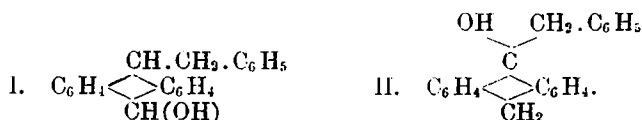


den, doch ist als Schmelzpunkt von ihm die Temperatur 130—140° angegeben worden. Wir erhielten schöne Krystalle und gut übereinstimmende Analysenresultate. Diese Verbindung, für die Bach die Strukturformel I aufstellt, während ihr nach dem Vorhergesagten meiner Ansicht nach die Formel II zukommt, bildet sich durch die Überreduktion des Benzyl-oxanthrons:



Die Überreduktion verläuft an der C:O-Gruppe. Die Resultate der Elementaranalyse sind folgende:

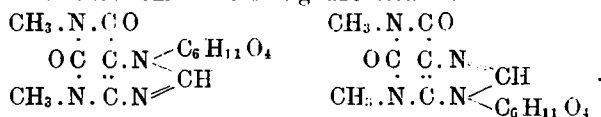
0.1298 g Sbst.: 0.4230 g CO₂, 0.0540 g H₂O.
 C₂₁H₁₈O. Ber. C 88.10, H 6.30.
 Gef. » 88.02, » 6.95.

158. Emil Fischer und Kálmán v. Fodor: Notiz über Theophyllin-rhamnosid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. März 1914.)

Das Verfahren, welches kürzlich für die Bereitung der Purin-glucoside beschrieben wurde¹⁾, läßt sich auf die Rhamnose anwenden, sobald man den Zucker in die der Acetobromglucose entsprechende Aceto-brom-rhamnose umgewandelt hat, denn diese kann mit den Silbersalzen der Purine leicht in Reaktion gebracht werden. Wir haben den Vorgang zunächst beim Theophyllin untersucht und aus seinem Silbersalz durch Erhitzen mit Acetobromrhamnose in Xylol-lösung das Triacetyl-theophyllin-rhamnosid hergestellt. Durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak entsteht daraus das Theophyllin-rhamnosid selbst, für welches die Wahl zwischen den folgenden Strukturformeln vorläufig unentschieden bleibt:



Das Rhamnosid ist das erste synthetische Pentosid eines Purinkörpers und steht deshalb in Bezug auf den Zuckerrest den bio-

¹⁾ E. Fischer und B. Helferich, B. 47, 210 [1914].

logisch wichtigen Ribosiden etwas näher als die früher beschriebenen Glucoside.

Beim Theobromin geht die Kupplung mit Acetobromrhamnose schwerer vonstatten, und das Produkt ist viel unbeständiger. Infolgedessen war die Ausbeute an Acetylkörper so schlecht, daß wir auf die Darstellung des freien Glucosids verzichtet haben. Die Acetobromrhamnose haben wir aus der sirupösen Acetylramnose mit Eisessig-Bromwasserstoff hergestellt und nur im reinen krystallisierten Zustande angewandt¹⁾.

Triacetyl-theophyllin-rhamnosid, $C_7H_7O_2N_4 \cdot C_6H_8O_4(C_2H_3O)_3$.

8.2 g scharf getrocknetes Theophyllin-silber werden mit einer Lösung von 10 g Acetobromrhamnose in 40 g scharf getrocknetem Xylol 15 Minuten unter öfterem kräftigen Schütteln am Rückflußkühler gekocht und die noch heiße Lösung vom gebildeten Bromsilber abfiltriert. Beim Erkalten scheidet sich wenig Theophyllin aus (ca. 0.5 g). Die abermals filtrierte Lösung hinterläßt beim Verdampfen unter stark vermindertem Druck einen schwach gelb gefärbten Sirup. Löst man ihn in der 2—3-fachen Menge warmem Essigäther, so scheidet sich nach mehrstündigem Stehen in der Regel noch eine Spur Theophyllin aus. Wird dann die Essigätherlösung mit dem 6—8-fachen Volumen Petroläther versetzt, so fällt ein Sirup, der in ca. 30 ccm Alkohol gelöst wird. Beim längeren Stehen dieser alkoholischen Lösung im Eisschrank pflegt die Krystallisation einzutreten. Auch die vom Sirup abgegossene Essigäther-Petroläther-Lösung scheidet bei längerem Stehen große Krystalle des Acetylkörpers aus. Ist man einmal im Besitz von Krystallen, so läßt sich die Operation in der Weise abkürzen, daß man direkt den beim Verdampfen des Xylols bleibenden Sirup in Alkohol löst und nach Eintragen von Impfkristallen stehen läßt. Die Ausbeute beträgt etwa 8 g oder 62% der Theorie, berechnet auf Acetobromrhamnose.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Das im Vakuumexsiccator getrocknete Präparat verlor bei 107° über Phosphorpentoxyd kaum an Gewicht.

0.1724 g Sbst.: 0.3180 g CO₂, 0.0835 g H₂O. — 0.1508 g Sbst.: 16.4 ccm N (18°, 752 mm über 33-proz. KOH). — 0.1882 g Sbst.: 0.3465 g CO₂, 0.0913 g H₂O.

$C_{19}H_{21}O_9N_4$ (452.23). Ber. C 50.42, H 5.35, N 12.39.
Gef. » 50.31, 50.21, » 5.42, 5.43. » 12.46.

Die Drehung wurde in Acetyltetrachlorid bestimmt.

¹⁾ Die ausführliche Beschreibung der Substanz wird später erfolgen.
Fischer.

0.3208 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung 5.4799 g. $d_4^{21} = 1.573$.
Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 4.5° nach links. Mithin
 $[\alpha]_D^{20} = -48.87^\circ$.

Eine zweite Bestimmung gab -48.6° .

Die Substanz sintert im Capillarrohr gegen 133° und schmilzt bei $135-136^\circ$ (korr.) zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit. Sie löst sich leicht in Äther, Chloroform, Essigäther und heißem Alkohol, schwer in heißem Ligroin. Aus Alkohol krystallisiert sie in dicken, flächenreichen Formen.

Theophyllin-rhamnosid, $C_7H_7O_2N_4 \cdot C_6H_{11}O_4$.

10 g Acetylkörper werden in 70 ccm heißem, trockenem Methylalkohol gelöst und das gleiche Volumen einer kaltgesättigten, methylalkoholischen Ammoniak-Lösung zugegeben. Nach $3\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird kurz aufgeköcht, dann unter vermindertem Druck verdampft und der farblose feste Rückstand in etwa 30 ccm heißem Alkohol gelöst. Bei mehrstündigem Stehen im Eisschrank fällt das Rhamnosid zum größten Teil als fast farblose, krystallinische Masse aus. Die Ausbeute beträgt etwa 6.3 g oder 87% der Theorie. Zur völligen Reinigung wird 1—2-mal aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

Für die Analyse war bei 15—20 mm und 107° über Phosphorpentoxyd getrocknet, wobei aber die exsiccator-trockne Substanz nur wenig an Gewicht verlor.

0.1764 g Subst.: 0.3098 g CO_2 , 0.0925 g H_2O . — 0.1598 g Subst.: 23.5 ccm N (17° , 763 mm über 33-proz. KOH). — 0.1334 g Subst.: 0.2339 g CO_2 , 0.0675 g H_2O . — 0.1284 g Subst.: 19.0 ccm N (18° , 759 mm über 33-proz. KOH).

$C_{13}H_{18}O_6N_4$ (326.18). Ber. C 47.83, H 5.56, N 17.18.
Gef. » 47.90, 47.82, » 5.87, 5.66, » 17.17, 17.10.

0.2695 g Subst. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 2.9603 g. $d_4^{21} = 1.027$.
Drehung im 1-dm-Rohr bei 22° für Natriumlicht 7.29° nach links. Mithin
 $[\alpha]_D^{22} = -77.97^\circ$.

Eine zweite Bestimmung mit einem andren Präparat ergab 78.6° .

Das Theophyllin-rhamnosid schmilzt nach geringem Sintern bei $167-168^\circ$ (korr. $169-170^\circ$) zu einer farblosen Flüssigkeit. Es löst sich sehr leicht in Wasser und schmeckt ziemlich stark bitter. In warmem Alkohol ist es ziemlich leicht, im kaltem recht schwer löslich. In Äther, Chloroform, Benzol ist es fast unlöslich. Es reduziert Fehlingsche Lösung bei kurzem Kochen gar nicht. Beim Erwärmen mit 5-prozentiger Salzsäure wird es ziemlich rasch hydrolysiert. Phosphorwolframsäure gibt mit der nicht zu verdünnten Lösung eine Fällung.

Triacetyl-theobromin-rhamnosid, $C_7H_7O_2N_4 \cdot C_6H_8O_4(C_2H_3O)_3$.

4 g scharf getrocknetes Theobromin-silber wurden mit einer Lösung von 5 g Acetobrom-rhamnose in 40 g Xylol 5 Minuten unter öfterem Schütteln gekocht. Die heiß filtrierte Flüssigkeit schied beim Erkalten eine geringe Menge Theobromin ab. Aus der abermals filtrierten und mit der 4—5-fachen Menge Petroläther versetzten Lösung fiel ein dicker Sirup, der beim Auslaugen mit etwa 40 ccm Äther zum größten Teil in Lösung ging, während ein fester Teil zurückblieb. Dieser wird in wenig warmem Alkohol gelöst; scheidet sich dabei wieder etwas Theobromin ab, so muß man heiß filtrieren; beim Erkalten fällt das Triacetyl-theobromin-rhamnosid krystallinisch aus. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es kleine, glänzende Blättchen. Leider betrug die Ausbeute an reiner Substanz nur 0.2—0.3 g.

0.1512 g Subst. (im Vak. über P_2O_5 getr.): 0.2774 g CO_2 , 0.0712 g H_2O .
0.1473 g Subst.: 16 ccm N (17.5°, 759 mm über 33-proz. KOH).

$C_{19}H_{24}O_9N_4$ (452.23). Ber. C 50.42, H 5.35, N 12.39.

Gef. » 50.04, » 5.27, » 12.60.

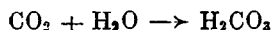
Die Substanz schmilzt gegen 222° (korr.) zu einer trüben, braunen Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen schwarzbraun und gegen 250—260° klar wird. Sie löst sich ziemlich leicht in warmem Alkohol, schwerer in Essigäther und sehr schwer in Äther. Sie reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen stark.

169. A. Thiel und R. Strohecker: Die Dynamik der Zeitreaktion zwischen wäßriger Kohlensäure und Basen.

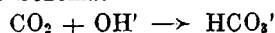
Aus der Abteilung für Physikalische Chemie beim Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 14. März 1914.)

Die Beobachtung, daß die langsame Neutralisation wäßriger Kohlensäure mit starken Basen wesentlich rascher erfolgt, als mit schwachen bei gleicher Konzentration, hat den einen von uns veranlaßt, die ursprünglich gemachte Annahme, das Tempo der genannten Zeitreaktion werde durch die Geschwindigkeit der Hydratation des Kohlendioxyds:



angegeben, fallen zu lassen und durch die Annahme einer (praktisch irreversiblen, bimolekularen Reaktion zwischen Kohlensäure-anhydrid und Base im Sinne des Schemas



zu ersetzen ¹⁾.

¹⁾ B. 46, 869 [1913]. Siehe auch F. Auerbach, B. 38, 2835 [1905].