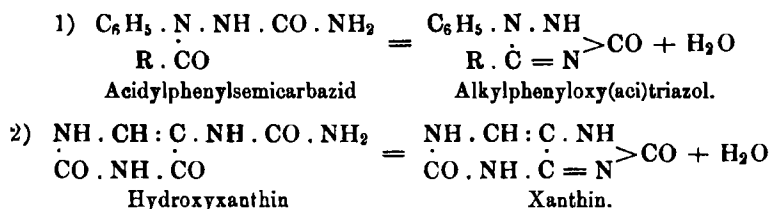


355. O. Widman: Ueber das Hydroxytheophyllin.

(Eingegangen am 14. Juli.)

In der Hoffnung, die in dem vorstehenden Aufsatz beschriebene Condensationsmethode auch in anderen Fällen verwerthen zu können, habe ich meine Aufmerksamkeit auf die Analogie gerichtet, welche in den folgenden Gleichungen zum Ausdruck kommt:



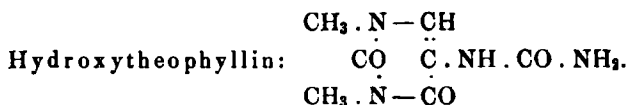
Auf Grund dieser Analogie erschien es möglich, dass das durch die schönen Untersuchungen Behrend's bekannte Hydroxyxanthin durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge zu Xanthin condensirt werden könnte. Bekanntlich hat Behrend selbst viele vergebliche Versuche gemacht, diese Wasserabspaltung hervorzurufen.

Beim Ausführen der angedeuteten Versuche hat es sich aber gezeigt, dass das Hydroxyxanthin, welches sich in Alkalilauge leicht löst, beim Erwärmen der alkalischen Lösung unberührt bleibt, beim längeren Kochen aber unter Ammoniakentwicklung und Zerstörung der Carbamidogruppe in das Aminouracil übergeht, ehe die erwünschte Condensation eintritt.

Da das Misslingen dieses Versuches darauf beruhen konnte, dass das Ausgangsmaterial selbst saure Eigenschaften besitzt und ein prädisponirender Einfluss zur Bildung eines alkalilöslichen Körpers sich deshalb nicht geltend machen kann (siehe vorstehenden Aufsatz), so führte ich das Hydroxyxanthin durch Methylierung in ein früher nicht beschriebenes Hydroxytheophyllin über und unterwarf dasselbe der gleichen Behandlung. Dabei sollte ich im günstigen Falle das Theophyllin erhalten, welches von Kossel in Theeblättern aufgefunden und unlängst von Emil Fischer in glänzender Weise synthetisirt worden ist. Der Versuch, das Hydroxytheophyllin mit Alkalien zu erwärmen, gab indessen kein Condensationsproduct, weil der Körper zu leicht Ammoniak verliert und in ein Aminodimethyluracil zurückgeführt wird. Um die Ammoniakabspaltung zu verhindern, habe ich übrigens das Hydroxytheophyllin auch mit stärkstem Ammoniak erhitzt, gleichfalls ohne das gesuchte Theophyllin zu erhalten. Der Versuch ergab statt dessen einen schönen, wohl krystallisirenden Körper, dessen Zusammensetzung ich jedoch wegen Mangel an Material nicht habe ermitteln können.

Zur Darstellung des Hydroxyxanthins bin ich im Allgemeinen den Vorschriften von Behrend und seinen Mitarbeitern gefolgt. Nur bei der Reduction des Nitrouracilkaliums habe ich die Methode wesentlich modificirt. Behrend¹⁾ reducirte in saurer Lösung mit Zinn oder später mit Zink und Salzsäure, bekam aber dabei als Nebenproduct grössere oder kleinere Mengen Oxyuracil; ich habe als Reductionsmittel Ferrohydrat in alkalischer Lösung mit sehr gutem Erfolg angewandt.

Portionen von 5 g wurden in 100 g warmem Wasser gelöst und mit Lösungen von 44 g Eisenvitriol und 15 g Natriumhydrat (oder der entsprechenden Menge Ammoniak) gleichzeitig aber nach und nach vermischt. Nach beendeter Reaction wurde die noch warme Lösung durch zwei Saugfilter filtrirt. Wenn die Lösung ziemlich concentrirt ist, so krystallisirt beim Erkalten ein Theil des gebildeten Aminouracils aus, weil diese Verbindung in Natriumsulfat oder Ammoniumsulfat enthaltenden alkalischen Lösungen schwer löslich ist. Oxyuracil wird auf diese Weise gar nicht gebildet. Säuert man das Filtrat schwach an und setzt direct Kaliumcyanat zu, so krystallisirt das gebildete Hydroxyxanthin binnen ein paar Tagen grösstentheils aus. Die Ausbeute an Hydroxyxanthin aus angewendetem Nitrouracilkalium beträgt nach diesem Verfahren etwa 65 pCt. von der theoretischen.



5 g Hydroxyxanthin wurden in einem Rohr mit einer Lösung von 1.35 g Natrium in etwas verdünntem Methylalkohol übergossen und dann mit so vielem Wasser vermischt, dass Alles in der Wärme gelöst werden konnte. Nach Zusatz von 10 g Jodmethyl wurde das zugeschmolzene Rohr etwa 8 Stunden auf 130 — 140° erhitzt. Die stark alkalisch reagirende Lösung roch nach dem Concentriren im Wasserbade stark nach Ammoniak, weil die Carbamidogruppe während des Erhitzens zerstört worden war. Beim Ansäuern der Lösung mit Essigsäure entstand keine Fällung, beim nachherigen Zusatz von Kaliumcyanat schied sich aber ein amorpher Niederschlag ab, der aus warmem Wasser umkrystallisirt werden konnte.

Das Hydroxytheophyllin krystallisirt in schönen, kleinen, schiefen, vierseitigen Tafeln oder schiefen Kuben, die erst bei sehr starkem Erhitzen unter Gasentwicklung schmelzen. Der Schmelzpunkt liegt jedenfalls oberhalb 290°. Unlöslich in kalter gewöhnlicher Salzsäure, löst sich die Verbindung in warmer ziemlich leicht. Beim Verdampfen

¹⁾ Ann. d. Chem. 229, 38, 240, 6.

zur Trockne mit Salpetersäure giebt sie einen carminrothen Rückstand, welcher von Ammoniak violett gefärbt wird.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}N_4O_3$.

Procente: C 42.43, H 5.05, N 28.28.

Gef. » » 42.05, » 5.25, » 28.09.

In kalter Natronlauge löst sich die Verbindung nicht, beim Erwärmen geht sie leicht in Lösung, wird aber bald unter Zerstörung der Carbamidogruppe und Ammoniakentwicklung in ein Dimethylaminouracil übergeführt, was daraus erhellt, dass die angesäuerte Lösung nach Zusatz von Kaliumcyanat wieder Hydroxytheophyllin absetzt.

Mit stärkstem Ammoniak im geschlossenen Rohr $1\frac{1}{2}$ Stunde bei 140° erhitzt, gab das Hydroxytheophyllin beim Verdampfen der Lösung zur Trockne einen auch in kaltem Wasser äusserst leicht löslichen Rückstand, der sich in Alkohol schwerer löslich erwies und daraus in zolllangen, spröden Platten und breiten, bei 163° schmelzenden Nadeln krystallisirte. In wässriger Lösung mit Kaliumcyanat und Essigsäure behandelt, gab der neue Körper kein Carbamidderivat. Nach Verdampfen mit Salpetersäure verhielt er sich wie das Hydroxytheophyllin. Wegen Mangel an Material habe ich ihn nicht weiter untersuchen können.

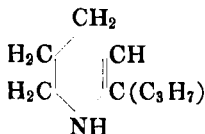
Upsala. Universitätslaboratorium. Juni 1896.

356. Richard Wolffenstein: Ueber stereoisomere Coniine.

[V. Mittheilung¹⁾]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Mai vom Verf.)

In einer früheren Abhandlung²⁾ berichtete ich über das Vorkommen von γ -Conicein



im natürlichen Coniin. Dieses γ -Conicein, das Lellmann³⁾ schon durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Chlorconiin synthetisch erhalten hatte, musste sich nach demselben Autor wieder in Coniin verwandeln lassen.

Diese Reduction führte ich zweckmässig so aus, dass die Base (4.5 g) in Aethylalkohol gelöst mit Natriumstückchen (5 g) in rascher

¹⁾ Diese Berichte 27, 2611, 2615; 28, 302, 1459.

²⁾ Ibidem 28, 302.

³⁾ Ibidem 22, 1303.