

Niederschlag aus wenig Wasser um. Weiche, glänzende, farblose Nadeln, welche in Wasser leichter löslich sind als die Krystalle der Mono-phenanthrolin-Verbindung. Die wäßrige Lösung des Salzes wird durch Natriumcarbonat und durch Schwefelwasserstoff gefällt. Analysiert wurde die luft-trockne Verbindung.

Probe I. 0.1051 g Sbst.: 0.0245 g CdSO_4 . — 6.900 mg Sbst.: 0.765 ccm N (23°, 761 mm).

Probe II. 0.1075 g Sbst.: 0.0250 g CdSO_4 . — 5.860 mg Sbst.: 0.642 ccm N (22°, 769 mm).

Ber. Cd 12.71, N 12.66. Gef. Cd 12.57, 12.54, N 12.80, 12.83.

Eine direkte Wasser-Bestimmung ließ sich nicht durchführen, da beim Erhitzen Zersetzung eintrat.

Mono-phenanthrolin-tetraquo-cadmiumnitrat: Man löst 1 Mol Cadmiumsulfat und $2\frac{1}{3}$ Mole Phenanthrolin in Wasser und gibt zur Lösung festes Natriumnitrat. Es fällt in guter Ausbeute ein farbloser Niederschlag aus, den man aus Wasser umkrystallisiert. Harte, farblose Nadeln, die in Wasser bedeutend schwerer löslich sind als die Krystalle der Tri-phenanthrolin-Verbindung. Die wäßrige Lösung wird durch Soda und durch Schwefelwasserstoff gefällt. Analysiert wurde das luft-trockne Salz.

0.0996 g Sbst.: 0.0348 g CdSO_4 . — 3.238 mg Sbst.: 0.2695 ccm N (23°, 760 mm).

Ber. Cd 18.85, N 9.40. Gef. Cd 18.84, N 9.60.

Über Versuche, die aktivierten Salze aus den Lösungen in aktiver Form auszufällen, und über die Theorie unseres optischen Effektes wird in der nächsten Arbeit berichtet.

Bonn, Chem. Institut, im Februar 1932.

109. Heinrich Biltz und Paul Nachtwey: Über die Bereitung von Dimethyl-alloxantin.

(Eingegangen am 1. März 1932.)

Im Anschluß an Angaben von E. Fischer¹⁾ und von Maly, Andreasch²⁾ war eine Arbeits-Vorschrift für die Bereitung von *symm.* Dimethyl-alloxantin ausgearbeitet worden³⁾, die in der Folgezeit oftmals benutzt worden ist. Deshalb überraschte es, daß Biilmann, Mygind⁴⁾ mit ihr nicht zum Ziele kamen; mit Ausnahme eines Ansatzes erhielten sie Methyl-dialursäure.

Zur genaueren Prüfung der Präparate arbeiteten sie eine Titrations-Methode mit Jod aus. Ein Mol. Dimethyl-alloxantin braucht für die Oxydation zu Methyl-alloxan 2 Atome Jod; ebensoviel ein Mol. Methyl-dialursäure. Die Molgewichte verhalten sich aber, ohne Krystallwasser, wie 313.1 : 158; d. h. Methyl-dialursäure verbraucht rund das Doppelte an Jod wie Dimethyl-alloxantin. Eine Nachprüfung bestätigte die Brauchbarkeit des Verfahrens. Angegeben seien die Werte für Methyl-dialursäure, die aus CO_2 -haltigem Wasser umkrystallisiert war.

¹⁾ E. Fischer, A. 215, 304 [1882].

²⁾ R. Maly, R. Andreasch, Monatsh. Chem. 3, 107 [1882].

³⁾ H. Biltz, B. 45, 3674 [1912].

⁴⁾ E. Biilmann, H. Mygind, Bull. Soc. chim. France [4] 47, 533 [1930].

Methyl-dialursäure: 0.1726 g entwässert. Sbst. verbraucht. 21.92 ccm n_{10} -Jodlösung = 100.3% der ber. 21.85 ccm. — 0.1245 g entwässert. Sbst. verbraucht. 15.72 ccm n_{10} -Jodlösung = 99.75% der ber. 15.76 ccm.

In einer größeren Reihe von Ansätzen haben wir nun die alte Vorschrift zur Herstellung von Dimethyl-alloxantin ohne jede Änderung nachgeprüft. Dabei haben wir ohne Schwierigkeit regelmäßig den gewünschten Stoff erhalten. Aus 20 g Theobromin erhielten wir 9.5–12 g Ausbeute, während damals 10–11.5 g angegeben wurden. Nur wenn die Oxydation des Theobromins bei wesentlich tieferer Temperatur, als vorgeschrieben, durchgeführt wurde, nämlich bei 30–35°, wobei sie sich auf über 3 Stdn. hinzog, sank die Ausbeute auf 8 g, während 3.3 g rohes 3.7-Dimethyl-harnsäure-glykol, statt normal 2.0–2.4 g, abfielen.

Wir vermuten, daß die Mißerfolge unserer dänischen Kollegen bei Reduktion der aus Theobromin entstandenen Methyl-alloxan-Lösung oder beim Auskrystallisieren entstanden sind. Wie vorgeschrieben muß diese Reduktion bei 0° durch Zutropfen einer Stanno-chlorwasserstoff-Lösung ausgeführt werden. Also langsam. Die meist trübe Lösung von Stannochlorid in Salzsäure wurde durch Lösen von etwas Zinn geklärt. Wichtig ist, daß sie langsam, tropfenweise, zugegeben wird, zweckmäßig unter Rühren und unter Einhalten der angegebenen niederen Temperatur. Andernfalls geht die Reduktion partiell zu Methyl-dialursäure weiter.

Die Abscheidung des gebildeten Dimethyl-alloxantins verzögert sich häufig, weil seine Lösungen, wie bekannt, zur Übersättigung neigen, die auch durch Animpfen oder Anreiben der Wandung nicht aufzuheben ist. Manchmal kam die Abscheidung — übrigens in normaler Ausbeute — erst nach 3-tägigem Stehen im Eisschranke. Umkrystallisiert wurde mit ausgekochtem Wasser, durch das beim Lösen und Filtrieren Kohlendioxyd geleitet wurde; die Lösung erkaltete in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Erlenmeyer-Kolben.

Zum Vergleiche stellten wir uns Dimethyl-alloxantin aus molaren Mengen Methyl-alloxan und Methyl-dialursäure in ausgekochtem und mit Kohlendioxyd durchlüftetem Wasser her; Ausbeute annähernd quantitativ. Alle Präparate waren gleich.

Dimethyl-alloxantin gibt bei schneller. Krystallisation unregelmäßig ausgebildete Krystalle; bei langsamer Krystall-Abscheidung kommen Prismen oder Tafeln, an denen rhombische Flächen hervortreten. Spröde. Bei der Schmelzpunkt-Bestimmung wurde in Bestätigung früherer Angaben von 195° ab Gelbfärbung und bei 210–215° (k. Th.) Zersetzung beobachtet. Mit Bariumhydroxyd tiefviolette Färbung.

Methyl-dialursäure dagegen krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. H_2O in glänzenden Faserbüscheln, die häufig zu schmalen, langen Blättchen verwachsen sind, vom Schmp. 167–168° (k. Th.); aus Alkohol wasser-frei, als derbe, glänzende Rhomboeder, die bei 184–185° (k. Th.) ohne Zers. schmelzen. Von 200° ab Rötung⁵⁾.

Zur weiteren Prüfung haben wir die Biilmannsche Titration mit Jod ausgeführt. Versuche mit unserem aus Theobromin unmittelbar erhaltenen Präparate (A) und mit dem Präparate aus Methyl-alloxan und Methyl-dialursäure (B) ergaben: A. 0.1191 g

⁵⁾ H. Biltz, P. Damm, B. 46, 3666 [1913].

entwässert. Sbst. verbraucht. 7.63 ccm n_{10} -Jodlsg. = 100.7% der ber. 7.58 ccm. — B. 0.1085 g entwässert. Sbst. verbraucht. 6.83 ccm n_{10} -Jodlsg. = 98.8% der ber. 6.91 ccm.

Die Angabe von Maly und Andreasch, daß Dimethyl-alloxantin mit 4 Mol. Wasser krystallisiert, konnten wir bestätigen. Wir befreiten die abgesogene Krystallmasse von Feuchtigkeit im Exsiccator in CO_2 -Atmosphäre über feuchtem Natriumbromid und ermittelten den Krystallwasser-Gehalt durch Erhitzen auf 80° im Pregl'schen Mikro-Trocknungsblock, ebenfalls in CO_2 , oder bei Zimmer-Temperatur im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd. Die Präparate röteten sich dabei nicht.

27.917, 19.581, 17.862, 18.469 mg Sbst.: 5.153, 3.630, 3.308, 3.460 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 18.7. Gef. H_2O 18.5, 18.5, 18.5, 18.7.

Infolge des verschiedenen Krystallwasser-Gehaltes von Dimethyl-alloxantin $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ und Methyl-dialursäure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ist somit eine analytische Prüfung der Präparate möglich. Ob die Angabe von Biilmann und Mygind, daß der Krystallwasser-Gehalt über Calciumchlorid auf 2 Mol. herabgeht, zu recht besteht, haben wir nicht nachgeprüft.

Schließlich haben wir 3 entwässerte Präparate von Dimethyl-alloxantin analysiert:

I. 12.068 mg Sbst.: 16.883 mg CO_2 , 3.723 mg H_2O . — 3.177 mg Sbst.: 0.488 ccm N (23° , 755 mm, kor.). — II. 5.361 mg Sbst.: 7.487 mg CO_2 , 1.625 mg H_2O . — 3.109 mg Sbst.: 0.483 ccm N (22° , 756 mm, kor.). — III. 2.989 mg Sbst.: 0.460 ccm N (22° , 756 mm, kor.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_4$. Ber. C 38.2, H 3.2, N 17.8.

Gef. „ 38.2, 38.1, „ 3.4, 3.5, „ 17.6, 17.9, 17.7.

Wir haben den vorstehenden Aufsatz Hrn. Biilmann vorgelegt und ihn um Nachprüfung seiner Angaben gebeten; auch jetzt glückte es ihm nicht, Dimethyl-alloxantin zuverlässig zu erhalten. Wohl aber erhielt Hr. cand. chem. Scheib im hiesigen Institute ohne unsere Mitwirkung glatt in der vorgeschriebenen Ausbeute Präparate von den verlangten Eigenschaften, die sich nach dem Umkrystallisieren und Entwässern bei der Titration als Dimethyl-alloxantin erwiesen. Auf 0.1390 g wurden 8.99 ccm, statt 8.85 ccm n_{10} -Jodlösung verbraucht. Schließlich baten wir Hrn. Priv.-Doz. Dr. G. Schiemann, im Organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Hannover unsere Vorschrift nachprüfen zu lassen. Er berichtete, daß die Darstellung von Dimethyl-alloxantin in jeder Beziehung glatt und den Angaben entsprechend verlief; 0.1412 g Tetrahydrat verbrauchten 7.25 ccm n_{10} -Jodlsg., ber. 7.3 ccm.

Nach all dem ist nicht daran zu zweifeln, daß unsere Vorschrift zur Bereitung von Dimethyl-alloxantin brauchbar ist.

Breslau, Chem. Institut d. Universität.