

Ammoniak-Lösung gelöst. Nach Abtrennen des unlöslichen Rückstandes wird das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Der erhaltene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und Aceton gewaschen und getrocknet. Man erhält 1.65 g XII vom Schmp. 263°. Keine Schmp.-Erniedrigung mit der nach Biltz und Hamburger³⁾ hergestellten Verbindung.

$C_{12}H_{14}O_6N_4$ (310.3) Ber. C 46.45 H 4.55 N 18.06 Gef. C 46.61 H 4.59 N 17.73

3,3'-Dimethyl-bis-alloxazin: 8.5 g 4,5-Diamino-3-methyl-uracil werden mit 75 ccm 2 *n* H_2SO_4 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen saugt man ab und erhält 2.6 g Dimethyl-bis-alloxazin.

$C_{10}H_8O_4N_6$ (276.2) Ber. C 43.48 H 2.92 N 30.43 Gef. C 42.87 H 2.46 N 29.26

Zur Identifizierung kann die Methylierung zur Tetramethyl-Verbindung mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in Aceton herangezogen werden. 0.65 g Dimethyl-bis-alloxazin werden mit 5 ccm Methyljodid und 5 g Kaliumcarbonat in 15 ccm Aceton 24 Stdn. unter Rückfluß im Sieden gehalten. Danach wird mit Wasser versetzt und vom unlöslichen Rückstand abgesaugt; Ausb. 0.35 g.

Das Filtrat wird i.Vak. teilweise eingengt und dann mit Essigsäure bis p_H 5 angesäuert. Der ausfallende, flockige Niederschlag erwies sich ebenfalls als Tetramethyl-bis-alloxazin (XIII); Ausb. 0.28 g.

symm. Dimethyl-hydurilsäure: Das Filtrat des eben beschriebenen Niederschlages von Dimethyl-bis-alloxazin wird auf die Hälfte seines Volumens i.Vak. eingengt und über Nacht in den Eisschrank gestellt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet; Ausb. 4.2 g, Schmp. 220–230°.

Geschieht die Isolierung der Dimethyl-hydurilsäure durch 3tägiges Stehenlassen der Reaktionslösung, so erhält man ein Rohprodukt das ab 100° zu sintern beginnt.

Die Identifizierung der Dimethyl-hydurilsäure kann durch Methylierung zur Tetramethyl-hydurilsäure mit Dimethylsulfat + Alkali, gemäß der Vorschrift von Biltz und Heyn, erfolgen⁴⁾.

Reine *symm.* Dimethyl-hydurilsäure ist nur über die 5-Brom-5'-methoxy-1.1'-dimethyl-hydurilsäure zugänglich⁷⁾; Schmp. 306–308° (Zers.).

$C_{10}H_{10}O_6N_4$ (282.2) Ber. C 42.56 H 3.57 N 19.85 Gef. C 41.96 H 3.62 N 19.13

Wählen wir als Ausgangsprodukt zur Darstellung von Dimethyl-bis-alloxazin und Dimethyl-hydurilsäure an Stelle von 3-Methyl-diaminouracil das 4-Amino-5-acetamino-3-methyl-uracil, so erhalten wir bei einem 10-g-Ansatz nur 1.5 g Dimethyl-bis-alloxazin und 2.8 g rohe Dimethyl-hydurilsäure.

141. Hellmut Bredereck, Ingeborg Hennig und Otto Müller: Synthesen in der Purinreihe, V. Mittell.*): Nachweis-Reaktionen in der Purinreihe

[Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 6. Mai 1953)

Zahlreiche Purin- und Diaminouracil-Derivate können als Toluol-sulfo-Verbindung und Perchlorat mit definiertem Schmelz- und Zersetzungspunkt identifiziert werden. Durch das unterschiedliche Verhalten gegenüber konz. Salpetersäure und Kombination dieser drei Nachweis-Verfahren ergibt sich eine rasche Identifizierung der von uns untersuchten Verbindungen.

Im Rahmen unserer synthetischen Arbeiten auf dem Puringebiet haben wir den Mangel an spezifischen Nachweis-Reaktionen empfunden. Die Mehrzahl der bekannten Methoden sind unspezifisch. Viele der Substanzen zeigen

⁷⁾ H. Biltz u. M. Heyn, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 1312 [1919].

*) IV. Mittell.: Siehe vorstehende Mitteilung.

keinen charakteristischen Schmelzpunkt, sondern nur eine bei hoher Temperatur über einen längeren Temperaturbereich verlaufende Zersetzung. Wir haben daher versucht, mit Hilfe der Toluolsulfo-Verbindungen und der Perchlorate, sowie auf Grund des Verhaltens der Substanzen gegenüber konz. Salpetersäure eine einwandfreie Identifizierung zu erreichen.

In der II. Mitteilung¹⁾ haben wir über die Darstellung der Acetate des Diaminouracils (Mono-, Di- und Triacetat) berichtet, sowie deren Konstitution abgeleitet. Eines der wesentlichsten Hilfsmittel für die Feststellung, ob es sich bei den Acetaten um ringförmige Dihydropurine oder offene Diaminouracile handelte, waren die Ergebnisse der Einwirkung wäßriger und alkoholischer Säure sowie von Toluolsulfonsäure in Methanol. Ehe wir auf die Einzelheiten der Toluolsulfo-Verbindungen eingehen, sei noch einmal zusammenfassend festgestellt:

Alle „offenen“ Acetate, nämlich Monoacetat und seine Methyl-Derivate werden mit Säuren ausschließlich zu Diaminouracil bzw. seinen Methyl-Derivaten verseift²⁾.

Alle ringförmigen Acetate, nämlich Triacetat, Diacetat und seine Methyl-Derivate – mit Ausnahme des Dimethyldiacetates A, dem eine offene Struktur zukommt (s. Mitteilung II¹⁾ und III³⁾) – reagieren mit Säuren in zwei Richtungen: ein Teil wird zu Diaminouracil verseift, der andere Teil reagiert unter Essigsäure- bzw. Wasser-Abspaltung zu 8-Methyl-xanthin bzw. seinen Methyl-Derivaten.

Die Veranlassung für die hier beschriebenen Versuche war die in der II.¹⁾ und III.³⁾ Mitteilung bereits erwähnte Tatsache, daß bei der Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg – Erhitzen mit Toluolsulfonsäure in Methanol⁴⁾ – bei den Verbindungen, die, wie sich später herausstellte, Ringstruktur besaßen, nicht der erwartete Acetylwert, sondern ein um etwa $\frac{1}{2}$ Acetylgruppe zu niedriger Wert gefunden wurde. Nach dieser Methode lieferten also Monoacetat, ebenso 3-Methyl-, 1,3-Dimethyl- sowie Trimethyl-monoacetat die zu erwartenden Werte, während das Diacetat und 1,3-Dimethyl-diacetat B statt 2 Acetylgruppen nur Werte ergaben, die zwischen 1 und 2 Acetylgruppen lagen. Die Analyse des Triacetates und des Dimethyl-triacetates zeigte Werte, die zwischen 2 und 3 Acetylgruppen lagen.

Da es sich bei der Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg um eine Umesterung handelt – Austausch des Acetyl- gegen den Toluolsulfonsäurerest, wobei die abgespaltene Acetylgruppe als Essigester abdestilliert wird –, untersuchten wir die Umsetzungsprodukte im Rückstand nach vollzogener Umesterung. Erwartungsgemäß fanden wir bei den Substanzen (I), die den theoretischen Acetylgehalt anzeigten, die Toluolsulfo-Verbindungen des betreffenden Diaminouracil-Derivates (II), bei denjenigen (III), deren Acetylgehalt als zu niedrig gefunden wurde, isolierten wir nebeneinander die Toluolsulfo-Verbin-

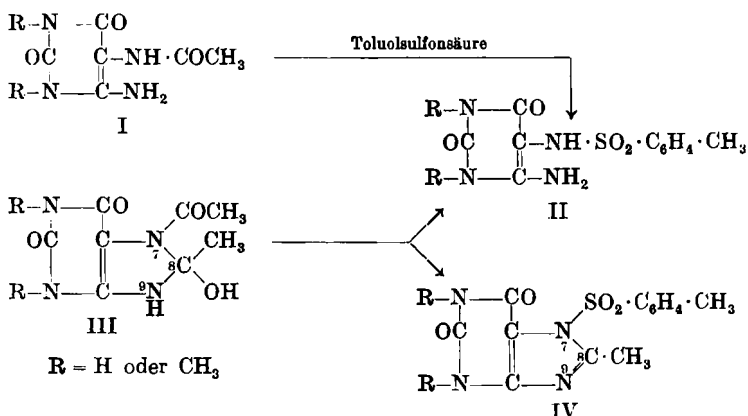
¹⁾ II. Mittel.: Chem. Ber. 86, 321 [1953].

²⁾ Über Sekundärreaktionen bestimmter Methyl-diaminouracile haben wir in der IV. Mitteilung*) berichtet.

³⁾ III. Mittel.: Chem. Ber. 86, 333 [1953].

⁴⁾ K. Freudenberg, Liebigs Ann. Chem. 433, 230 [1923]; H. Bredereck, Angew. Chem. 45, 241 [1932].

dung des betr. 8-Methyl-xanthin-Derivates (IV) und diejenige des betr. Diaminouracil-Derivates (II).



Während die Reaktion I \rightarrow II übersichtlich verläuft, erfolgt die Einwirkung von Toluolsulfonsäure auf Verbindungen des Typ III in der Weise, daß bei einem Teil der Substanz sowohl die Acetylgruppe an N⁷ als auch die unter Aufspaltung des Ringes freiwerdende Acetylgruppe abgespalten wird, wobei an die basische NH₂-Gruppe des Diaminouracils (an C⁵) ein Toluolsulfonsäurerest tritt. Beim anderen Teil der Substanz wird zwischen N⁹ und C⁸ Wasser abgespalten und die Acetylgruppe an N⁷ durch den Toluolsulfonsäurerest ausgetauscht. Für die Bildung dieser Verbindung wird eine Acetylgruppe, die bereits ringförmig als Orthoacetat vorliegt, zur Xanthin-Ringbildung beansprucht und entzieht sich somit der Acetyl-Bestimmung.

Im Verlauf dieser Untersuchungen erkannten wir die gute Kristallisationsfähigkeit der Toluolsulfo-Verbindungen. Wir haben daraufhin die in der Tafel 1 angegebenen Verbindungen mit Toluolsulfonsäure umgesetzt.

Tafel 1. Umsetzung von Diaminouracil-Derivaten mit Toluolsulfonsäure

Ausgangs-Verbindung	Reaktionsprodukt
1.) Diaminouracil	4-Amino-5-toluolsulfonylamino-uracil (Schmp. 268°)
2.) Monoacetat (4-Amino-5-acetamino-uracil)	4-Amino-5-toluolsulfonylamino-uracil (Schmp. 268°)
3.) Diacetat (8-Oxy-2.6-dioxo-8-methyl-7-acetyl-hexa-hydropurin)	4-Amino-5-toluolsulfonylamino-uracil + 8-Methyl-7-toluolsulfonyl-xanthin (Schmp. 287°)
4.) Triacetat (8-Acetoxy-2.6-dioxo-8-methyl-7-acetyl-hexa-hydropurin)	4-Amino-5-toluolsulfonylamino-uracil + 8-Methyl-7-toluolsulfonyl-xanthin (Schmp. 287°)
5.) 3-Methyl-diaminouracil	4-Amino-5-toluolsulfonylamino-3-methyl-uracil
6.) 3-Methyl-monoacetat (4-Amino-5-acetamino-3-methyl-uracil)	4-Amino-5-toluolsulfonylamino-3-methyl-uracil
7.) 1.3-Dimethyl-diaminouracil	4-Amino-5-toluolsulfonylamino-1.3-dimethyl-uracil
8.) 1.3-Dimethyl-monoacetat (4-Amino-5-acetamino-1.3-dimethyl-uracil)	4-Amino-5-toluolsulfonylamino-1.3-dimethyl-uracil

Wie aus obiger Aufstellung ersichtlich, haben wir auch nichtacetylierte Diaminouracile mit Toluolsulfonsäure umgesetzt. Abgesehen von dem Vorteil, daß wir hier definiert schmelzende Derivate erhielten, stellten diese Umsetzungen einen zusätzlichen Beweis des Reaktionsverlaufs dar, denn erwartungsgemäß entstanden die gleichen Verbindungen wie aus den entsprechenden Acetyl-Verbindungen.

Es gelang uns trotz aller Bemühungen nicht, vom 8-Methyl-xanthin ausgehend die 7-Toluolsulfo-Verbindung zu erhalten. Diese Verbindung, die ohnehin sehr labil ist, läßt sich anscheinend nur beim Entstehen des Xanthin-Ringes, nicht aber von einem fertig gebildeten 8-Methyl-xanthin aus darstellen.

Die methylierten Diacetate wurden nicht mit Toluolsulfonsäure umgesetzt, da ihnen keine Bedeutung für synthetische Zwecke zukommt; sie sind auch durch den definierten Schmelzpunkt hinreichend gekennzeichnet.

Von Biltz⁵⁾ wurden erstmals Perchlorate zur Charakterisierung von Purinen herangezogen, und zwar im Falle des Xanthins, 8-Methyl-xanthins, Theobromins und des Monoacetats. Nachdem wir zuerst im Falle des Monoacetats erhebliche Unterschiede im Schmelzpunkt der Perchlorate zwischen den Angaben von Biltz und unseren eigenen festgestellt hatten, fanden wir ganz allgemein, daß nur aus völlig reinen Substanzen Perchlorate mit reproduzierbaren Zersetzungspunkten erhalten werden können. Außerdem ist bei Darstellung der Perchlorate der Acetyl-Verbindungen des Diaminouracils dafür Sorge zu tragen, daß durch die wäßrige Perchlorsäure keine vorzeitige Verseifung der Acetylgruppen stattfindet. Wir verwendeten aus diesem Grunde stets 70-proz. Perchlorsäure. Ein Umkristallisieren der Perchlorate ist nicht mehr möglich.

Durch Wasser werden die Perchlorate hydrolysiert, so daß der Perchlorsäuregehalt titrimetrisch (mit Methylrot als Indicator) ermittelt werden kann.

Im folgenden sind die dargestellten Perchlorate mit ihren Zersetzungspunkten angegeben:

Diaminouracil	252—254°
3-Methyl-diaminouracil	246—248°
1.3-Dimethyl-diaminouracil	246—248°
Monoacetat	205—207° (Biltz: 163—164°)
3-Methyl-monoacetat	215—217°
1.3-Dimethyl-monoacetat	220—222°
Xanthin	262—264° (Biltz: 264°)
8-Methyl-xanthin	292—294° (Biltz: 292—294°)
3-Methyl-xanthin	227—229°
1.3-Dimethyl-xanthin (Theophyllin)	248—250°
3.7-Dimethyl-xanthin (Theobromin)	277—279° (Biltz: 273°)
3.8-Dimethyl-xanthin	266—268°
1.3.7-Trimethyl-xanthin (Coffein)	89°
1.3.8-Trimethyl-xanthin	105°
1.3.7.8-Tetramethyl-xanthin	85°

Von Di- und Triacetat wurden keine Perchlorate erhalten.

⁵⁾ H. Biltz u. W. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 431, 70 [1923]; H. Biltz u. A. Beck, J. prakt. Chem. [2] 118, 149 [1928].

Tafel 2. Verhalten der Substanzen gegenüber konzentrierter Salpetersäure bei Zimmertemperatur

Farbreaktionen	Auflösung unter Gas-Entwicklung	Auflösung ohne Gas-Entwicklung	Unlöslich
Diaminouracil-sulfat, 3-Methyl-diaminouracil, 1.3-Dimethyl-diaminouracil	Diacetat, Monoacetat, 3-Methyl-monoacetat, 1.3-Dimethyl-monoacetat	3-Methyl-xanthin, 8-Methyl-xanthin, Theophyllin, Theobromin, 3.8-Dimethyl-xanthin, Coffein, Isocoffein, 1.3.8-Trimethyl-xanthin, Tetramethyl-xanthin	Harnsäure (geringe Gas-Entwicklung), Triacetat (geringe Gas-Entwicklung), Xanthin
Schmelzend: 1.3-Dimethyl-diaminouracil	Schmelzend: 3-Methyl-monoacetat, 1.3-Dimethyl-monoacetat, (Toluolsulfo-Verbindungen, Farbreaktionen der Toluolsulfo-Verbindungen, Perchlorate)	Schmelzend: Theophyllin, Theobromin, 3.8-Dimethyl-xanthin, Coffein, Isocoffein (1.3.9-Trimethyl-xanthin), 1.3.8-Trimethyl-xanthin, Tetramethyl-xanthin (u. U. Perchlorate)	Erwärmen mit konz. Salpetersäure: Alle drei gehen in Lösung; Xanthin scheidet sich in der Kälte als Nitrat ab.
Nicht schmelzend: Diaminouracil-sulfat, 3-Methyl-diaminouracil	Nicht schmelzend: Monoacetat, Diacetat	Nicht schmelzend: 3-Methyl-xanthin, 8-Methyl-xanthin	Perchlorat: Nur Xanthin bildet ein Perchlorat.
Zur Identifizierung: Toluolsulfo-Verbindungen, Perchlorate. Farbreaktionen	Zur Identifizierung: Toluolsulfo-Verbindungen; nur Monoacetat bildet ein Perchlorat.	Zur Identifizierung: Perchlorate, Methylierung zu Coffein bzw. Tetramethyl-xanthin	Toluolsulfo-Verbindungen: Triacetat

Die Beobachtung, daß Diaminouracil mit konz. Salpetersäure eine intensive Rotfärbung gibt (Phenazin-Bildung mit anschließender Oxydation), veranlaßte uns, das Verhalten zahlreicher Purine gegenüber Salpetersäure zu untersuchen. Die untersuchten Verbindungen ließen sich in 4 Klassen einteilen.

I.) Diaminouracil, 3-Methyl-diaminouracil, 1,3-Dimethyl-diaminouracil

a) Diaminouracil: löst sich unter Gas-Entwicklung und Rotfärbung. Farbumschlag innerhalb 8 Min. über Orange nach Gelb.

b) 3-Methyl-diaminouracil: löst sich unter Gas-Entwicklung und Rotfärbung. Farbumschlag innerhalb 3 Min. über Orange nach Gelb.

c) 1,3-Dimethyl-diaminouracil: löst sich unter Gas-Entwicklung und Violettfärbung. Nach 10 Min. farblos.

Die Toluolsulfo-Verbindungen der 3 Diaminouracil-Derivate zeigten die gleichen Farberscheinungen. Bei Anwesenheit von Cl-Ionen wurden in keinem Falle Verfärbungen beobachtet.

II.) Monoacetat, 3-Methyl-monoacetat, 1,3-Dimethyl-monoacetat, Diacetat

Die Verbindungen lösen sich in konz. Salpetersäure unter Gas-Entwicklung, die bei den Monoacetaten stürmisch, bei Diacetat langsam erfolgt. Keine Farberscheinungen.

III.) Methyl-Derivate des Xanthins

Coffein, Theobromin, Theophyllin, 3-Methyl-xanthin, 8-Methyl-xanthin, 3,8-Dimethyl-xanthin, 1,3,8-Trimethyl-xanthin, 1,3,9-Trimethyl-xanthin (Isocoffein), 1,3,7,8-Tetramethyl-xanthin: Diese Verbindungen lösen sich in konz. Salpetersäure ohne Gas-Entwicklung.

IV.) Harnsäure, Xanthin, Triacetat

Diese Verbindungen lösen sich nicht in der Kälte, jedoch beim Erwärmen. Nur Xanthin scheidet sich beim Erkalten als Nitrat ab.

Die hier beschriebene Einteilung nach dem verschiedenen Verhalten gegenüber Salpetersäure scheint uns die Möglichkeit einer raschen Identifizierung in der Purinreihe zu geben.

Wenn man innerhalb der 4 Gruppen nun noch zwischen schmelzenden und nicht schmelzenden Verbindungen unterscheidet, so hat man weitere Anhaltspunkte dafür, um welche Verbindungen es sich handelt. Zur genauen Identifizierung müssen nun noch charakteristische Derivate (z. B. Perchlorate, Toluolsulfo-Verbindungen) hergestellt werden.

In der nebenstehenden Tafel 2 haben wir den Weg zur Identifizierung der von uns untersuchten Verbindungen aufgezeichnet.

Wir werden weitere Purine und Pyrimidin-Derivate prüfen, um zu sehen, ob sich das Schema allgemein als zweckmäßig erweist.

Beschreibung der Versuche

4-Amino-5-toluolsulfonylamino-uracil: 1 g Monoacetat oder 1 g Diaminouracil-sulfat wird mit 4.7 g Toluolsulfonsäure und 100 ccm absol. Methanol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (Chlorcalciumrohr). Es bildet sich eine klare, blaß rosa gefärbte Lösung. Nach Einengen auf etwa 30 ccm kristallisiert die Toluolsulfo-Verbindung in breiten Stäbchen aus. Nach Absaugen, Waschen mit Aceton und Umkristallisieren aus Methanol erhält man Kristalle vom Schmp. 266–268°.

$C_{11}H_{12}O_4N_4S \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ (323.3) Ber. C 40.86 H 4.68 N 17.33 S 9.92
Gef. C 40.79 H 4.74 N 17.23 S 9.86

Nach 45stdg. Trocknen i.Vak. bei 110° Verlust von $\frac{1}{2}$ Mol. H₂O.

C₁₁H₁₂O₄N₄S·1 H₂O (314.3) Ber. N 17.83 Gef. N 17.76

Beim Erhitzen mit der 50fachen Menge Wasser, Einengen und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure entsteht Diaminouracil-sulfat.

8-Methyl-7-toluolsulfo-xanthin: 1 g Triacetat oder 0.8 g Diacetat werden mit 3.2 g Toluolsulfonsäure und 100 ccm absol. Methanol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (Chlorcalciumrohr). Nach 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. tritt klare Lösung ein (manchmal ist die Lösung blaß rosa gefärbt). Nach Abkühlen und Filtrieren vom u. U. ausgefallenen 8-Methyl-xanthin, dessen Toluolsulfo-Verbindung wenig stabil ist, wird Methanol i.Vak. verdampft. Der Rückstand, bestehend aus dem Gemisch der Toluolsulfo-Verbindungen des 8-Methyl-xanthins und des Diaminouracils, wird mit Aceton gewaschen. Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol (teilweises Einengen und Filtrieren, was u. U. mehrfach wiederholt werden muß), erhält man 2 Fraktionen vom Schmp. 287° und 268°. Die schwerer lösliche (zuerst anfallende) Fraktion vom Schmp. 287° besteht aus 8-Methyl-7-toluolsulfo-xanthin, die leichter lösliche Fraktion vom Schmp. 268° aus dem oben beschriebenen 4-Amino-5-toluolsulfonylamino-uracil.

C₁₃H₁₂O₄N₄S (320.3) Ber. N 17.49 Gef. N 17.33

Beim Erhitzen mit der 50fachen Menge Wasser fällt 8-Methyl-xanthin aus.

C₆H₈O₂N₄ (166.1) Ber. C 43.38 H 3.64 N 33.73 Gef. C 43.24 H 4.05 N 33.37

4-Amino-5-toluolsulfonylamino-3-methyl-uracil: 0.5 g 3-Methyl-monoacetat oder 0.45 g 3-Methyl-diaminouracil werden mit 2.5 g Toluolsulfonsäure und 100 ccm absol. Methanol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht (Chlorcalciumrohr). Meist scheidet sich schon während des Kochens ein Niederschlag ab. Nach Abkühlen (gegebenenfalls einengen auf 30 ccm) saugt man ab, wäscht mit Aceton und trocknet 15 Min. bei 100°. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhält man Kristalle vom Schmp. 264°.

C₁₂H₁₄O₄N₄S· $\frac{1}{2}$ H₂O (337.3) Ber. C 42.73 H 5.08 N 16.61 S 9.51

Gef. C 43.33 H 4.91 N 16.41 S 9.92

Bei 45stdg. Trocknen i.Vak. bei 110° Verlust von $\frac{1}{2}$ Mol. H₂O.

C₁₂H₁₄O₄N₄S·1 H₂O Ber. N 17.07 Gef. N 17.11

4-Amino-5-toluolsulfonylamino-1.3-dimethyl-uracil: 1 g 1.3-Dimethyl-monoacetat oder 0.8 g 1.3-Dimethyl-diaminouracil, 4 g Toluolsulfonsäure und 100 ccm absol. Methanol läßt man 2 Stdn. unter Rückfluß sieden. Die Aufarbeitung erfolgt wie vorstehend. Aus Methanol Kristalle vom Schmp. 256–258°.

C₁₃H₁₆O₄N₄S· $\frac{1}{2}$ H₂O (351.4) Ber. C 44.43 H 5.45 N 15.95 S 9.13

Gef. C 43.78 H 5.58 N 15.49 S 9.06

Bei 45stdg. Trocknen i.Vak. bei 110° tritt Verlust von $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser ein.

C₁₃H₁₆O₄N₄S·1 H₂O (342.4) Ber. N 16.36 Gef. N 16.36

Darstellung der Perchlorate: Durch Lösen von etwa 600–800 mg der auf S. 853 aufgeführten Verbindungen in 2 ccm 70-proz. Perchlorsäure auf dem Wasserbad erhält man nach Abkühlen (u. U. Eiskühlung) und Reiben mit dem Glasstab an der Gefäßwand die entspr. Perchlorate, deren Schmelzpunkte auf S. 853 angegeben sind. Als Waschflüssigkeit dient bei den Verbindungen mit keiner bzw. einer Methylgruppe Aceton, bei den höher methylierten Verbindungen Äther (die Perchlorsäure muß vorher aus der Saugflasche entfernt werden). Umkristallisation und Trocknen bei höherer Temperatur ist bei den leicht zersetzlichen Perchloraten nicht möglich.

Bei 3.8-Dimethyl-xanthin, Coffein, 1.3.8-Trimethyl-xanthin und 1.3.7.8-Tetramethyl-xanthin benötigt man etwa 2 g Sbst. auf 2 ccm Perchlorsäure, um die Perchlorate nur durch Abkühlen noch isolieren zu können.

Zur Bestimmung des HClO₄-Gehaltes wurde jeweils eine Probe von etwa 500 mg genau eingewogen, mit 50 ccm Wasser kurz auf 40–50° erwärmt und mit n_{20} NaOH titriert. Bei Verwendung von Methylrot als Indicator ergab sich stets ein Perchlorsäure-Gehalt von 1 Mol. Perchlorsäure auf 1 Mol. eingesetztes Purin-Derivat. Eine Blindprobe eines perchloratfreien Purin-Derivates mit Phenolphthalein als Indicator zeigte einen Laugeverbrauch, der 1 Mol. Perchlorsäure entsprach.