

Lösung von 1 g Phosphoroxychlorid in 50 ccm trockenem Pyridin versetzt. Sehr bald tritt schwache Braunfärbung auf, die sich zusehends verstärkt. Zur Zersetzung des unveränderten Phosphoroxychlorids wird nach einigen Min. auf Eis gegossen, dann das Pyridin im Vakuum entfernt, der Farbstoff an Frankonit KL adsorbiert und das Adsorbat mehrfach mit Wasser ausgewaschen. Nach Elution mit Pyridin-Methanol-Wasser wird im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen. Die Abspaltung der Acetylgruppen erfolgt durch 5 Min. langes Stehenlassen bei 15—20° in etwa $n/4$ -alkalischer Lösung. Die weitere Reinigung wird durch Versetzen der neutralisierten Lösung mit Silbernitrat, Abtrennen des Niederschlags, Zerlegen mit Schwefelwasserstoff, Einengen im Vakuum und Fällung mit Calciumacetat aus wäßrig-alkoholischer Lösung vorgenommen.

Die Lactoflavin-5'-phosphorsäure enthielt keine Spur von freiem Lactoflavin, wovon wir uns nach demselben Verfahren überzeugten, das zur Messung der Kinetik der Phosphorsäure-Abspaltung aus Lactoflavin-phosphorsäuren entwickelt worden ist³⁾.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft danken wir aufrichtig für die Gewährung eines Stipendiums.

281. Richard Kuhn und John C. Lyman: Über das Redox-Potential des Murexids.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 22. Mai 1936.)

Versetzt man eine wäßrige Lösung von Murexid mit etwas Natriumhydrosulfit, so wird sie augenblicklich entfärbt. Schüttelt man dann mit Luft, so kehrt die rote Farbe in unverminderter Stärke zurück. Dieser Versuch zeigt, daß der seit über 100 Jahren bekannte Farbstoff¹⁾ zur Bildung einer Leuko-Verbindung befähigt ist. Durch Titration mit Natriumhydrosulfit läßt sich der Farbstoffgehalt in Präparaten verschiedener Darstellung quantitativ bestimmen: 1 Mol. Murexid nimmt 2 H-Atome auf. Man findet auf diesem Wege, daß die zahlreichen Verfahren, die zur Darstellung von Murexid empfohlen wurden, sehr unreine Präparate liefern, die meist nur wenige Prozent Farbstoff enthalten²⁾ und in der Hauptsache aus Uramil bestehen, dessen elementare Zusammensetzung ($C_4H_5N_3O_3$) sich von der des Ammoniumsalzes der Purpursäure ($C_8H_9N_6O_8$) kaum unterscheidet. Nach sehr zahlreichen Versuchen erhielten wir die reinsten Präparate nach dem Verfahren von O. Piloty³⁾. Sie enthielten nach der Titration mit Hydrosulfit 97—98% Farbstoff. Die Ausbeute betrug aber nur etwa 2% des an-

¹⁾ W. Prout, Philos. Trans. Roy. Soc. London 1818, 420; J. Liebig u. F. Wöhler, A. 26, 319 [1838]; 33, 120 [1840].

²⁾ Ein von Dr. Fraenkel u. Dr. Landau bezogenes Präparat von Murexid enthielt weniger als 1% Farbstoff.

³⁾ A. 333, 22 [1904]. Geeignet, aber auch nicht ergiebig, sind ferner die Verfahren von M. Slimmer u. J. Stieglitz (Amer. chem. Journ. 31, 661 [1904]) und von W. N. Hartley (Journ. chem. Soc. London 87, 1791, 1805, 1819 [1905]), der auch die Lage der Absorptionsbanden feststellte.

gewandten Alloxantins. Das reine Murexid krystallisiert aus Wasser in mm-langen granatroten Prismen mit dem schon von den Entdeckern beschriebenen grünen Oberflächenglanz. Zur Analyse wurde bei 100° über P₂O₅ (0.1 mm) zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.706 mg Sbst.: 1.30 mg H₂O, 5.84 mg CO₂. — 4.658 mg Sbst.: 1.28 mg H₂O, 5.77 mg CO₂. — 2.056 mg Sbst.: 0.539 ccm N (739 mm, 20°). — 2.187 mg Sbst.: 0.571 ccm N (747 mm, 22°).

C₈H₈N₆O₄ (284.1). Ber. C 33.78, H 2.83, N 29.61.
Gef. „ 33.84, 33.78, „ 3.08, 3.08, „ 29.69, 29.60.

Zur Titerstellung des Natriumhydrosulfit diente Methylenblau.

*m*₁₀₀₀-Murexid: 0.0284 g Murexid (284.1) in 100 ccm Wasser.

*m*₃₀₀-Methylenblau: 0.934 g Methylenblau (373.7) in 500 ccm Wasser.

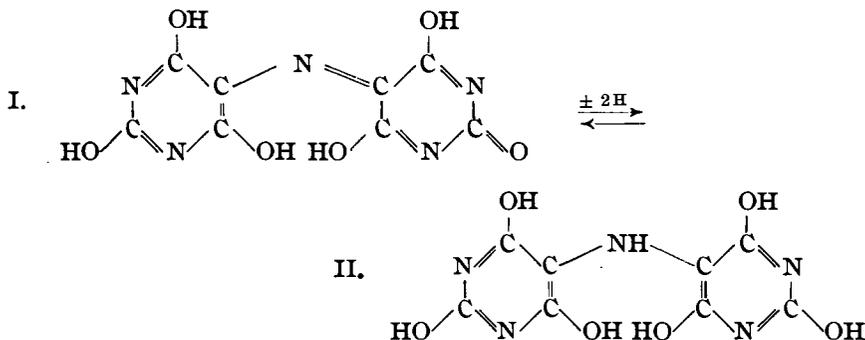
Natriumhydrosulfit-Lösung etwa *m*₁₀₀. Davon verbrauchten:

10 ccm	20 ccm	Farbstoff-
Methylenblau	Murexid	gehalt (%)
8.20 ccm Na ₂ S ₂ O ₄	3.28 ccm	97.0 %
8.00 ccm Na ₂ S ₂ O ₄	3.19 ccm	97.5 %

Bei der potentiometrischen Titration unter reinstem Stickstoff (pH = 7 bis 9) ergaben sich keine genügend scharf definierten Potentiale. Nachdem Entfärbung eingetreten war, sanken die Potentiale langsam weiter, was dafür spricht, daß das Leuko-murexid durch Natriumhydrosulfit auch noch angegriffen wird. In ganz schwach saurer Lösung läßt sich jedoch die Titration mit Titantrichlorid verhältnismäßig genau durchführen, wobei Au- und Pt-Elektroden praktisch übereinstimmende Werte liefern. So fanden wir nach 50% Reduktion bei pH = 4.7 und 20° gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode E = -0.094 Volt, bei Index-Potentiale von 0.025—0.030 Volt. Die Umrechnung auf pH = 7.0 (0.058 Volt je pH-Einheit) und die Bezugnahme auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode liefert für Murexid

$$E'_0 = +0.02 \pm 0.01 \text{ Volt.}$$

Das Redox-Potential ist somit dem des Methylenblaus (+0.01 Volt) äußerst ähnlich. Wie dieses läßt sich Murexid durch Ascorbinsäure nicht reduzieren. Die übliche Formulierung⁴⁾ der Purpursäure, die in der folgenden Schreibweise (I) die Analogie zum Indophenol heraushebt, erklärt die Bildung der Leuko-Verbindung (II) und die gefundenen Potentiale vorzüglich.



⁴⁾ M. Slimmer u. J. Stieglitz, Amer. chem. Journ., 31, 661 [1904].

