675 g H₂O.

C₇H₁₀O₅N₂. Ber. C 41.6, H 5.0.

Gef. » 41.8, » 5.2.

Dimethyl-alloxan-benzylalkoholat. Eine Lösung von 1 g Dimethylalloxan-anhydrid in 5 g Benzylalkohol wurde 15 Minuten gekocht, wobei die ursprünglich rote Farbe sich stark aufhellte. Binnen zweier Tage kamen aus der fast farblosen Lösung langsam 1 g derbe Krystalle. Sie schmolzen bei 185—188° und zersetzten sich unter Rötung bei 240—250° (k. Th.). Beim Erwärmen mit Wasser spalteten sie sich leicht in Benzylalkohol und Dimethyl-alloxan-hydrat.

0.1998 g Sbst.: 0.4117 g CO₂.

C₁₃H₁₄O₅N₂. Ber. C 56.1. Gef. C 56.2.

Im Anschluß an die Alkoholate wurden noch einige Phenolate aus den wasserfreien Alloxanen hergestellt.

Wasserfreies Alloxan-phenolat. Eine in der Wärme bereitete Lösung von 1 g Alloxan-anhydrid und 0.7 g Phenol (ber. 0.66 für 1 Mol.) in 10 ccm Eisessig wurde mit Chlorwasserstoff gesättigt. Langsam kam aus der Lösung 1 g Krystalle, und aus der Mutterlauge auf Ligroinzusatz noch 0.1 g. Das Rohprodukt wurde in wasserfreiem Aceton gelöst und durch Verkothen mit Chloroform auskrystalliert: sehr kleine, vielleicht rhombisch-hemiedrische Zwillinge mit abgestumpften Ecken. Rötung von 220° ab; Zersetzung bei 240—245°.

0.1561 g Subst.: 0.2908 g CO₂, 0.0489 g H₂O.
 C₁₀H₈O₅N₂. Ber. C 50.8, H 3.4.
 Gef. » 50.8, » 3.5.

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Aceton, mäßig in Eisessig, wenig in Essigester, Chloroform, Benzol und gar nicht in Ligroin.

Ein Monohydrat dieses Stoffes wurde von Boehringer in wäßriger Lösung erhalten.

Alloxan-*p*-kresolat. In eine Lösung von 1 g Alloxan-anhydrid und 0.8 g *p*-Kresol in 10 ccm heißem Eisessig wurde Chlorwasserstoff geleitet. Bald setzte Krystallisation ein. Die Krystallmasse wurde in wenig Aceton gelöst und unter Chloroformzusatz krystallisieren gelassen. Ausbeute 1.3 g. Zersetzungspunkt 228—230° (k. Th.) — entsprechend den Angaben C. F. Boehringers & Söhne, die den gleichen Stoff in wäßriger Lösung bereiteten. Der Stoff löst sich sehr leicht in Aceton und Essigester, kaum in Chloroform und Benzol. In kochendem Wasser löst er sich ziemlich, in kaltem wenig. Die wäßrige Lösung zeigt Fäkalgeruch. Ein Vergleichspräparat wurde nach Boehringers Patentvorschrift hergestellt.

0.1997 g Subst.: 0.3865 g CO₂, 0.0706 g H₂O.
 C₁₁H₁₀O₅N₂. Ber. C 52.8, H 4.0.
 Gef. » 52.8, » 4.0.

Zur Herstellung wasserfreien Alloxans eignete sich der Stoff nicht. Bei mehrstündigem Erhitzen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe auf 150° verlor er nur wenig an Gewicht; bei weiterem Erhitzen auf 175° trat langsam Zersetzung ein; aus dem rotbraunen Rückstande ließ sich kein Alloxan-anhydrid isolieren.

Dimethyl-alloxan-*p*-kresolat. Eine Lösung von 1 g Dimethylalloxan-anhydrid und 0.8 g *p*-Kresol in 5 ccm Eisessig wurde mit 20 ccm Chloroform versetzt. Es krystallisierten langsam 0.5 g glänzende, sehr kurze, meist sechsseitige Prismen von monoklinem Habitus mit dachförmiger Endigung, deren eine Dachfläche meist stärker ausgebildet war. Aus der Mutterlauge fielen auf Zugabe von 20 ccm Ligroin noch 0.25 g. Der Stoff löste sich sehr leicht in Aceton, Eisessig, Essigester; leicht in Wasser, sehr wenig in Benzol und Chloroform

und kaum in Ligroin. Er schmolz bei 105° und zersetzte sich bei 240—250° (k. Th.).

0.1514 g Sbst.: 0.3106 g CO₂, 0.0718 g H₂O.

C₁₃H₁₄O₅N₂. Ber. C 56.1, H 5.1.

Gef. » 55.95, » 5.3.

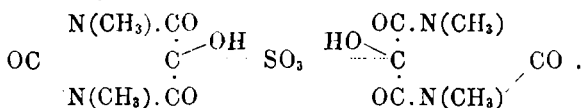
Sulfite der Alloxane.

(Nach Versuchen von Herrn J. Kartte.)

Dimethyl-alloxan-sulfit.

Dimethyl-alloxan vereinigt sich in wäßriger Lösung mit schwefliger Säure zu einer Verbindung. Aus einer mit Schwefeldioxyd gesättigten Lösung von 2 g Dimethyl-alloxan-dihydrat in 5 ccm Wasser schieden sich beim Stehen im Vakuumexsiccator reichlich farblose Krystalle aus, und zwar Prismen, die sich zu derben Krusten vereinigten. Die noch feuchte Krystallmasse wurde auf Ton abgepreßt, mit einigen Tropfen Aceton und dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute etwa 2 g, d. h. fast quantitativ.

Der Stoff ist hygroskopisch, so daß seine Analyse Schwierigkeiten machte; auch hält er schweflige Säure fest. Die gefundenen Werte zeigen, daß ein Mol schweflige Säure sich mit zwei Mol Dimethyl-alloxan vereinigt hat; außerdem ist Krystallwasser zugegen. Daraus leitet sich die folgende Konstitutionsformel ab.



0.1616 g Sbst.: 0.1666 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.1609 g Sbst.: 0.1645 g CO₂, 0.0620 g H₂O. — 0.1622 g Sbst.: 0.1658 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.1626 g Sbst.: 15.5 ccm N (19°, 763 mm). — 0.1930 g Sbst.: 0.1106 g BaSO₄. — 0.2110 g Sbst.: 0.1182 g BaSO₄. — 0.1455 g Sbst.: 0.0800 g BaSO₄ 1).

C₁₂H₁₄O₁₁N₄S, 4 H₂O.

Ber. C 29.1, H 4.5, N 11.3, S 6.5.

Gef. » 28.1, 27.9, 27.9, » 4.5, 4.3, 4.6, » 11.0, » 7.9, 7.7, 7.6.

Jedenfalls liegt kein Additionsprodukt zweier Mole Dimethyl-alloxan an ein Mol Schwefeldioxyd C₁₂H₁₂O₁₀N₂S vor. Denn dann hätte sich der gleiche Stoff aus dem Anhydride und Schwefeldioxyd bilden müssen. Ein Versuch zeigte, daß das nicht der Fall ist. Unter sorgfältigem Fernhalten von Wasser wurde Schwefeldioxyd bis zur Sättigung in eine Lösung von wasserfreiem Dimethylalloxan in Chloroform

1) Die Schwefelbestimmungen sind mit Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführt.

geleitet; dabei hellte sich die Orangefarbe der Lösung kaum merklich auf. Dann wurde die Lösung in demselben Fraktionierkölbchen, in dem sie hergestellt war, bei weiterem Schwefeldioxyd-Durchleiten unter Druckverminderung bei Zimmertemperatur eingedunstet. Es hinterblieb ein tiefgelber Stoff, der keinen Schwefel enthielt und sich als Dimethylalloxan-anhydrid erwies.

Dimethylalloxan-sulfit löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, weniger in Aceton und Essigester, wenig in Benzol, Chloroform und Eisessig und kaum in Äther. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen ist gegen etwa 75° Zersetzung und Abgabe von Schwefeldioxyd zu beobachten. Der Rückstand wird wieder fest, färbt sich gegen 180° rot und schmilzt unter beginnender Zersetzung ungefähr bei 270—272°. Dimethylalloxan-sulfit ist farblos. Bei tagelangem Aufbewahren im Vakuumexsiccator wird es gelblich, indem offenbar etwas Schwefeldioxyd fortgeht; doch tritt diese Spaltung zunächst sehr langsam auf. Erst bei wochenlanger Fortsetzung entstehen schwefelgelbe Produkte, die im wesentlichen aus einem Gemische von Dimethylalloxan-anhydrid und seinem Hydrate bestehen.

Es gelang nicht, ein salzsaures Salz vom Dimethylalloxan zu fassen. Unter Fernhalten von Wasser wurde Chlorwasserstoff bis zur Sättigung in eine Lösung von wasserfreiem Dimethylalloxan in Chloroform geleitet, wobei die orange Farbe der Lösung in hellgelb überging. Dann wurde unter weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff evakuiert; das Lösungsmittel destillierte bei Zimmertemperatur ab; der orangefarbene sirupöse Rückstand wurde schließlich fest und erwies sich als Dimethylalloxan-anhydrid. Ebenso wenig erfolgte eine Vereinigung, als Chlorwasserstoff über trocknes, wasserfreies Dimethylalloxan geleitet wurde, auch nicht beim Erwärmen. Bei höherer Temperatur sublimierte Dimethylalloxan im Chlorwasserstoffstrom unverändert über.

Monomethylalloxan-sulfit.

In genau gleicher Weise wurde aus Methylalloxan ein Methylalloxan-sulfit $C_{10}H_{10}O_{11}N_4S, 4H_2O$ erhalten. Das Rohprodukt hielt regelmäßig überschüssige schweflige Säure fest, so daß bei der Analyse zu viel Schwefel gefunden wurde. Durch Aufnehmen mit Wasser, Eindunsten der Lösung im Vakuumexsiccator, in dem nachher deutlich Schwefeldioxyd zu riechen war, Aufstreichen der Krystallmasse auf Ton und Wiederholen, bis kein Schwefeldioxyd mehr abgegeben wurde, entstanden reinere Präparate.

0.1606 g Sbst.: 0.1462 g CO_2 , 0.0528 g H_2O . — 0.1492g Sbst.: 15.1 ccm N (20°, 758 mm). — 0.1918 g Sbst.: 0.1164 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{10}O_{11}N_4S, 4H_2O$. Ber. C 25.7, H 3.9, N 12.0, S 6.9.

Gef. » 24.8, » 3.7, » 11.6, » 8.3.

Die Kryställchen erwiesen sich unter dem Mikroskope als sehr feine Prismen, die sich am Ende meist weißförmig zu einer leicht abgeschrägten Endkante verjüngten. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen wurde von 110° ab Gelbfärbung und bei etwa 148—150° Zersetzung beobachtet. Der Stoff löste sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, weniger in Essigester und Chloroform, und nicht in Äther.

Alloxan-sulfit.

Daß sich Alloxan in wäßriger Lösung mit Schwefeldioxyd vereinigt, haben schon Liebig und Wöhler¹⁾ beobachtet, das Umsetzungsprodukt aber weder gefaßt noch untersucht. Es wurde leicht in der beschriebenen Weise gewonnen und durch Absaugen auf Ton, Waschen mit wenig Alkohol und Äther und Trocknen im Vakuum-exsiccator gereinigt. Es enthält kein Krystallwasser.

0.1592 g Sbst.: 0.1476 g CO₂, 0.0341 g H₂O. — 0.1415 g Sbst.: 19.2 ccm N (20°, 758 mm). — 0.1968 g Sbst.: 0.1218 g BaSO₄. — 0.2050 g Sbst.: 0.1292 g BaSO₄.

C₈H₆O₁₁N₄S. Ber. C 26.2, H 1.7, N 15.3, S 8.8.

Gef. » 25.3, » 2.4, » 15.5, » 8.6, 8.7.

Der Stoff löste sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, Methylalkohol und Essigsäureanhydrid, weniger in Essigester und kaum in Eisessig, Chloroform und Äther. Aus Wasser kamen Blättchen von rhombischem Habitus. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen trat gegen 184° Aufschäumen ein. Beim Lösen in Wasser und Krystallisieren durch Eindunsten der Lösung im Exsiccator wurde schweflige Säure nicht abgegeben, wie die Analyse des Produktes zeigte.

0.1579 g Sbst.: 0.0981 g BaSO₄.

C₈H₆O₁₁N₄S. Ber. S 8.8. Gef. S. 8.6.

Einwirkung der Alloxan-anhydride auf Harnstoffe.

(Nach Versuchen von Herrn J. Kartte.)

Bei Einwirkung von Dimethyl-alloxan-hydrat auf Dimethylharnstoff²⁾ war statt des Tetramethyl-harnsäureglykols dessen Abbauprodukt Allokaffein erhalten worden. Es lag nahe zu versuchen, ob unter Ausschluß von Wasser sich das Glykol bilde. Der Versuch lehrte, daß das nicht der Fall ist.

Äquimolekulare Mengen von Dimethylalloxan-anhydrid und Dimethylharnstoff wurden in alkoholischer oder essigsaurer oder Chloroform-Lösung bei Zimmertemperatur gemengt und im Vakuumexsiccator eindunsten gelassen.

¹⁾ J. Liebig und Fr. Wöhler, A. 26, 268, 274 [1838].

²⁾ H. Biltz, B. 43, 1604 [1910].

Die Stoffe waren sorgfältig von Wasser befreit, und jeder Zutritt von Wasser war während des Versuches vermieden. Aus den meist tiefroten, mit Schmierer durchsetzten Krystallmassen war nur Allokaffein zu gewinnen. Die Ausbeute betrug unter diesen Verhältnissen etwa 30% der berechneten. Wurde in die Chloroformlösung der beiden Stoffe Chlorwasserstoff geleitet, und dann im Vakuumexsiccator eindunsten gelassen, so bildete sich ebenfalls nur Allokaffein, die Ausbeute stieg aber auf 80% der berechneten.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Einwirkung von Alloxan-anhydrid auf Dimethyl-harnstoff studiert. Als Lösungsmittel wurden Alkohol oder Eisessig, beide von 70—80°, verwendet. Beim Eindunsten der Lösungen im Vakuumexsiccator wurde in beiden Fällen 7.9-Dimethyl-harnsäureglykol¹⁾, und zwar in reichlicher Ausbeute erhalten.

Die Umsetzungen von Harnstoffen mit wasserfreien Alloxanen erfolgen also in gleichem Sinne als mit den Alloxanhydraten.

Über die Gewinnung von Dimethyl- und Tetramethyl-alloxantin.

Methylalloxan wird bekanntlich durch Oxydation von Theobromin, Dimethylalloxan durch Oxydation von Kaffein hergestellt. Zur Herausarbeitung aus der Oxydationsflüssigkeit werden sie gewöhnlich mittels Reduktion in die schwer löslichen Dimethyl-alloxantin und Tetramethyl-alloxantin übergeführt, die sich ihrerseits dann leicht mit wenig Salpetersäure zu den Alloxanen oxydieren lassen.

Ich habe als Reduktionsmittel lange Zeit den von E. Fischer²⁾ empfohlenen Schwefelwasserstoff verwandt. Es zeigten sich aber wesentliche Unbequemlichkeiten bei der Herstellung von Tetramethyl-alloxantin, weil zu seiner Trennung von dem mitgefallenen Schwefel infolge seiner Schwerlöslichkeit sehr große Massen Wasser erforderlich sind. Viel besser eignet sich Stannochlorid, das zur Reduktion von Alloxanen schon von Wöhler und Liebig³⁾, von Liebig⁴⁾ und von Andreasch⁵⁾ empfohlen wurde.

Da im Laufe der letzten Jahre für meine Untersuchungen reichliche Mengen Methyl-alloxan und Dimethyl-alloxan gebraucht wurden, war Gelegenheit zu Erfahrungen über ihre Gewinnung gegeben; diese Erfahrungen seien als Arbeitsvorschriften, an deren Ausarbeitung sich wesentlich Hr. Dr. K. Strufe beteiligt hat, wiedergegeben. Sie weichen von den bisherigen Angaben nur in Einzelheiten ab.

¹⁾ H. Biltz, B. 43, 1514 [1910].

²⁾ E. Fischer, A. 215, 258 [1882].

³⁾ Fr. Wöhler und J. Liebig, A. 26, 266 [1838].

⁴⁾ J. Liebig, A. 147, 367 [1868]. ⁵⁾ R. Andreasch, M. 16, 19 [1895].

Tetramethyl-alloxantin und Dimethyl-alloxan. Entsprechend der Vorschrift E. Fischers¹⁾ wurden in einigen Halbliter-Kolben je 25 g Kaffein in 35 g konzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösungen mit je 75 ccm Wasser gemischt und unter Erhitzen auf mäßig warmem Wasserbade auf etwa 50° während 1½–2 Stunden nach und nach mit je 10 g gepulvertem Kaliumchlorat (ber. 9.7 g) versetzt, wobei das zuerst entstehende 8-Chlorkaffein sich schließlich löst. Die Lösungen wurden dann vereinigt und zunächst unter der Wasserleitung, weiterhin mit Eis gekühlt, während zur Entfernung freien Chlors ein Luftstrom durchgesaugt wurde. Nach zwei Stunden wurde von einer aus Apokaffein und wenig Isoapokaffein bestehenden Fällung abgesaugt und zum fast farblosen Filtrate unter weiterem Kühlen mit Eis eine ebenfalls kalte Lösung von Stannochlorid hinzugegossen, die durch Lösen von 13.5 g kristallisiertem Stannochlorid (ber. 13.45 g) in 10 ccm konzentrierter Salzsäure und Mischen mit 10 ccm Wasser bereitet war. Zweckmäßig wurde dauernd mittels Durchsaugens von Luft gemischt. Dabei fielen etwa 17 g Tetramethyl-alloxantin, d. h. 84% der berechneten Ausbeute²⁾, in Kryställchen aus. Nach zwei bis drei Stunden war die Ausscheidung beendet; nur selten kam aus dem Filtrate beim Stehen im Eisschranke über Nacht noch ein kleiner Rest.

Das Tetramethyl-alloxantin enthielt gewöhnlich eine geringe Beimengung von Apo- und Isoapokaffein³⁾; durch zweimaliges Auskochen mit wenig Wasser konnten diese Stoffe entfernt werden, ohne daß wesentliche Mengen Tetramethyl-alloxantin sich lösten. Ein Verlust kann völlig vermieden werden, wenn erst nach dem Abkühlen abfiltriert wird. Größere Mengen der Kaffolide entstehen, wenn die Oxydation des Kaffeins zu schnell verläuft.

Zur Überführung in Dimethyl-alloxan wurde das Tetramethyl-alloxantin in einer Schale mit wenig Wasser gemischt und unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade nach und nach durch Zugabe kleiner Mengen konzentrierter Salpetersäure in Lösung gebracht. Die Lösung wurde, wenn nötig, filtriert und in einer flachen Krystallisierschale im Vakuumexsiccator auskrystallisieren gelassen. Durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser wurde ein reines Präparat in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

Daß bei der Reduktion mit Stannochlorid Dimethyl-dialursäure als Nebenprodukt entstände, wie Andreasch vermutete, haben wir auch bei genauer Einhaltung seiner Versuchsanordnung nicht finden können. Auch wurde Tetramethyl-alloxantin durch Stannochloridlösung nicht verändert.

Dimethyl-alloxantin und Methyl-alloxan. In genau der eben beschriebenen Weise wurde ein Gemisch von 20 g Theobromin, 32 g konzentrierter Salzsäure und 50 ccm Wasser langsam mit 10 g gepulvertem Kalium-

¹⁾ E. Fischer, A. **215**, 257 [1882]; vergl. auch R. Andreasch, M. **16**, 19 [1895].

²⁾ Nach den bisherigen Vorschriften wurde nur eine Ausbeute von 60–70%, und zwar viel weniger bequem, erhalten.

³⁾ H. Biltz, B. **43**, 1628 [1910].

chlorat (ber. 9.1 g) bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur oxydiert¹⁾. Beim Kühlen der Lösung mit Eis und Durchsaugen eines Luftstromes zur Entfernung elementaren Chlors fiel ein farbloser Niederschlag, der wesentlich aus 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol bestand, in fast 10% des angewandten Theobromins aus. Das Filtrat wurde bei 0° durch Zutropfen einer Lösung von 13 g krystallisiertem Stannochlorid in 10 ccm konzentrierter Salzsäure reduziert. Nachdem die Mischung über Nacht im Eisschranke gestanden hatte, wurde abgesaugt. Ausbeute 10–11½ g Dimethyl-alloxantin, d. h. 57–65% der berechneten Ausbeute. Nach der Schwefelwasserstoffmethode, die übrigens infolge der hohen Löslichkeit des Dimethyl-alloxantins hier auch brauchbar ist, wurden nicht über 40% Ausbeute erhalten. Dimethyl-alloxantin-Lösungen bleiben leicht übersättigt.

Dimethyl-alloxantin wurde in üblicher Weise mit Salpetersäure zu Methyl-alloxan oxydiert. Methyl-alloxan krystallisiert aus etwa der 1½-fachen Menge Wasser, zu dem ein Tropfen Salzsäure zugesetzt ist, beim Stehen im Exsiccator in schönen, derben Krystallen. Durch Absaugen, Waschen mit Aceton und Äther und Trocknen im Vakuumexsiccator wurde ein reines Präparat erhalten, das sich entsprechend den Angaben von E. Fischer und Clemm²⁾ als krystallwasserfreies Monohydrat erwies.

0.1073 g Subst.: 0.1727 g CO₂, 0.0452 g H₂O.

C₅H₆O₅N₂. Ber. C 34.5, H 3.5.

Gef. » 34.3, » 3.7.

Nach ihren Eigenschaften bilden die drei Alloxantine ebensowenig eine Reihe mit steigenden oder fallenden Werten wie die drei Alloxane. Auch hier stehen sich Alloxantin und sein Tetramethyl-Derivat nahe, während das Dimethyl-alloxantin aus der Reihe fällt. Alloxantin wurde von 225° ab gelb und zersetzte sich bei 253–255°; Dimethyl-alloxantin wurde von 195° ab gelb und zersetzte sich bei 210–215° und Tetramethyl-alloxantin wurde von 210° ab gelb und zersetzte sich bei 245°. Die Löslichkeiten der drei Stoffe in siedendem Wasser betragen etwa 6, 55, 11.

Ich danke Hrn. Dr. E. Topp, Hrn. Dr. K. Strufe und Hrn. J. Karte bestens für ihre eifrige Mitarbeit.

Breslau, Chemisches Universitätslaboratorium.

¹⁾ Vergl. E. Fischer, A. 215, 304 [1882]; R. Maly und R. Andreasch, M. 2, 107 [1882].

²⁾ E. Fischer und H. Clemm, B. 30, 3090 [1897].