

Über gemischte Alloxantine.

Von **Rudolf Andreasch.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1882.)

Liebig und Wöhler fanden in ihren klassischen Untersuchungen über die Harnsäuregruppe, dass sich Dialursäure und Alloxan quantitativ zu Alloxantin vereinigen und vor Kurzem habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Maly für die Amalinsäure oder das Tetramethylalloxantin eine analoge Bildungsweise aus Dimethyldialursäure und Dimethylalloxan nachgewiesen.¹

Diese Reaction zwischen Dialursäure und Alloxan schien insoweit einer Verallgemeinerung fähig zu sein, als sich durch Combiniren der methylirten und nicht methylirten Alloxanderivate eine Reihe von gemischten Alloxantinen erwarten liess, bei denen in Folge ihrer Bildung die Methylgruppen eine unsymmetrische Vertheilung in den beiden Alloxankernen des Alloxantins einnehmen mussten.

So liess sich durch Einwirkung von Dimethyldialursäure auf Alloxan und umgekehrt von Dialursäure auf Dimethylalloxan die Bildung eines unsymmetrischen Dimethylalloxantins vorhersehen, Methylalloxan und Dialursäure sollten ein Monomethylalloxantin geben u. s. w.

Unsymmetrisches Dimethylalloxantin.

Mischt man eine Lösung von Dimethyldialursäure, die durch Reduction des Dimethylalloxans mittelst Schwefelwasserstoff in der Siedhitze erhalten wird,² mit der äquivalenten Menge gewöhn-

¹ Diese Sitzungsber., Bd. 85, II. Abth., Februar 1882 und Monatshefte für Chemie, III., 104.

² l. c.

lichen aus Harnsäure dargestellten Alloxans, in wenig Wasser gelöst, so fällt oft schon augenblicklich oder bei stärkerer Verdünnung nach einiger Zeit ein Krystallmehl nieder, das die für die Alloxantine charakteristische Reaction mit Baryt und Ammoniak zeigt.

Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser, in welchem der Körper merklich leichter löslich ist als die Amalinsäure, gereinigt, stellt derselbe mikroskopische, vierseitige, sehr spitze Pyramiden dar, die gewöhnlich zu sternförmigen Drusen vereinigt sind. In Alkohol und Äther ist die Substanz unlöslich; beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt sie sich unter Bildung eines violetten Anfluges.

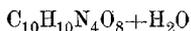
Die Analyse lieferte Zahlen, welche für ein gewässertes Dimethylalloxantin von der Formel $C_{10}H_{10}N_4O_8 + H_2O$ stimmen.

1. 0.3215 Grm. Substanz gaben in Schiffchen verbrannt 0.4222 Grm. CO_2 und 0.166 Grm. H_2O .
2. 0.2003 Grm. Substanz gaben 29.5 CC. Stickstoff bei 735.5 Mm. Barometerdruck und $17^\circ C.$ = 0.03343 Grm. N.
3. 0.2435 Grm. Substanz einer zweiten Darstellung gaben 0.321 Grm. CO_2 und 0.083 Grm. H_2O .

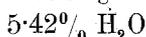
	Berechnet		Gefunden		
	für $C_{10}H_{10}N_4O_8 \cdot H_2O$		1.	2.	3.
C_{10}	120	36.14	35.82	—	35.95
H_{12}	12	3.61	4.01	—	3.79
N_4	56	16.88	—	16.69	—
O_9	144	43.37	—	—	—
	<u>332</u>	<u>100.00.</u>			

Um die Zusammensetzung noch weiter zu controliren, wurde eine Krystallwasserbestimmung ausgeführt. Da sich aber die Substanz beim Erhitzen an der Luft noch unter 100° stark röthet, wurde dieselbe in einem Schiffchen im Wasserstoffstrome bei 100 — $120^\circ C.$ getrocknet; auch dabei färbte sie sich schwach gelblich, zugleich zeigte sich in der Röhre ein sehr geringer röthlicher Anflug, was wohl den gefundenen grösseren Verlust rechtfertigt.

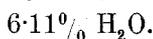
0.3275 Grm. Substanz verloren bis zum constanten Gewichte 0.02 Grm. H_2O .



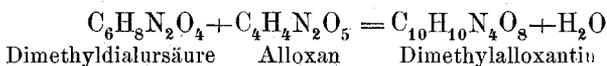
verlangt:



Gefunden:

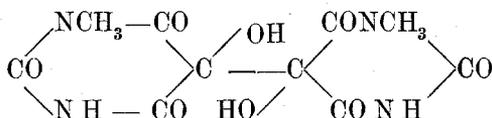


Der Process zwischen Dimethyldialursäure und Alloxan verläuft daher in der erwarteten Weise, indem sich beide gemäss der Gleichung:

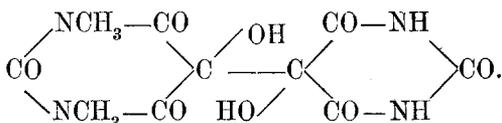


zu einem Dimethylalloxantin vereinigen, das mit dem in einer früheren Abhandlung¹ beschriebenen, aus Theobromin gewonnenen Dimethylalloxantin isomer ist. Da dieses letztere aus Monomethylalloxan durch Reduction mit Schwefelwasserstoff gewonnen wurde, müssen in ihm die Methylgruppen auf beide Alloxankerne vertheilt sein, während bei dem oben beschriebenen aus Dimethyldialursäure und Alloxan dargestellten Alloxantin beide Methylgruppen einem Alloxankerne angehören, wie folgende Formeln zeigen:

Aus Theobromin erhalten:



Aus Dimethyldialursäure und Alloxan dargestellt:



Man wird daher das aus Theobromin erhältliche als symmetrisches, das andere dagegen als unsymmetrisches Dimethylalloxantin bezeichnen können.

Das unsymmetrische Dimethylalloxantin liess sich auch durch Vereinigung der gewöhnlichen Dialursäure mit Dimethylalloxan erwarten; ein diesbezüglicher Versuch, in welchem allerdings ein Überschuss von Dimethylalloxan zur Verwendung kam, lieferte jedoch nur reine Amalinsäure (gefunden 42.11% C. und 4.36% H.,

¹ Monatshefte für Chemie, III, 107.

berechnet 42·11% C. und 4·09% H.), deren Bildung sich vielleicht in der Weise erklären lässt, dass die zugesetzte Dialursäure einfach als Reductionsmittel auf das überschüssige Dimethylalloxan wirkte und dieses in Amalinsäure überführte.

Monomethylalloxantin.

Ein einfach methylirtes Alloxantin konnte durch Zusammenbringen von Methylalloxan und Dialursäure gebildet werden. Die dazu erforderliche und bisher noch unbekanntes Monomethylalloxan wurde durch Reduction des Methylalloxans in folgender Weise darzustellen versucht.

Aus Theobromin durch Oxydation mit chloresäurem Kalium dargestelltes Methylalloxan,¹ das, wie nebenbei bemerkt wird, selbst nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure nur einen dicken, zähflüssigen Syrup ohne jede Spur einer Krystallisation bildet, wurde in Wasser gelöst und durch die siedende Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet. Dabei schied sich nur sehr wenig Schwefel ab, dagegen trat starke Kohlensäureentwicklung ein, was wohl auf eine weitergehende Zersetzung hinweist; die filtrirte Lösung schied auch auf Zusatz von Alloxan nichts ab, Methylalloxan war also nicht gebildet worden.

Da demnach diese Methode nicht zum Ziele führte, wurde das Methylalloxantin auf dem umgekehrten Wege, das ist durch Vereinigung von Dialursäure mit Monomethylalloxan darzustellen versucht.

Die gemischten Lösungen äquivalenter Mengen beider Körper schieden alsbald einen krystallinischen Niederschlag ab, der sich beim Stehen in der Kälte noch beträchtlich vermehrte. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus wenig warmem Wasser erhielt man Drusen dünner mikroskopischer Täfelchen von rhomboidalem Umriss, die in ihrer Löslichkeit sich etwa wie gewöhnliches Alloxantin verhielten. Durch die Ammoniak- und Barytreaction liess sich die Substanz als ein Alloxantin erkennen und die Analyse zeigte, dass das gesuchte Monomethylalloxantin vorlag.

1. 0·212 Grm. Substanz gaben im Schiffchen verbrannt, 0·2305 Grm. CO₂ und 0·070 H₂O.

¹ l. c.

2. 0·2155 Grm. Substanz mit Natronkalk unter Zusatz von Zucker verbrannt, neutralisirten 9·1 CC. Säure, wovon 1 CC. = 3·81 Mgrm. N, entsprechend 0·03467 Grm. N.

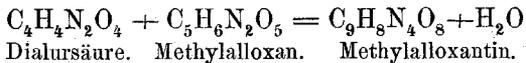
Formel $C_9H_8N_4O_8 + 3H_2O$ verlangt:		Gefunden	
		1.	2.
C ₉	108 30·51	30·47	—
H ₁₄	14 3·95	3·67	—
N ₄	56 15·82	—	16·09
O ₁₁	176 49·72	—	—
	354 100·00.		

Der Krystallwassergehalt wurde wie oben durch Trocknen im Wasserstoffstrome bei 100—120° bestimmt.

0·213 Grm. der exsiccatorgetrocknenen Substanz verloren dabei 0·0325 Grm. H₂O.

Berechnet für $C_9H_8N_4O_8 + 3H_2O$	Gefunden
15·25% H ₂ O	15·26% H ₂ O.

Es wirken also auch Dialursäure und Monomethylalloxan in der erwarteten Weise auf einander ein, indem sich unter Wasserabspaltung das betreffende Alloxantin bildet.



Die Ausbeute beträgt 70—80% des berechneten.