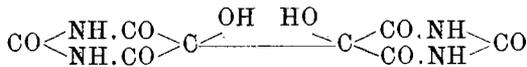


**65. Einar Billmann und Johanne Bentzon: Über Alloxan und Alloxanthin.**

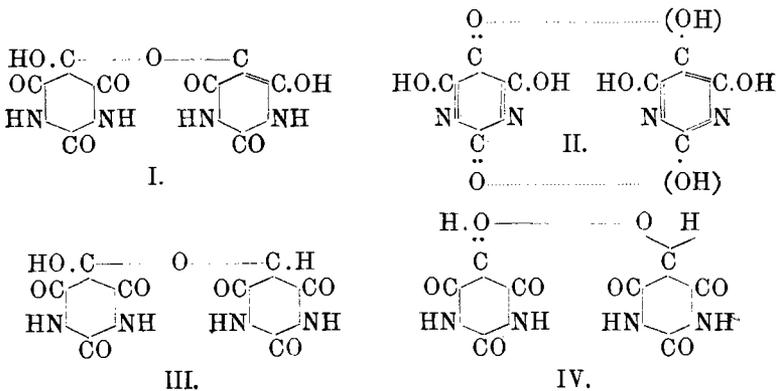
[Aus dem Chem. Laboratorium der Universität zu Kopenhagen.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1917.)

Für das Alloxanthin sind verschiedene Konstitutionsformeln vorgeschlagen worden, um dadurch seine Eigenschaften, vor allem seine Bildung aus Alloxan und Dialursäure, zu veranschaulichen. Gegen die ältere Auffassung, nach welcher das Alloxanthin eine Art Pinakon sei und die Konstitutionsformel:



habe, stehen die von Piloty und Finkh (I.)<sup>1)</sup>, Willstätter und Piccard (II.)<sup>2)</sup>, Slimmer und Stieglitz (III.)<sup>3)</sup> und von Richter (IV.)<sup>4)</sup> vorgeschlagenen Formeln:



Die beiden ersteren dieser Formeln bauen auf vermeintliche Analogien zwischen Alloxanthin und Chinhydrin, die Formel III faßt das Alloxanthin als ein Halbacetal auf, in Richters Formel endlich wird es als eine Oxoniumverbindung gedeutet. Sämtliche Formeln dürfen, soweit wir sehen können, nur als Vorschläge, nicht als unzweideutige Versuchsergebnisse, betrachtet werden.

In neuester Zeit hat Thunberg<sup>5)</sup> gefunden, daß die Löslichkeit des Alloxanthins in Wasser sehr stark abnimmt, wenn das Wasser mit Alloxan versetzt wird. Wegen der Analogie mit dem Verhalten der elektrolytisch dissoziierten Körper bei Anwesenheit anderer Körper,

<sup>1)</sup> A. 333, 58 [1904].    <sup>2)</sup> B. 41, 1464 [1908].

<sup>3)</sup> Am. 31, 661 [1904].    <sup>4)</sup> B. 44, 2155 [1912].

<sup>5)</sup> Skand. Archiv für Physiologie 33, 218 [1916].

mit denen-sie ein Ion gemein haben, sieht Thunberg hierin eine Stütze für die Oxoniumformel. Wir können dieser Auffassung nicht beitreten, da eine jede Formel, die überhaupt eine Dissoziation zu Alloxan und Dialursäure erklärt, auch diese Löslichkeitsbeeinflussung ungezwungen erklären würde. Die Dissoziation des Alloxanthins hat jedoch ein so großes Interesse für die genauere Kenntnis dieser Verbindungstypen, daß wir sein Verhalten in dieser Hinsicht eingehend untersucht haben. Es hat sich dadurch ergeben, daß die Löslichkeit des Alloxanthins in Gegenwart von Alloxan dem Massenwirkungsgesetz gehorcht, und daß seine Dissoziationskonstante bestimmt werden konnte.

Wir haben erst versucht, die Löslichkeit des Alloxanthins in Wasser sowohl ohne wie in Gegenwart von Alloxan möglichst genau zu bestimmen. Dafür brauchten wir ein Verfahren zur Bestimmung des Alloxanthins neben Alloxan, und wir haben gefunden, daß diese Bestimmung durch Titration mit Jod-Jodkalium-Lösung glatt und sehr genau erzielt wird.

Das Alloxan ist bekanntlich ein sehr wirksames Oxydationsmittel. Versetzt man einige ccm einer 10-prozentigen wäßrigen Lösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure und gibt dann einige Krystalle von Kaliumjodid dazu, dann färbt sich die Lösung sofort tiefbraun in der unmittelbaren Umgebung der Krystalle, wo die Kaliumjodid-Lösung sehr konzentriert ist, und beim Umrühren wird die ganze Lösung dunkelgelb bis braun gefärbt. Wird aber dann mit Wasser 50—100 ccm verdünnt, dann verschwindet die Farbe vollständig, und selbst nach Zugabe von Stärkelösung wird keine Bläuung beobachtet. Der Versuch illustriert sehr nett und rasch die reziproke Reaktion:



Daneben hat sie aber für unsere besonderen Zwecke das Interesse, daß die Tatsache, daß das Gleichgewicht in verdünnter Lösung praktisch ganz nach links liegt, eine Titration der Dialursäure und somit auch des Alloxanthins mit Jod-Jodkalium-Lösung ermöglicht, und zwar entsprechen dabei 2 Atome Jod 1 Molekel Alloxanthin, welches ja aus 1 Molekel Alloxan und 1 Molekel Dialursäure gebildet ist und von 2 Atomen Jod zu 2 Molekeln Alloxan oxydiert wird.

Bei dieser Titration muß man aber die Lösung auf das Peinlichste gegen Berührung mit Luftsauerstoff hüten, weil das Alloxanthin, wie Thunberg<sup>1)</sup> und andere nachgewiesen haben, dabei rasch zu Alloxan oxydiert wird.

<sup>1)</sup> l. c.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen haben wir deshalb das Wasser zuerst unter Durchleiten von Kohlendioxyd ausgekocht und im Kohlendioxydstrom erkalten gelassen. Wir fanden bei 4 und 12 Stdn. Rotationszeit dieselben Löslichkeiten.

Um Sauerstoff auszuschließen, wurden die zu benutzenden Flaschen (Selterflaschen mit Patentverschluß) mit Kohlendioxyd gefüllt; unter Zuleitung von Kohlendioxyd wurde das Wasser, Alloxanthin und eventuell Alloxan zugegeben und endlich die Flasche verschlossen. Wenn die Flaschen lange genug rotiert hatten, wurden sie zum Absetzen aufrecht in den Thermostaten gehängt. Die Proben wurden auf folgende Weise entnommen. Eine Pipette (Fig. 1) mit einem etwa 300 ccm fassenden Behälter A, einem gewöhnlichen Glashahn B und dem Dreiweghahn C wurde mit Kohlendioxyd gefüllt und dann an der Wasserluftpumpe evakuiert. Die Spitze des Dreiweghahns wurde mit einem Glasrohr D, der Hahn B mit einem T-Rohr verbunden. An dem unteren Ende der Pipette wurde ein kleines Glasrohr E mit einem Wattefilter angeschlossen. Dann wurde ein rascher Strom von Kohlendioxyd durch das T-Rohr und den Gummischlauch F geleitet, die Flasche geöffnet und das Rohr E in die Flüssigkeit getaucht. Durch Saugen bei D wurde die Pipette von E bis D mit der Lösung gefüllt und die atmosphärische Luft in diesem Abteil verdrängt. Dann wurde C so gestellt, daß die Lösung in A hineingesaugt wurde,

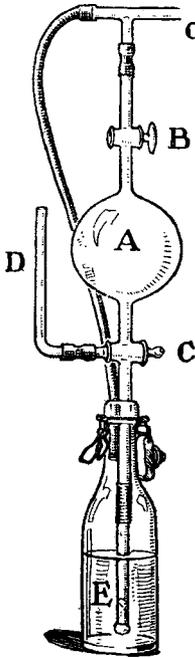


Fig. 1.

C wiederum geschlossen und B geöffnet, so daß in A Kohlendioxyd eingelassen wurde. Das Rohr E wurde nun abgetrennt, und die Lösung wurde von der Pipette in verschiedene, mit Glasstopfen schließbare Kolben gefüllt.

Gewöhnlich wurden drei Proben genommen, nämlich eine für die Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach Kjeldahls Verfahren und zwei für die Bestimmung des Alloxanthins durch Titration. Die beiden letzteren Proben wurden in Kolben aufgenommen, die mit Kohlendioxyd gefüllt und mit einer bekannten Menge Jod-Jodkalium-Lösung beschickt und schließlich gewogen waren, während die Probe für die Gesamtstickstoff-Bestimmung einfach in den gewogenen Kolben gefüllt wurde. Nachdem die Menge der Lösung in den einzelnen Kolben durch Wägen ermittelt war, wurde in den zwei Proben das Alloxanthin

durch Rücktitrieren mit Natriumthiosulfat-Lösung bestimmt; die dritte Probe wurde mit Schwefelsäure versetzt, eingeeengt, mit starker Schwefelsäure versetzt und auf gewöhnliche Weise nach dem Kjeldahl'schen Verfahren für Stickstoffbestimmung behandelt.

Die Notwendigkeit dieser Vorsichtsmaßregel ist wegen der leichten Oxydierbarkeit des Alloxanthins unbedingt. Wir haben uns überzeugt, daß ohne dieselbe selbst bei Verwendung von ausgekochtem Wasser Werte erhalten werden, die 10—20 % zu niedrig sind.

Als Beispiel einer Titrierung mit einer bekannten Menge Alloxanthin sei Folgendes angeführt: 0.1176 g Alloxanthin wurden in Wasser gelöst. Das benutzte Alloxanthin war über  $P_2O_5$  getrocknet und enthielt 17.34 % N, berechnet für  $C_8H_6O_8N_4, 2H_2O$  17.39 % N. Das Wasser war ausgekocht und mit Kohlendioxyd gesättigt; nach Auflösung des Alloxanthins bei gelinder Hitze wurde wiederum im Kohlendioxyd-Strom erkaltet und dann mit Jodlösung im Überschuß versetzt und mit Thio-sulfatlösung zurücktitriert. Es wurden zur Oxydation des Alloxanthins 15.46 ccm 0.04757 g *n*-Jodlösung verbraucht, entsprechend 0.1184 g Alloxanthin. Die Differenz von der abgewogenen Menge ist, wie man sieht, von derselben Größe, wie die Ablesungsfehler erwarten lassen.

#### Löslichkeit des Alloxanthins in Wasser.

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Alloxanthins in Wasser wurde das oben beschriebene Verfahren benutzt. Es wurden 3 Flaschen mit reinem Alloxanthin und Wasser im Thermostaten bei 25° rotiert, und zwar wurde im Versuch A 3.8 Stdn., im Versuch B 4.8 Stdn. und im Versuch C 5.5 Stdn. lang geschüttelt. In jedem Versuch wurden zwei jodometrische Bestimmungen und zwei Gesamtstickstoff-Bestimmungen gemacht. Die Ergebnisse der Analysen sind in der Tabelle I als g Stickstoff in 100 g Lösung angegeben.

Tabelle I.

Löslichkeit des reinen Alloxanthins.

	Totalstickstoff			Alloxanthin-Stickstoff (jodometrisch)			Differenz g N
	g Lösung	ccm $H_2SO_4$	g N in 100 g Lösung	g Lösung	ccm Jodlösung	g N in 100 g Lösung	
A	37.91	6.96	0.0512	30.50	11.16	0.0504	0.0008
	37.57	6.83	0.0518	29.95	10.89	0.0501	
B	46.97	8.57	0.0509	33.47	12.15	0.0500	0.0004
	29.80	5.35	0.0500	29.95	10.89	0.0501	
C	33.69	6.12	0.0508	28.20	10.33	0.0505	0.0001
	31.31	5.16	0.0499	31.83	11.55	0.0500	

Die Schwefelsäure war 0.1991-*n*, die Jodlösung 0.04922-*n*.

Auf Grund der jodometrischen Bestimmungen wird als Mittelwert 0.0502 g N, aus den Totalstickstoff-Bestimmungen 0.0506 g N gefunden.

Um zu erfahren, ob die gefundenen Werte die Löslichkeit des reinen Alloxanthins darstellen, haben wir noch den folgenden Versuch gemacht, wodurch die bei der Filtration und dem Trocknen möglicherweise eintretende oberflächliche Oxydation des Alloxanthins vermieden werden sollte. Etwas Alloxanthin wurde in ausgekochtem Wasser unter Kohlendioxyd-Durchleiten gelöst, und die heiße Lösung wurde vermittels Kohlendioxyds in eine mit Kohlendioxyd gefüllte Selterflasche herübergedrückt. Die Flasche wurde verschlossen und zur Krystallisation hingestellt. Die Mutterlauge wurde mit Kohlendioxyd abgedrückt, die Flasche mit ausgekochtem, Kohlendioxyd-gesättigtem Wasser gefüllt, das Wasser wiederum abgedrückt, und in dem so gereinigten Alloxanthin, welches ja nach der Ausfällung überhaupt nicht in die Luft gelangt war, wurde die Löslichkeit wie oben bestimmt. Bei der jodometrischen Bestimmung wurden dann 0.0500 g N und 0.0499 g N gefunden, während die Totalstickstoff-Bestimmung den Wert 0.0497 g N gab, also Mengen, die mit den oben mitgeteilten sehr gut übereinstimmen.

Aus dem Wert 0.0502 g N in 100 g Lösung wird für die Löslichkeit des Alloxanthins, berechnet als  $C_8H_6O_8N_4, 2H_2O$ , 0.2885 g N in 100 g. Lösung gefunden. Wir werden unten sehen, daß die Löslichkeit in 100 ccm praktisch denselben Wert hat.

Thunberg (l. c.) hat eine angenäherte Bestimmung bei 19° ausgeführt und 0.28 g in 100 ccm Lösung gefunden.

#### Löslichkeit von Alloxanthin neben Alloxan.

Die Löslichkeit des Alloxanthins in Gegenwart von Alloxan wurde bestimmt, indem überschüssiges Alloxanthin mit Wasser und angemessenen Mengen Alloxan rotiert wurde. Der Alloxanthin-Stickstoff wurde jodometrisch, der Alloxan-Stickstoff als Differenz zwischen Totalstickstoff und Alloxanthin-Stickstoff bestimmt. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle II gesammelt. In den beiden letzten Kolonnen sind die Mengen in Mol.  $\times 10^{-4}$  in 100 g Lösung angegeben.

Wie gesagt, sind es die Löslichkeiten in mit Kohlendioxyd gesättigtem Wasser, die bestimmt worden sind. Das Kohlendioxyd scheint jedoch ohne Einfluß auf die Löslichkeit zu sein. Dies geht aus dem Versuch Nr. 11 hervor, indem das Wasser hier nicht im Kohlendioxydstrom, sondern im Stickstoffstrom ausgekocht und gekühlt war, und die Flasche während des Rotierens auch mit Stickstoff gefüllt war. Der gefundene Wert der Löslichkeit paßt vollständig in die ganze Reihe hinein.

Tabelle II.  
Bestimmung des Alloxans und Alloxanthins.

Ver- such Nr.	Totale N-Menge			Alloxanthin			Allo- xan	Mol $\times 10^{-4}$ in 100 g Lösung	
	g Lö- sung	ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	g N in 100 g Lösung	g Lö- sung	ccm Jod- lösung	g N in 100 g Lösung	g N in 100 g Lösung	Allo- xan- thin	Allo- xan
1	32.88	20.73	0.1757	47.36 49.69	5.23 5.41	0.0152 0.0150	0.1606	2.69	57.3
2	34.87	16.49	0.1318	46.05 49.91	6.02 6.34	0.0180 0.0175	0.1140	3.18	40.7
3	31.53 38.80	12.18 14.80	0.1077 0.1063	38.98 36.10	5.77 5.16	0.0204 0.0197	0.0869	3.59	31.0
4	36.89	13.64	0.1031	43.28 49.60	6.42 7.29	0.0205 0.0203	0.0827	3.64	29.5
5	35.67 41.25	12.72 14.64	0.0994 0.0980	35.68 40.62	5.74 6.35	0.0222 0.0216	0.0773	3.91	27.6
6	29.18 38.23	7.09 9.57	0.0677 0.0698	41.31 38.47	8.37 7.77	0.0281 0.0276	0.0409	4.98	14.6
7	36.15 42.46	7.66 9.05	0.0591 0.0594	35.12 31.60	8.56 7.65	0.0336 0.0334	0.0258	5.98	9.20
8	57.37	23.03	0.0561	45.10 36.84	11.91 9.69	0.0364 0.0363	0.0197	6.50	7.03
9	50.99	19.14	0.0524	44.51 42.29	13.29 12.60	0.0412 0.0411	0.0112	7.35	4.00
10	62.65	22.82	0.0509	39.69 43.00	13.10 14.19	0.0455 0.0455	0.0054	8.12	1.93
11	56.15	10.15	0.0504	46.43 40.68	15.47 13.50	0.0459 0.0458	0.0045	8.19	1.61
12	62.57	22.76	0.0508	34.88 42.36	12.04 14.60	0.0476 0.0475	0.0032	8.49	1.14
13	66.64	24.33	0.0510	29.33 33.71	10.41 11.84	0.0489 0.0484	0.0023	8.69	0.82

Die Jod-Jodkalium-Lösung war 0.04922-normal.

Die Schwefelsäure war in den Versuchen 8, 9, 10, 12 und 13 0.1-normal, in den übrigen Versuchen 0.1991-normal.

Versuch Nr. 11 wurde in einer Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt.

Da nicht die Löslichkeiten in einem bestimmten Volumen der Lösung, sondern in 100 g der Lösung ermittelt worden sind, haben wir das spezifische Gewicht von Wasser, gesättigt mit Kohlendioxyd und von solchem Wasser, welches daneben 1 g Alloxan in 100 g Lösung enthält, bestimmt. Die erstere dieser Lösungen hatte bei 25° das spezifische Gewicht 1.0004, die letztere 1.0027.

Die korrespondierenden Werte für Alloxanthin und Alloxan liegen auf einer Kurve (Fig. 2), welche zeigt, wie die Löslichkeit des Alloxanthins von Alloxan beeinflusst wird. Es muß jedoch bemerkt werden, daß der Maßstab für Alloxanthin viermal so groß wie für Alloxan gewählt worden ist, und daß die Kurve also viel flacher wird, wenn beide Körper in gleichem Maßstabe eingetragen werden.

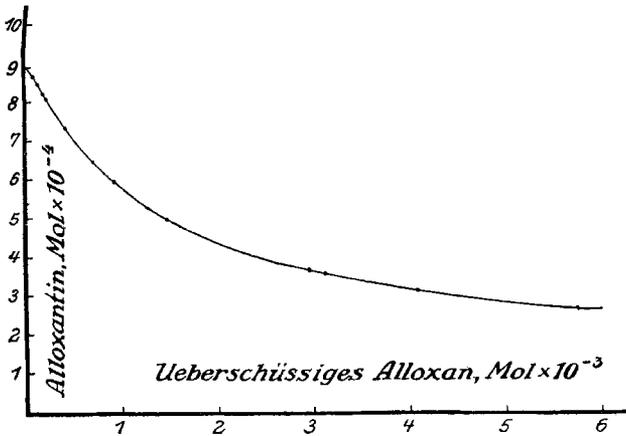


Fig. 2.

Ein Punkt liegt etwas außerhalb der Kurve; er entspricht Versuch Nr. 5, in welchem ziemlich große Abweichungen zwischen den beiden Alloxanthin-Bestimmungen auftreten. Prozentisch weicht jedoch der gefundene Wert nur wenig von dem der Kurve entsprechenden Wert ab. Endlich bemerkt man, daß der Punkt, welcher der Löslichkeit des reinen Alloxanthins entspricht, etwas zu niedrig zu liegen scheint, indem die Kurve diesen Punkt nur durch eine Beugung erreicht.

Der regelmäßige Verlauf der Kurve zeigt, daß die gefundenen Zahlen die richtigen sind. Wir haben deshalb untersucht, ob aus ihnen die Dissoziationskonstante  $K$  des Alloxanthins berechnet werden konnte, wenn wir voraussetzen, daß das Massenwirkungsgesetz für diese Dissoziation gilt, also daß  $[\text{Alloxanthin}] = K [\text{Alloxan}] \cdot [\text{Dialursäure}]$ , und wir weiter voraussetzen, daß alle die Lösungen das undissoziierte Alloxanthin in gleicher Konzentration erhalten, indem sie alle mit festem Alloxanthin im Gleichgewicht sind. Bezeichnen wir in zwei Versuchen die Stickstoffmengen in dem überschüssigen Alloxan mit  $A_1$  und  $A_2$ , die des durch Dissoziation entstandenen Alloxanthins und Dialursäure mit  $C_1$ ,  $C_2$  und  $D_1$ ,  $D_2$ , den Gesamt-

stickstoff mit  $N_1$  und  $N_2$ , und Stickstoff in nicht dissoziiertem Alloxanthin mit B, dann haben wir:

$$A_1 + B + C_1 + D_1 = N_1 \text{ und } A_2 + B + C_2 + D_2 = N_2,$$

wo  $C_1 = D_1$  und  $C_2 = D_2$  und außerdem:

$$K_1 = \frac{1/2 B}{(A_1 + C_1) D_1} = \frac{1/2 B}{(A_2 + C_2) D_2}.$$

Man muß den Wert  $1/2 B$  einführen in den Ausdruck für die Dissoziationskonstante, da wir hier mit molaren Konzentrationen zu rechnen haben und eine bestimmte Stickstoffmenge in Alloxanthin einer halb so großen molaren Konzentration wie in Alloxan und Dialursäure entspricht. Hieraus findet man:

$$B = 1/2 (N_1 + N_2) - 1/2 \frac{A_1^2 - A_2^2}{N_1 - N_2}.$$

Dieser Ausdruck zeigt, daß B am genauesten bestimmt wird, wenn Versuche kombiniert werden, in denen gleichzeitig die Unterschiede zwischen den Totalstickstoff-Mengen unter sich und zwischen den Alloxan-Mengen unter sich nicht zu klein werden, und Tabelle 2 ergibt, daß dieses erreicht wird, wenn die ersten Versuche mit den letzten kombiniert werden. Indem wir den Versuch 5 ganz außer Betracht lassen, sowohl weil er zu einem außerhalb der Kurve liegenden Punkt führt, wie auch weil er überhaupt nichtübereinstimmende Werte gibt, haben wir den Wert für B berechnet, indem wir die Versuche 1—4 mit den Messungen der Versuche 6—13 wie auch mit den für reines Alloxan gefundenen Wert kombinierten. Wir haben so folgende Werte gefunden:

Tabelle 3.

Undissoziiertes Alloxanthin.

g N in 100 g Lösung.

Versuch Nr.	1	2	3	4
6	0.0095	0.0104	0.0109	0.0106
7	0.0096	0.0106	0.0111	0.0108
8	0.0097	0.0107	0.0115	0.0110
9	0.0100	0.0111	0.0117	0.0116
10	0.0101	0.0112	0.0120	0.0118
11	0.0103	0.0114	0.0122	0.0121
12	0.0101	0.0111	0.0118	0.0117
13	0.0100	0.0110	0.0116	0.0117
Reines Alloxanthin	0.0103	0.0113	0.0121	0.0120
Mittel:	0.0100	0.0110	0.0117	0.0115

Mittel aus sämtlichen Messungen:

$$B = 0.0110.$$

Die gesättigte Lösung enthält dann bei 25° 0.0632 g undissoziiertes Alloxanthin in 100 g der Lösung. Da die Löslichkeit des reinen Alloxanthins in 100 g Lösung zu 0.2886 g gefunden wurde, enthält eine solche Lösung somit etwa 22 % des Alloxanthins in undissoziiertem Zustande, während die 78 % zu Alloxan und Dialursäure dissoziiert sind. In der alloxanreichsten der untersuchten Lösungen (Versuch 1 in Tabelle 2) ist umgekehrt weniger als ein Drittel des gesamten Alloxanthins dissoziiert.

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen Werten ist so gut, daß wir es versucht haben, die Dissoziationskonstante K, bezogen auf 1000 g Lösung, für sämtliche Versuche zu berechnen. Wie schon gezeigt, ist das spezifische Gewicht der betreffenden Lösung so nahe gleich 1, daß man ohne größeren Fehler  $\rho$  für g setzen kann. Die für K gefundenen Werte sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4.

Dissoziationskonstante des Alloxanthins.

Wäßrige, mit CO<sub>2</sub> gesättigte Lösung bei 25°.

Versuch Nr.	K	Versuch Nr.	K
1	45	8	38
2	39	9	39
3	35	10	39
4	38	11	40
6	37	12	39
7	37	13	38

Als Mittel aller dieser Werte findet man:

$$K = 38.7.$$

Das Alloxanthin ist also in wäßriger Lösung teilweise dissoziiert, und zwar gehorcht es dabei dem Massenwirkungsgesetz. In welche Komponenten es dabei gespalten wird, hängt wohl von seiner Konstitution ab. Die Formel von Slimmer und Stieglitz, nach welcher es einem Aldehyd-Alkoholat (Halbacetal), wie z. B. Chloral-Alkoholat, ähnlich gebaut sein soll, würde eine Dissoziation in Alloxan und Dialursäure voraussehen lassen.

Die Annahme, daß es eine Oxoniumverbindung sei, würde da-

gegen zu einem Alloxan-Kation  $\begin{array}{c} \text{NH}-\text{CO} \\ | \quad | \\ \text{CO} \quad \text{CO}_+^{\text{H}} \\ | \quad | \\ \text{NH}-\text{CO} \end{array}$  und einem Dialursäure-

Anion führen. Wir haben deshalb untersucht, ob das Alloxan mit Salzsäure auf ähnliche Weise wie mit Dialursäure reagieren kann. Da die Bildung des Alloxan-Kations dadurch eintritt, daß eine Molekel Alloxan

und ein Wasserstoff-Ion sich zu einem Alloxan-Kation und einer Molekül Wasser umsetzen, wird es den Gefrierpunkt der Lösung beeinflussen, schon wenn ein paar Prozente des Alloxans auf diese Weise reagieren, weil es ja in osmotischer Hinsicht das Verschwinden einer gelösten Molekel bedeutet. Wir haben deshalb die Gefrierpunktserniedrigung einer 0.1-molaren Lösung von HCl, einer 0.1-molaren Lösung von Alloxan und zur Kontrolle einer 0.1-molaren Lösung von reinem Harnstoff in Wasser bestimmt und fanden:

	$\frac{m}{10}$ HCl	$\frac{m}{10}$ Alloxan	$\frac{m}{10}$ Harnstoff
		frisch	24 Stunden alt
Depression	0.375	0.216	0.217
			0.212.

Die Abweichung der Gefrierpunkte der frischen und der 24 Stunden alten Alloxanlösung liegt innerhalb der Grenzen der Genauigkeit der Messungen und ist in Vergleich mit der Änderung der Dissoziation bemerkenswert (siehe unten). Die elektrolytische Dissoziation kann aber wegen ihrer Geringheit an und für sich keinen erkennbaren Einfluß auf den Gefrierpunkt haben.

Demnächst haben wir den Gefrierpunkt einer Lösung, der gleichzeitig 0.1-molar bezüglich HCl und 0.1-molar bezüglich Alloxan war, bestimmt. Wir fanden für die Depression den Wert 0.588, während die Summe der Depressionen für 0.1-molar HCl und 0.1-molar Alloxan 0.592 ist. Es liegt also keine kryoskopisch nachweisbare Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alloxan vor, und wir sehen hierin ein Argument gegen die Oxoniumformel.

#### Elektrolytische Dissoziation des Alloxans.

Das Alloxan ist eine ausgesprochene Säure. Seine elektrolytische Dissoziation ist von Trübsbach<sup>1)</sup> und von Wood<sup>2)</sup> untersucht worden. Nach letzterem ist die Dissoziationskonstante des Alloxans in einer frisch zubereiteten Lösung gleich  $2.32 \times 10^{-7}$  zu setzen; beim Aufbewahren der Lösung steigt der Wert jedoch stark. Wir haben dieses Verhalten untersucht, indem wir nach dem von Sørensen<sup>3)</sup> ausgearbeiteten Verfahren die Wasserstoffionen-Konzentration einer 0.2-molaren Alloxanlösung bestimmten. Als Vergleichslösungen wurden Mischungen von Salzsäure und Natriumcitrat, als Indicatoren Tropäolin 00 und Methylviolett benutzt. Wir fanden dabei:

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 16, 708 [1895].    <sup>2)</sup> Soc. 89, 1831 [1906].

<sup>3)</sup> Ergebnisse der Physiologie 1912, 423.

I. Lösung 9 Tage alt	$\underline{10^{-2.27}} > \text{CH}^+ > 10^{-2.97}$
II. » 3 Stunden alt	$\underline{10^{-2.97}} > \text{CH}^+ > 10^{-3.86}$
III. » 5 Minuten alt	$\underline{10^{-2.97}} = \text{CH}^+$
IV. Lösung II, gekocht und rasch gekühlt	$10^{-1.92} > \text{CH}^+ > \underline{10^{-2.27}}$
V. » III » » » »	$\text{CH}^+ = \underline{10^{-2.27}}$

Die unterstrichenen Werte geben sehr nahe die Wasserstoffionen-Konzentrationen der betreffenden Lösungen an. Wie man sieht, wächst die Dissoziation beim Aufbewahren der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur wie auch beim Kochen, und zwar wird in beiden Fällen derselbe Wert erreicht. Von dem Werte der frisch bereiteten Lösung wird die Dissoziationskonstante annähernd gleich  $0.5 \times 10^{-7}$  gefunden.

#### Alloxan-anhydrid.

Einen wesentlichen Beitrag zur Kenntnis des Alloxans hat H. Biltz<sup>1)</sup> durch die Darstellung des Alloxan-anhydrids geleistet. Der Umstand, daß nicht nur das Alloxan-anhydrid gefärbt ist, nämlich gelb, sondern auch sowohl Methylalloxan- wie Dimethylalloxan-anhydrid gefärbt sind, schließt einen eigentlichen chinonartigen Bau des Alloxans aus. Wir haben nun gefunden, daß auch die wäßrige Lösung des Alloxans sich beim Erhitzen sehr deutlich gelb färbt. Beim Erkalten wird sie wiederum farblos. Dies scheint uns zu zeigen, daß das Alloxan-anhydrid auch in wäßriger Lösung bestehen kann, daß also das Alloxan beim Erhitzen seiner wäßrigen Lösung teilweise in Anhydrid und Wasser gespalten wird, die sich beim Erkalten wiederum so weit vereinigen, daß die kalte Lösung vollständig farblos erscheint. Dieser Befund erklärt ungezwungen die große Reaktionsfähigkeit des Alloxans gegenüber Hydroxylverbindungen. In Verbindung damit, daß das Alloxanthin ungefärbt ist, während das Alloxan-anhydrid gelb ist, scheint es uns gegen eine chinoide Formel für Alloxanthin zu sprechen.

<sup>1)</sup> B. 45, 3659 [1912].