

437. **Emil Fischer:** Ueber das Purin und seine Methyl-  
derivate.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung.)

Als es mir vor 15 Jahren gelang, aus der  $\beta$ -Methylharnsäure (jetzt 9-Methylharnsäure) sämmtlichen Sauerstoff zu eliminiren und eine Chlorverbindung,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_5 \text{N}_4 \text{Cl}_3$ , zu gewinnen, in welcher das Halogen in mannigfaltigster Weise durch andere Radicale substituirt werden konnte, hielt ich es für zweckmässig, alle diese Producte ebenso wie die Harnsäure als Derivate der sauerstofffreien Verbindung  $\text{C}_5 \text{H}_4 \text{N}_4$  zu betrachten, und wählte für diese den Namen Purin<sup>1)</sup>, welcher aus den Wörtern purum und uricum combinirt war. Diese Auffassung hat sich im Laufe der späteren Untersuchungen bewährt und insbesondere die Benennung der zahlreichen synthetischen Producte, welche mit der Harnsäure und den Xanthinbasen zusammenhängen, wesentlich erleichtert. Aber in demselben Maasse, wie das Purin als der hypothetische Stammvater einer immer grösseren Zahl von Verbindungen figurirte, musste der Wunsch, diese Verbindung selbst kennen zu lernen, wachsen. Ich habe mich deshalb seit der Auffindung des Trichlorpurins unablässig bemüht, dasselbe in die Wasserstoffverbindung überzuführen; aber gerade diejenige Methode, welche bei den halogenhaltigen Oxy- und Amino-Purinen die Entfernung des Halogens so leicht gestattet, liess hier im Stich. Wird nämlich das Trichlorpurin bei gewöhnlicher Temperatur mit starkem Jodwasserstoff und Jodphosphonium behandelt, so verliert es nicht allein das Halogen, sondern auch ein Kohlenstoffatom und verwandelt sich in ein Product, welches ich Hydurinphosphorsäure<sup>2)</sup> genannt habe, und welches in der vorbergehenden Abhandlung genauer beschrieben ist. Da nach allen Erfahrungen in dieser Gruppe die Methylderivate experimentell leichter zu behandeln sind, so habe ich den Reductionsvorgang zunächst bei dem 7-Methyl-2,6-dichlorpurin von neuem studirt, und hier gelang es in der That, direct durch Behandlung mit starkem Jodwasserstoff und Jodphosphonium die sauerstofffreie Base  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_5 \text{H}_3 \text{N}_4$ , das Methylpurin, zu gewinnen. Nur war die Ausbeute an diesem Product verschwindend klein; aber ermutigt durch dieses Resultat, habe ich den Versuch in der mannigfaltigsten Weise modifizirt, und schliesslich gelang es, aus dem 7-Methyldichlorpurin durch Behandlung mit Jodwasserstoff bei niederer Temperatur in grosser

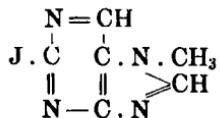
<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 329.

<sup>2)</sup> Sitzungsberichte der Berliner Akademie 1897, 932.

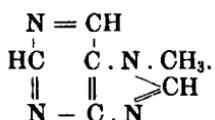
Menge ein 7-Methylmonojodpurin von der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_2\text{N}_4\text{J}$  zu gewinnen. Dasselbe entsteht nach der Gleichung:



und seine Verwandlungen führen zu dem Schluss, dass es das Halogen in Stellung 2 enthält und mithin die Structurformel:



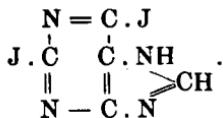
besitzt. Die geringe Affinität des Jods zum Kohlenstoff gestattet nun, bei dieser Verbindung die totale Reduction durch blosses Kochen mit Zinkstaub und Wasser auszuführen. Bei diesem milden Eingriff bleibt der Purinkern erhalten, und es resultirt in recht glatter Weise das 7-Methylpurin von der Formel:



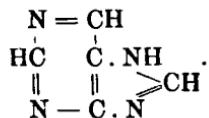
Dieses Verfahren lässt sich auch zur Gewinnung des freien Purins benutzen; denn das Trichlorpurin wird durch Jodwasserstoff und Jodphosphonium bei  $0^\circ$  nur partiell reducirt und liefert in ansehnlicher Menge ein Dijodpurin, welches nach der Gleichung:



entsteht. Da dasselbe beim Erhitzen mit Salzsäure in Xanthin übergeht, so enthält es offenbar das Halogen in Stellung 2 und 6 und besitzt mithin die Structur:

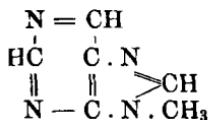


Es lässt sich ebenfalls in kochender, wässriger Lösung mit Zinkstaub reduciren und geht über in das freie Purin:

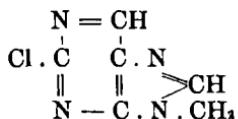


Letzteres ist eine leicht lösliche, hübsch krystallisirende Substanz, welche sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze bildet und nach ihrem gesammten Charakter sich ungezwungen in die Reihe Harnsäure—Xanthin—Hypoxanthin—Purin einordnet.

Neben dem oben erwähnten Methylderivat, welches das Alkyl in der Stellung 7 enthält, war nach den früheren Erfahrungen noch ein zweites Methylpurin von der Formel:



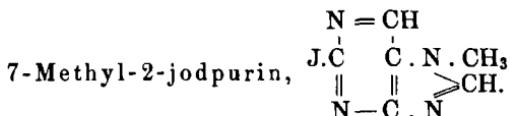
zu erwarten, welches aus dem 9-Methyltrichlorpurin entstehen musste. Die Gewinnung dieser Base nach dem gleichen Verfahren stiess allerdings auf Schwierigkeiten, weil bei der Behandlung des Trichlorids mit kaltem Jodwasserstoff und Jodphosphonium nur ein Theil des Chlors entfernt wird. Aber das Ziel wurde schliesslich auf folgendem Umwege erreicht. Das Trichlorid verliert beim Kochen mit Wasser und Zinkstaub schon zwei Chloratome und liefert das Methylchlorpurin, welches aller Wahrscheinlichkeit nach das Halogen auch in der Stellung 2 enthält und mithin die Structur:



hat. Diese Verbindung wird dann bei der Behandlung mit Jodwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur in das entsprechende Methyljodpurin verwandelt, und letzteres lässt sich wieder durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser in das 9-Methylpurin überführen.

In der gleichen Weise kann das 7-Methyltrichlorpurin, sowie das 7-Methyl-2,6-dichlorpurin durch Zinkstaub und Wasser recht glatt zu 7-Methyl-2-chlorpurin reducirt werden, und da diese Monochlorverbindungen das Halogen bei der Behandlung mit Alkali oder Ammoniak leicht abgeben, so ist man nun auch in der Lage, die bisher nicht zugänglichen 2-Oxy- und 2-Amino-Methylpurine leicht darzustellen.

Die zuvor geschilderte partielle Reduction der Trichlor- und Dichlor-Purine lässt sich auch noch auf manche Oxy- und Amino-Chlorpurine ausdehnen, worüber ich bei späterer Gelegenheit berichten werde.



10 g fein gepulvertes 7-Methyl-2,6-dichlorpurin<sup>1)</sup> werden mit 100 g entfärbter Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) übergossen, welche in einer Kältemischung zuvor gekühlt ist, dann 2 g gepulvertes

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2402.

Jodphosphonium hinzugefügt und das Ganze in einer Flasche, welche in Eis verpackt ist, mit einer Maschine heftig geschüttelt. Nach etwa 5 Stunden werden wieder 0.7 g Jodphosphonium und nach abermals 2 Stunden weitere kleine Mengen (im Ganzen etwa 0.6 g) allmählich hinzugefügt, bis eine Probe der Masse, in Wasser gegossen, fast farblos ist. Jedenfalls ist ein grösserer Ueberschuss des Phosphoniumjodids zu vermeiden. Während der Operation findet keine Lösung statt, sondern an Stelle des Chlorkörpers tritt ein schwer lösliches, jodhaltiges Product. Die Flüssigkeit ist anfangs roth gefärbt, zum Schluss aber nur noch schwach gelbroth. Sie wird sammt dem Niederschlag in 150 ccm Wasser, welches auf 0° abgekühlt ist, eingegossen, wobei Phosphorwasserstoff entweicht und ein farbloser, flockiger Körper ungelöst bleibt. Derselbe wird nach einigem Stehen filtrirt und mit eiskaltem Wasser gewaschen. Er enthält das jodwasserstoffsaure Methylpurin. Man suspendirt ihn in etwa 30 ccm Wasser, fügt unter guter Abkühlung allmählich überschüssige, verdünnte Natronlauge hinzu und verreibt die dicke Masse sorgfältig. Schliesslich wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure zur Neutralisation des noch anhaftenden Alkalis umkristallisiert.

Die Ausbeute an reiner Base beträgt 60—70 pCt. des angewandten Methyldichlorpurins. Für die Analyse wurde das Product noch einmal aus Wasser umkristallisiert und bei 110° getrocknet.

0.2001 g Sbst.: 0.2040 g CO<sub>2</sub>, 0.0368 g H<sub>2</sub>O.

0.1746 g Sbst.: 32.4 ccm N (17°, 753 mm).

0.2018 g Sbst.: 0.1840 g AgJ.

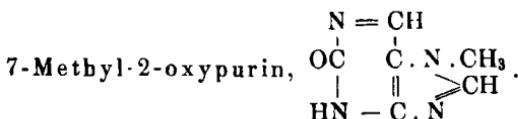
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>J. Ber. C 27.69, H 1.92, N 21.54, J 48.85.

Gef. » 27.80, » 2.04, • 21.33, » 49.27.

Die Verbindung schmilzt bei 223° (corr. 229°) zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Joddämpfen verkohlt. Sie löst sich in ungefähr 35 Theilen siedendem Wasser und fällt beim Erkalten rasch in farblosen, ziemlich grossen, meist spindelförmigen Krystallen aus, welche kein Krystallwasser enthalten. Von siedendem Alkohol verlangt sie ungefähr 40 Theile zur Lösung. Viel leichter als von Wasser wird sie von verdünnter Mineralsäure gelöst. Bei genügender Concentration kristallisiert beim Erkalten das Hydrochlorat in farblosen, feinen Nadelchen und das Nitrat in schwach gefärbten, etwas derberen, häufig plattenartigen Gebilden, während das Sulfat als farbloses Pulver ausfällt, welches aus äusserst feinen, unter dem Mikroskop gerade noch erkennbaren Nadelchen besteht. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 zerstört die Base in der Hitze sehr rasch unter Entwicklung von Jod. Schwer löslich in kaltem Wasser ist das Jodhydrat; es krytallisiert aus heissem Wasser in äusserst kleinen Nadelchen. Aus Jodwasser-

stoffssäure scheidet sich ein anderes Salz, wahrscheinlich mit mehr Säure, in farblosen, langgestreckten Blättchen aus, welches aber durch Wasser in das Erstere verwandelt wird.

Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen krystallinischen Niederschlag, welcher in viel heißem Wasser löslich ist und beim Erkalten in feinen, eigenthümlich gezackten Blättchen ausfällt. Die salpetersaure Lösung wird ebenfalls durch Silbernitrat krystallinisch gefällt. Das Product ist in sehr verdünnter, heißer Salpetersäure recht schwer löslich und krystallisiert beim Erkalten in feinen Nadelchen.



Das zuvor beschriebene 7-Methyl-2-jodpurin wird von starken wässrigen Alkalien rasch angegriffen. Erhitzt man 2g fein gepulverte Substanz mit 15.3 ccm Normalkalilauge (2 Mol.-Gew.) zum Sieden, so geht sie rasch in Lösung, und nach weiterem  $\frac{1}{2}$ -ständigem Erwärmen im Wasserbade ist die Reaction beendet. Man übersättigt jetzt schwach mit Essigsäure, wobei die fast farblose Flüssigkeit schwach rothbraun wird, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne und behandelt den Rückstand mit wenig kaltem Wasser. Dabei bleibt das Methyloxypurin als krystallinisches Pulver zurück. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug ungefähr die Hälfte des angewandten Jodkörpers. Man löst zur Reinigung zunächst in wenig sehr verdünnter Natronlauge, entfärbt kochend mit Thierkohle und übersättigt das Filtrat schwach mit Essigsäure. Das hierbei ausfallende Methyloxypurin wird nach dem Erkalten filtrirt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Für die Analyse wurde der Körper bei  $120^{\circ}$  getrocknet. Die lufttrockne Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei  $120^{\circ}$  völlig entweicht.

0.1668 g Sbst. verloren 0.0179 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  10.71. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  10.73.

Die bei  $120^{\circ}$  getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.1606 g Sbst.: 0.2813 g  $\text{CO}_2$ , 0.0615 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1416 g Sbst.: 43.6 ccm N ( $13^{\circ}$ , 773 mm).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$ . Ber. C 48.00, H 4.00, N 37.83.

Gef. » 47.77, » 4.25, » 37.03.

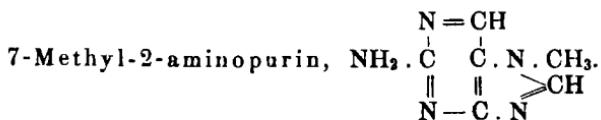
Die Verbindung sintert, im Capillarrohr erhitzt, über  $300^{\circ}$  und schmilzt unter totaler Zersetzung gegen  $323^{\circ}$  (uncorr.). Sie löst sich in 10—15 Theilen kochendem Wasser und fällt daraus beim Erkalten in kleinen, derben Krystallchen von wenig charakteristischer Form aus. Sie unterscheidet sich von dem isomeren 7-Methyl-8-oxypurin

durch den viel höheren Schmelzpunkt und von dem 7-Methyl-6-oxy-purin durch die viel geringere Löslichkeit in kaltem Wasser.

Ihr Nitrat krystallisiert aus verdünnter Salpetersäure, worin es in der Wärme sehr leicht löslich ist, in farblosen, häufig büschelförmig verwachsenen Nadeln oder Prismen. Das Hydrochlorat ist ebenfalls recht leicht löslich und fällt bei starker Concentration in der Kälte als körnig-krystallinische Masse aus. Versetzt man die concentrirte Lösung des Hydrochlorats mit Platinchlorid, so scheidet sich langsam das Chloroplatinat in schön ausgebildeten, fast würfelförmigen Platten oder dicken Säulen ab. Das Aurochlorat krystallisiert aus warmer, sehr verdünnter Salzsäure langsam in feinen, gelben Nadeln oder Prismen. In kalt gesättigtem Barytwasser löst sich das 7-Methyl-2-oxy-purin beim Erwärmen recht leicht, und beim Abkühlen krystallisiert bald das Baryumsalz in sehr feinen, biegsamen Nadelchen, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Die wässrige Lösung der Base giebt mit Silbernitrat einen farblosen, amorphen Niederschlag; derselbe löst sich in viel Ammoniak, zumal in der Wärme, auf; ebenso löst er sich in warmer Salpetersäure, und beim Erkalten krystallisiren dann kleine, glänzende Blättchen.

Aehnlich den Alkalien wirkt eine wässrige Lösung von Kalium-hydrosulfid auf das 7-Methyl-3-jodpurin. Verwendet man einen grösseren Ueberschuss von Normallösung und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, so geht die Jodverbindung ganz in Lösung, und beim Uebersättigen mit Essigsäure scheidet sich der Thiokörper krystallinisch ab. Derselbe krystallisiert aus Wasser in dünnen, gelben, glänzenden Blättchen, die sich gegen 280° braun färben und gegen 295° stürmisch zersetzen.



2 g 7-Methyl-2-jodpurin werden mit 40 ccm alkoholischem Ammoniak, welches bei gewöhnlicher Temperatur halb gesättigt ist, im Luftbad 3 Stunden auf 145—150° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Reactionsproduct in hübschen, compacten Krystallen ab. Zur Isolirung der Base wurde die gesammte Masse ohne Filtration verdampft, der Rückstand mit etwa 20 ccm warmem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit einem Ueberschuss von starker Natronlauge versetzt. Nach einem Stehen schied sich die Base in feinen, farblosen Blättchen ab, welche filtrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurden. Für die Analyse wurde sie zweimal aus heissem 80-procentigem Alkohol umkrystallisiert und bei 120° getrocknet.

0.2034 g Sbst.: 0.3595 g CO<sub>2</sub>, 0.0887 g H<sub>2</sub>O.

0.1740 g Sbst.: 72.0 ccm N (15°, 734 mm).

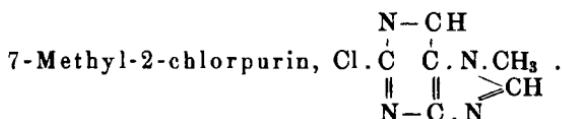
C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 48.32, H 4.69, N 46.98.  
Gef. » 48.20, » 4.84, » 46.78.

Die Verbindung erreicht, im Capillarrohr erhitzt, gegen 270° und schmilzt bei 274° (corr. 283°) ohne Zersetzung. Sie löst sich schon in weniger als der gleichen Menge siedendem Wasser, fällt aber beim Erkalten sofort wieder aus. Aus der doppelten Menge Wasser lässt sie sich deshalb ohne grossen Verlust umkristallisieren und bildet dann meist feine, lange, glänzende Nadeln, welche öfters sternförmig verwachsen sind. Durch die grosse Löslichkeit in heissem Wasser unterscheidet sich die Base scharf von den beiden isomeren 7-Methylaminopurinen, welche die Aminogruppe in Stellung 6 oder 8 enthalten. Aus dieser Verschiedenheit ziehe ich den Schluss, dass hier die Aminogruppe die Stellung 2 hat. Der directe Beweis dafür, welcher durch Abspaltung von Guanidin geliefert werden könnte, fehlt aber bis jetzt. In absolutem Alkohol und Benzol ist die Verbindung auch in der Siedehitze schwer löslich. Aus 80-prozentigem Alkohol kristallisiert sie in feinen, seidenglänzenden Nadeln, welche beim Stehen an der Luft trübe und dabei im Laufe von einigen Tagen völlig trocken werden.

Das Hydrochlorat ist in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich und kristallisiert daraus in farblosen Blättchen. Das in der Wärme ebenfalls recht leicht lösliche Nitrat kristallisiert beim Abkühlen ziemlich rasch in kleinen, schmalen, oft büschelförmig verwachsenen Prismen, welche sich bei längerer Berührung mit der Mutterlauge in derbe, durchsichtige und ziemlich gut ausgebildete Krystalle verwandeln. Das Sulfat ist sehr leicht löslich. Das Chloroplatinat fällt aus der salzauren Lösung auf Zusatz von Platinchlorid in kleinen, häufig federartig verwachsene Nadelchen aus; es löst sich in heisser, verdünnter Salzsäure verhältnissmässig leicht und scheidet sich dann langsam daraus in gelbrothen, derben, unregelmässig ausgebildeten Krystallen ab. Das Aurochlorat ist in warmer, verdünnter Salzsäure ziemlich leicht löslich und kristallisiert beim Erkalten in feinen, gelben Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser ist die Quecksilberchloridverbindung; aus heissem Wasser, wovon sie auch ziemlich viel zur Lösung verlangt, kristallisiert sie in kleinen, farblosen Nadeln, welche unter dem Mikroskop wie unregelmässig ausgebildete, feine Prismen aussehen.

Für die Darstellung des 7-Methyl-2-aminopurins kann man auch statt der Jodverbindung das 7-Methyl-2-chlorpurin anwenden, welches leichter darzustellen ist; nur erfolgt die Reaction wegen der festeren Bindung des Chlors etwas langsamer.

4 g 7-Methyl-2-chlorpurin wurden mit 120 ccm halb gesättigtem, alkoholischem Ammoniak 4 Stunden im Rohr auf 145—150° erhitzt, dann der Rohrinhalt in Eis abgekühlt und die abgeschiedene Krystallmasse filtrirt und aus 80-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist hier, besonders auch wegen des geringeren Molekulargewichtes der Chlorverbindung grösser, sie betrug 65 pCt. des angewandten Chlorkörpers.



Dasselbe ist viel leichter darzustellen als das 7-Methyl-2-jodpurin; denn es entsteht in reichlicher Menge durch Reduction des 7-Methyl-2-6-dichlorpurins mit Zinkstaub in wässriger Lösung. 10 g Methyldichlorpurin wurden in 800 ccm Wasser heiss gelöst und nach Zusatz von 35 g Zinkstaub  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann das Filtrat unter verminderter Druck stark eingedampft und der Rückstand mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak versetzt. Dabei entsteht zuerst eine klare, roth gefärbte Lösung, aber nach kurzer Zeit beginnt bei genügender Concentration die Abscheidung feiner Nadeln. Trotzdem wird am besten die ganze Masse im Vacuum zur Trockne verdampft und der Rückstand mehrmals mit Chloroform ausgekocht. Beim Verdampfen des Chloroforms krystallisiert das Metbylchlorpurin schon in der Wärme, und schliesslich bleibt es als fast farblose Masse übrig. Die Ausbeute an diesem Product betrug nach dem Trocknen 6.5 g. Dasselbe wurde aus ca. 30 ccm Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiert, woraus es sich beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln oder Prismen abschied. Die Ausbeute an reinem Product betrug 5 g. Für die Analyse wurde es nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die lufttrockne Substanz verlor bei 110° nicht mehr an Gewicht.

0.2017 g Sbst.: 0.3159 g  $\text{CO}_2$ , 0.0587 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2104 g Sbst.: 0.1786 g  $\text{AgCl}$ .

0.1803 g Sbst.: 49.6 ccm N (11°, 768 mm).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{Cl}$ . Ber. C 42.73, H 2.97, Cl 21.07, N 33.23.

Gef. » 42.71, » 3.23, » 21.00, » 33.15.

Die Verbindung schmilzt bei 197—198° (corr. 200—201°) ohne Zersetzung. Sie löst sich in weniger als 5 Theilen kochendem Wasser, auch von siedendem Alkohol wird sie ziemlich leicht aufgenommen und krystallisiert beim Erkalten in ziemlich langen Nadeln. Von verdünnten Alkalien wird sie in der Kälte nicht leichter gelöst als von Wasser. Dagegen verbindet sie sich mit Mineralsäuren. Das Hydrochlorat und das Sulfat sind sehr leicht löslich; das Nitrat, welches sich ebenfalls in der Wärme leicht löst, krystallisiert aus ver-

dünnter Salpetersäure beim Erkalten in farblosen, kleinen Prismen, welche häufig rosettenförmig verwachsen sind. Das Chloroplatinat fällt sofort als gelber, krystallinischer Niederschlag aus, es löst sich in heißer, verdünnter Salzsäure und scheidet sich daraus in der Kälte langsam in ziemlich grossen, rothen, derben, manchmal spießartigen Krystallen ab. Das Aurochlorat fällt aus der salzauren Lösung durch Goldchlorid zuerst ölig, erstarrt aber bald zu feinen, gelben Nadeln, welche sich in der Wärme wieder ziemlich leicht lösen. Silbernitrat erzeugt in der verdünnten, wässrigen Lösung keinen Niederschlag, bei grösserer Concentration scheiden sich dagegen hübsche, farblose Blättchen ab, welche beim Erwärmen wieder in Lösung gehen. Besonders schön ist die Quecksilberchloridverbindung; sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisiert aus heißem Wasser in langen Nadeln, welche bei 206—207° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, nachdem vorher schwache Sinterung stattgefunden hat.

#### Bildung des 7-Methyl-2-chlorpurins aus 7-Methyl-trichlorpurin.

Dieselbe erfolgt unter ähnlichen Bedingungen wie die zuvor beschriebene Reaction und kann ebenfalls recht gut zur Darstellung des 7-Methyl-2-chlorpurins dienen.

1 Theil 7-Methyltrichlorpurin wird in kochendem Wasser gelöst, wozu ungefähr 320 Theile nötig sind, dann wird Zinkstaub (5 Theile) zugegeben und 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Verarbeitung des Filtrates geschieht in der zuvor beschriebenen Weise. Die Ausbeute an Rohproduct betrug 0.5 Theile oder 70 pCt. der Theorie. Das Product wurde durch den Schmelzpunkt, die Löslichkeit und den Schmelzpunkt der Quecksilberchloridverbindung identifizirt.

#### Verhalten des 7-Methyl-2-chlorpurins gegen Alkalien.

Das Methylchlorpurin wird ebenso wie die entsprechende Jodverbindung von Alkali zum grösseren Theil in das 7-Methyl-2-oxy-purin verwandelt; das Letztere lässt sich auf diesem Wege wegen der leichten Beschaffung der Chlorverbindung am bequemsten darstellen; aber nebenher entsteht, in Folge einer complicirteren Reaction, ein schwer lösliches Product, welches die empirische Formel  $C_5H_7N_4Cl$  hat. Die Trennung beider Körper bietet keine Schwierigkeiten, wie folgender Versuch zeigt.

2 g 7-Methyl-2-chlorpurin wurden mit 24 ccm Normalkalilauge (2 Mol.-Gew.)  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei entstand zunächst eine klare, gelbe Lösung, aus welcher sich später farblose, schöne Nadeln der Verbindung  $C_5H_7N_4Cl$  abschieden. Dieselben wurden nach dem Erkalten filtrirt, ihre Menge betrug 0.4 g. Zur Reinigung wurde dieses Product in ca. 35 Theilen heißem Alkohol

gelöst, mit Thierkohle gekocht und das concentrirte Filtrat der Kry-stallisation überlassen. Es schieden sich glänzende, meist schief ab-geschnittene Prismen ab, welche gegen  $251^{\circ}$  unter Braunfärbung und nachfolgender Gasentwickelung schmolzen. Für die Analyse wurde das Präparat bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

I. 0.2163 g Sbst.: 0.3014 g  $\text{CO}_2$ , 0.0903 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

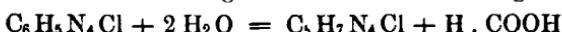
II. 0.1398 g Sbst.: 41.6 ccm N ( $17^{\circ}$ , 767 mm).

III. 0.1597 g Sbst.: 0.1457 g AgCl.

$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_4\text{Cl}$ . Ber. C 37.85, H 4.42, N 35.33, Cl 22.40.

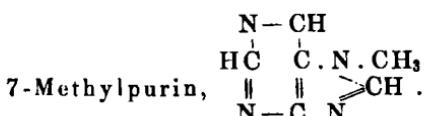
Gef. » 38.00, » 4.64, » 34.86, » 22.57.

Da die Formel  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_4\text{Cl}$  bisher nicht durch Molekulargewichts-bestimmungen oder weitere Verwandlungen controllirt ist, so wäre es möglich, dass sie verdoppelt werden muss. Offenbar entsteht diese Verbindung aus dem Methylchlorpurin durch Ablösung von einem Kohlenstoffatom, welches vielleicht zur Bildung von Ameisensäure verwendet wird. Wenn diese Voraussetzung, welche ich übrigens nicht durch den Versuch controllirt habe, zutrifft, so würde die Entstehung der neuen Verbindung sich nach der Gleichung:



vollziehen. Mangel an Material hat mich verhindert, den Vorgang genauer zu studiren.

Um das 7-Methyl-2-oxypurin, welches in der alkalischen Mutterlauge sich befindet, zu gewinnen, übersättigt man schwach mit Essigsäure, wobei eine rothbraune Färbung eintritt, verdampft dann auf dem Wasserbade zur Trockne und wäscht den gelbbraunen Rückstand mit wenig kaltem Wasser. Seine Menge beträgt etwa 50 pCt. des angewandten Methylchlorpurins. Zur Reinigung wird er in wenig verdünnter Natronlauge gelöst, mit Thierkohle gekocht und aus dem Filtrat durch Essigsäure wieder abgeschieden. Durch nochmaliges Umkristallisiren aus wenig heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man das Methylxopurin rein.



Die Base entsteht in kleiner Quantität als Nebenproduct bei der früher beschriebenen Darstellung des 7-Methyl-2-jodpurins und findet sich in den jodwasserstoffsauren Mutterlaugen. Um sie daraus zu gewinnen, wird die Flüssigkeit im Vacuum verdampft, der Rückstand mit Ammoniak schwach übersättigt, wieder im Vacuum zur Trockne verdampft und der Rückstand mit warmem Chloroform ausgelaugt. Beim Verdunsten des Chloroforms bleibt das Methylpurin zurück. Die Ausbeute ist aber sehr gering. Sehr viel leichter wird die Base

durch Reduction des 7-Methyl-2-jodpurins mit Zinkstaub und Wasser erhalten. Löst man 4 g des Letzteren in 140 ccm heissem Wasser, fügt 15 g Zinkstaub hinzu und kocht 1 Stunde am Rückflusskühler, so ist die Abspaltung des Halogens beendet. Das Filtrat, welches sich spontan schwach trübt, wird mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt und im Vacuum bei 35—40° verdampft. Der Rückstand wird mit 100 ccm Chloroform und etwa 2 ccm höchst concentrirter Natronlauge übergossen, dann kräftig geschüttelt, die Lösung abgegossen und das Auslaugen mit derselben Menge Chloroform noch 4—5 Mal wiederholt, bis eine Probe desselben beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterlässt. Beim Verdampfen des Chloroforms im Vacuum bleibt das Methylpurin als krystallinische, schmutzig gelbe Masse zurück. Die Ausbeute beträgt 1.5 g oder 73 pCt. der Theorie. Es wird zuerst in etwa 10 ccm Wasser gelöst, in der Wärme mit Thierkohle grösstenteils entfärbt, das Filtrat im Vacuum zur Trockne verdampft und der Rückstand aus etwa 9 Theilen siedendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiert. Für die Analyse diente ein zweimal aus Benzol krystallisiertes Präparat, welches bei 100° getrocknet war.

0.2015 g Sbst.: 0.3960 g CO<sub>2</sub>, 0.0829 g H<sub>2</sub>O.

0.1737 g Sbst.: 60.6 ccm N (15°, 772 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 53.73, H 4.48, N 41.79.

Gef. » 53.60, » 4.57, » 41.52.

Die Verbindung schmilzt bei 181° (corr. 184°) ohne Zersetzung zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie ist selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich, durch sehr concentrirtes Alkali wird sie daraus gefällt; auch in heissem Alkohol löst sie sich ziemlich leicht und krystallisiert beim Erkalten in feinen, biegsamen, zum Theil verfilzten Nadeln. Erheblich schwerer löslich ist sie in Benzol.

Nitrat, Hydrochlorat und Sulfat sind in Wasser sehr leicht löslich, das Erstere scheidet sich aus concentrirter, kalter Lösung langsam in Prismen oder Tafeln ab. Das Hydrojodat krystallisiert leicht aus heisser, methylalkoholischer Lösung in farblosen, glänzenden Nadeln. Das Chloroplatinat fällt aus der nicht zu verdünnten, salzauren Lösung auf Zusatz von Platiuchlorid in schönen, gelben Nadeln; es löst sich in der Wärme wieder ziemlich leicht, scheidet sich dann aber beim Abkühlen in der Regel nicht mehr in Nadeln, sondern in kleinen Krystallkörnern ab. Das Aurochlorat fällt unter den gleichen Bedingungen erst als Oel, welches sich aber bald in ein Haufwerk von feinen, gelben Nadeln verwandelt. Die wässrige Lösung der Base giebt mit Silbernitrat, wenn sie verdünnt ist, keinen Niederschlag; wenn sie dagegen concentrirt ist, bildet sich ziemlich bald ein farbloser Niederschlag, welcher aus mikroskopisch kleinen, zuweilen wetzsteinförmig, meist aber wie flache Doppelpyramiden aussehenden

Kryställchen besteht. Derselbe löst sich beim Erwärmen leicht wieder auf und wird auch beim Kochen nicht zerstört. Charakteristisch ist die Verbindung mit Mercurichlorid; sie fällt beim Zusammentreffen der Base mit Sublimat in wässriger Lösung sofort aus und krystallisiert aus heissem Wasser in hübschen, meist schief abgeschnittenen Prismen, welche bei 245° (corr. 252°) nach vorhergehendem Sintern schmelzen und für die Erkennung der Base recht geeignet sind.

Mit Jodmethyl bildet das Methylpurin eine Verbindung  $C_6H_6N_4 \cdot CH_3J$ , welche den Charakter der quaternären Ammoniumjodide hat. Dieselbe scheidet sich beim Erkalten der Lösung als Krystallbrei aus, wenn man 1 g Methylpurin mit 6 ccm Methylalkohol und 1.3 g Jodmethyl 2 Stunden auf 100° erhitzt hat. Durch Umkrystallisiren aus Holzgeist unter Zusatz von Thierkohle wird sie in kleinen, lancettartigen Nadeln von schwach gelber Farbe erhalten, welche für die Analyse im Vacuum getrocknet wurden.

0.1934 g Sbst.: 0.1637 g AgJ.

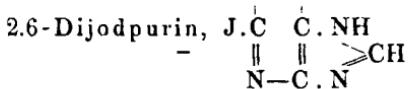
0.2131 g Sbst.: 0.2410 g  $CO_2$ , 0.0708 g  $H_2O$ .

$C_7H_9N_4J$ . Ber. J 46.01, C 30.43, H 3.26.

Gef. » 45.74, » 30.84, » 3.68.

Sie schmilzt bei 225—226° (corr. 231—232°) zu einer rothbraunen Flüssigkeit, löst sich sehr leicht in Wasser, giebt in wässriger Lösung mit Silberoxyd behandelt alles Jod ab und liefert dabei eine alkalisch reagirende und ammoniakalisch riechende Flüssigkeit.

Das Methylpurin kann mit einem Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure ohne wesentliche Veränderung abgedampft werden. Versetzt man die Lösung der Base in starker Salzsäure mit Brom, so entsteht bei genügender Concentration ein gelbrother, krystallinischer Niederschlag, welcher sich in der Mutterlauge beim Erwärmen leicht löst und daraus beim Erkalten in feinen, gelbrothen Prismen krystallisiert.



3 g getrocknetes und fein gepulvertes Trichlorpurin wurden mit 30 g stark gekühltem, farblosem Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1.96) und überschüssigem, gepulvertem Jodphosphonium 12 Stunden bei 0° geschüttelt und nochmals 12 Stunden bei derselben Temperatur aufbewahrt. Es findet dabei keine Lösung statt, trotzdem erfolgt eine völlige Umwandlung der Chlorverbindung. Die Flüssigkeit, die eine bräunliche Farbe beibehielt, wurde sammt dem Niederschlag in 90 ccm eiskaltes Wasser eingegossen und der schwach gelblich gefärbte, ungelöste Körper nach einigem Stehen in Eis filtrirt. Derselbe enthält das Dijodpurin. Er wird zunächst in ungefähr 60 ccm sehr ver-

dünntem Ammoniak heiss gelöst; beim Wegkochen des Ammoniaks fällt dann das Dijodpurin als schwach gelbes, krystallinisches Pulver aus. Die Ausbeute an diesem Product beträgt 65—70 pCt. des angewandten Trichlorpurins. Zur völligen Reinigung dient das Ammoniumsalz. Zu seiner Bereitung suspendirt man den Jodkörper in der zehnfachen Menge heissem Wasser, fügt starkes Ammoniak bis zur völligen Lösung hinzu und behandelt die heisse Lösung mit Thierkohle. Aus dem erkalteten Filtrat krystallisiert das Ammoniumsalz langsam in glänzenden, ziemlich compacten, flächenreichen Formen. Ist dasselbe noch gelb, so wird es nach Entfernung der Mutterlauge von Neuem in heissem, verdünntem Ammoniak gelöst und durch abermalige Behandlung mit Thierkohle völlig entfärbt. Löst man das reine Salz wieder in verdünntem Ammoniak und versetzt heiss mit Schwefelsäure, so fällt das reine Dijodpurin als farbloses, krystallinisches Pulver aus. Die Ausbeute betrug 40 pCt. des Trichlorpurins; aus den Mutterlaugen wurden noch 15 pCt. gewonnen. Für die Analyse wurde das Präparat bei 110° getrocknet.

0.2255 g Sbst.: 0.1392 g CO<sub>2</sub>, 0.0195 g H<sub>2</sub>O.

0.2482 g Sbst.: 31.7 ccm N (17°, 766 mm).

0.1964 g Sbst.: 0.2492 g AgJ.

C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>N<sub>4</sub>J<sub>2</sub>. Ber. C 16.13, H 0.54, N 15.06, J 68.28.

Gef. » 16.88, » 0.96, » 14.95, » 68.57.

Die Substanz schmilzt gegen 224° (uncorr.) unter Zersetzung. Sie löst sich in ungefähr 800—900 Theilen siedendem Wasser und etwa 65 Theilen siedendem Alkohol. Auch in warmer, starker Salzsäure ist sie noch ziemlich schwer löslich. Warme Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 zerstört sie alsbald unter Abscheidung von Jod. In verdünnten Alkalien ist sie leicht löslich, concentrirte Laugen fällen daraus die Alkalosalze. Die Natriumverbindung bildet ein krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop wie Combinationen von Prisma mit Doma aussieht. Das Kaliumsalz krystallisiert aus der warmen Lösung in äusserst feinen Nadelchen, welche meist kugelig verwachsen sind. Das Baryumsalz ist ebenfalls sehr leicht löslich.

**Verwandlung des Dijodpurins in Xanthin:** Wird die feingepulverte Jodverbindung mit der 10-fachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 im geschlossenen Rohr 1 Stunde unter zeitweisem Umschütteln auf 100° erhitzt, so findet zwar keine klare Lösung statt, aber trotzdem erfolgt völlige Umwandlung. Der grössere Theil geht dabei über in Xanthin, indem gleichzeitig Jodwasserstoff entsteht. In Folge einer Nebenreaction, welche ich nicht aufgeklärt habe, bildet sich aber auch freies Jod, dessen Quantität bei einem Versuch zu 40 pCt. der gesammten Jodmenge gefunden wurde.

Verdünnt man die salzaure Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser, so enthält der Niederschlag den grösseren Theil des Xanthins und das freie Jod, während ein Rest der Base in der Salzsäure gelöst bleibt. Bequemer für die Isolirung derselben ist es deshalb, die salzaure Flüssigkeit direct zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand in verdünnter Natronlauge zu lösen, mit Thierkohle zu kochen und das Filtrat mit Essigsäure in der Hitze zu fällen. Die Menge des so erhaltenen, farblosen, körnigen Pulvers betrug 30 pCt. des angewandten Dijodpurins. Für die Aanalyse wurde es bei 110° getrocknet.

0.1214 g Sbst.: 38.4 ccm N (18°, 759 mm).

$C_8H_4N_4O_2$ . Ber. N 36.84. Gef. N 36.49.

Es zeigte gegen Silberlösung und Salpetersäure das bekannte Verhalten des Xanthins, gab sehr schön die Murexidreaction und das krystallisirende Nitrat. Da aber alle diese Proben auch bei einigen anderen Purinkörpern eintreffen, so halte ich sie für den sicheren Nachweis des Xanthins nicht für ausreichend und empfehle für den Zweck vielmehr folgende Verwandlung in Caffeinderivate.

#### Erkennung des Xanthins.

Die Methylierung des Xanthins zu Caffein lässt sich zwar auf trocknem wie auf nassem Wege ausführen, geht aber nicht glatt genug, um mit kleinen Mengen, d. h. als analytische Probe, benutzt zu werden. Ungleich leichter erfolgt diese Methylierung beim Bromxanthin. Das hierbei entstehende Bromcaffein ist leicht zu isoliren, besitzt einen scharfen Schmelzpunkt und lässt sich außerdem auch bequem in Aethoxy- und Hydroxy-Caffein verwandeln, welche ebenfalls beide charakteristische Eigenschaften besitzen. Um den Werth der Probe zu zeigen, will ich den Versuch, welcher zur Identificirung des aus dem Dijodpurin erhaltenen Xanthins diente, ausführlich beschreiben.

0.5 g Xanthin wurden mit 2.5 g trocknem Brom im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 100° erhitzt, dann das geöffnete Rohr zur Entfernung des Broms zuerst auf dem Wasserbade und schliesslich im Oelbade  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 140—145° erwärmt. Das Rohproduct wurde zunächst mit schwefliger Säure in gelinder Wärme behandelt, um den Rest des addirten Broms wegzunehmen, dann der Rückstand nach dem Abfiltriren in warmem Ammoniak gelöst und mit heißer, verdünnter Schwefelsäure wieder gefällt. Eine weitere Reinigung des gelbbraunen Präparates ist nicht nöthig. Seine Menge betrug 0.4 g. Die Methylierung gelingt ebenso leicht wie bei dem Chlorxanthin<sup>1)</sup>. Obige 0.4 g wurden zu dem Zweck in 5.2 ccm Normalkalilauge gelöst und nach Zusatz von 0.9 g Jodmethyl (kleine Mengen von solchen

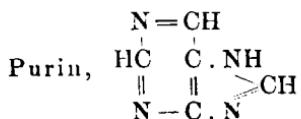
<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2237.

Flüssigkeiten wie Jodmethyl werden am besten aus einem Tropfglase abgemessen, nachdem man das Gewicht des einzelnen Tropfens durch einen besonderen Versuch festgestellt hat) im geschlossenen Rohr unter dauernder Bewegung der Flüssigkeit 2 Stunden auf 80° erwärmt. Schon nach etwa 1/2 Stunde begann die Abscheidung des Bromcaffeins. Dasselbe wurde nach beendeter Operation und Abkühlen der Lösung filtrirt, von der gelbbraunen Farbe durch Waschen mit wenig sehr verdünnter Natronlauge befreit und schliesslich aus reinem, siedendem Wasser umkristallisiert. Das reine Product, dessen Menge 0.18 g betrug, zeigte den Schmp. 206° und bildete die feinen, farblosen, häufig besenförmig verwachsenen Nadelchen des Bromcaffeins.

Zur weiteren Umwandlung in Aethoxycaffein wurden 0.15 g der Bromverbindung mit 1 g alkoholischer 10-prozentiger Kalilauge etwa 5 Minuten gekocht, wobei die Substanz in Lösung ging, während Bromkalium sich abschied. Beim Verdünnen mit dem dreifachen Volumen Wasser ging das Salz in Lösung, und nach kurzer Zeit fiel das Aethoxycaffein in feinen, farblosen Nadeln aus. Nach dem Abkühlen in Eis betrug ihre Menge 0.1 g, und das Präparat zeigte, nach weiterem Umkristallisieren aus heißem Wasser, den Schmelzpunkt 140° des Aethoxycaffeins.

Diese Menge wurde jetzt noch durch Kochen mit 1 ccm 10-prozentiger Salzsäure in Hydroxycaffein verwandelt, dessen Schmelzpunkt bei 345° gefunden wurde.

Dieses Verfahren erscheint in der Beschreibung complicirter, als in der Ausführung. Die Probe lässt sich in 24 Stunden zu Ende führen und liefert dann einen unanfechtbaren Beweis für das Vorhandensein von Xanthin. Ich empfehle sie deshalb ganz besonders für die Untersuchung von synthetischen Producten, wo die bisherigen Xanthinproben eine Verwechslung mit anderen Purinderivaten oder ähnlichen Gliedern verwandter Gruppen zulassen.



1 Theil sorgfältig gereinigtes Dijodpurin wird in 900 Theilen heißen Wassers gelöst und mit 6 Theilen Zinkstaub 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Es empfiehlt sich, während dieser Zeit einen ziemlich lebhaften Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit zu leiten, um einerseits die Luft abzuhalten und andererseits das Absetzen des Zinkstaubes zu verhindern. Nach beendeter Operation ist das Purin vollständig als unlösliche Zinkverbindung gefällt, während die Flüssigkeit das Halogen als Jodzink entbält. Dieser Umstand erleichtert die Isolirung der Verbindung, denn es genügt, den Zinkstaub

abzufiltriren, mit ungefähr der fünffachen Menge Wasser auf dem Wasserbade zu erhitzen und  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln. Dadurch wird die Zinkverbindung zerlegt, und die filtrirte Flüssigkeit enthält das Purin fast frei von anorganischen Substanzen. Beim Verdampfen im Vacuum bleibt es als nahezu farblose Masse zurück. Es wird zunächst in wenig warmem Wasser gelöst und die Flüssigkeit 12 Stunden der Krystallisation überlassen. Dabei scheidet sich in geringer Menge ein chlorhaltiges Product ab, wenn das für den Versuch verwendete Dijodpurin nicht ganz sorgfältig gereinigt war. Die Mutterlauge wird abermals im Vacuum verdampft. Die Ausbeute an dem hierbei resultirenden Rohpurin beträgt etwa 20 pCt. des angewandten Jodkörpers oder 65 pCt. der Theorie. Das Präparat enthält aber noch kleine Mengen einer Jodverbindung, von welcher es am besten durch Verwandlung in das Nitrat befreit wird.

Man erwärmt zu dem Zweck die Rohbase mit der fünffachen Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.16 rasch bis zum Sieden und fügt dann, um die weitere Einwirkung der Salpetersäure zu verhindern, das doppelte Volumen Alkohol hinzu. Beim Abkühlen krystallisiert das Purinnitrat, welches nach einstündigem Verweilen der Flüssigkeit in einer Kältemischung filtrirt wird. Das Salz ist gelbbraun gefärbt, und seine Menge beträgt etwa 22—25 pCt. des angewandten Dijodpurins. Dasselbe wird zunächst in wenig heissem Wasser gelöst, mit etwas Thierkohle gekocht und das Filtrat mit der doppelten Menge Alkohol versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Nitrat alsbald in kleinen, noch gelb gefärbten, kugeligen Krystallaggregaten ab. Da die völlige Entfärbung des Salzes durch weitere Krystallisation nicht gelingt, so wird es zur Umwandlung in die Base in warmem Wasser gelöst und mit einer warmen Lösung der doppelten Menge reinen Baryhydrats versetzt. Hierbei entsteht ein geringer, flockiger Niederschlag, welcher abfiltrirt wird. Die gelbe Mutterlauge wird zunächst zur Entfernung des Baryts mit Kohlensäure behandelt, dann zur Beseitigung des Farbstoffes mit Thierkohle gekocht und das schliesslich resultirende, ganz schwach gelbe Filtrat im Vacuum zur Trockne verdampft. Beim Auskochen des Rückstandes mit Alkohol geht das Purin leicht in Lösung, während Baryumnitrat zurückbleibt. Die alkoholische Flüssigkeit hinterlässt die Base beim Verdampfen als schwach gefärbte, krystallinische Masse, welche nahezu rein ist. Ein ganz farbloses Präparat gewinnt man daraus am raschesten durch Umkrystallisiren aus Toluol. Zu dem Zweck kocht man mit der 500-fachen Menge des Lösungsmittels etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler, lässt das Filtrat durch Abkühlen krystallisiren und benutzt die Mutterlauge, um den Rest der Rohbase auszulaugen. Bei dieser Operation bleibt die gelbe Beimengung des Purins ungelöst. So gewinnt man das reine Purin in farblosen, mikroskopisch kleinen

Nädelchen, welche häufig zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Durch die umständliche Reinigung und die grosse Zahl der Operationen wird die Ausbeute sehr vermindert, sodass 90 g Trichlorpurin oder 35 g Dijodpurin nicht mehr als 2 g reines Purin gaben.

Für die Analyse war das Präparat im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0.1863 g Sbst.: 0.3402 g CO<sub>2</sub>, 0.0600 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1157 g Sbst.: 47.6 ccm N (21°, 753 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 50.00, H 3.33, N 46.66.

Gef. » 49.80, » 3.58, » 46.40.

Die Base schmilzt bei 211—212° (corr. 216—217°), nachdem vorher schwache Sinterung stattgefunden hat. Erhitzt man rasch weiter, so verflüchtigt sie sich zum Theil unzersetzt, während der andere Theil unter Abscheidung von Kohle zerstört wird. Sie löst sich schon in kaltem Wasser ausserordentlich leicht und reagiert weder auf Lakmus noch auf Curcuma. In warmem Alkohol löst sie sich ebenfalls sehr leicht und krystallisiert daraus recht langsam in mikroskopisch kleinen, dicht verwachsenen Nädelchen. Schwieriger wird sie von heissem Essigester und Aceton, sehr schwer von Aether und Chloroform aufgenommen. Von den Verbindungen mit Säuren sind das Nitrat und Pikrat charakteristisch. Das erstere ist in heissem Wasser sehr leicht, in heissem Alkohol dagegen ziemlich schwer löslich; aus Wasser krystallisiert es in knolligen Aggregaten. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure färbt es sich rasch gelb, bleibt aber dabei zum grössten Theil unverändert. Es hat die Zusammensetzung C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub> · HNO<sub>3</sub> und schmilzt gegen 205° unter Zersetzung.

0.2324 g Sbst.: 0.2860 g CO<sub>2</sub>, 0.0632 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub> · HNO<sub>3</sub>. Ber. C 32.79, H 2.73.

Gef. » 33.56, » 3.02.

Das Pikrat ist in Wasser schwer löslich; es verlangt davon in der Siedehitze ungefähr 20 Theile und krystallisiert in gelben, glänzenden Blättchen, welche gegen 208° schmelzen.

0.1426 g Sbst.: 33.6 ccm N (16°, 763 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Ber. N 28.08. Gef. N 27.58.

Hydrochlorat: Uebergiesst man die Base mit wenig Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19, so löst sie sich, und nach kurzer Zeit scheidet sich ein Salz in farblosen, unregelmässig ausgebildeten Nadeln oder Prismen ab, welches in Wasser und auch in 20-prozentiger Salzsäure ausserordentlich leicht löslich ist. Die Zusammensetzung des Salzes wurde nicht ermittelt; vielleicht ist dasselbe ein saures Salz.

Aehnlich ist das Verhalten gegen Jodwasserstoff. Die Base löst sich in der rauchenden Säure beim gelinden Erwärmen mit gelbrother Farbe und beim Erkalten scheiden sich lange, schwach gefärbte Nadeln ab, welche wieder in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind.

Das Sulfat ist so leicht löslich, dass es erst nach mehrätigem Stehen in feinen, dicht verwachsenen Nadelchen krystallisierte. Das Chloroplatinat scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zu einer ziemlich concentrirten Lösung des Hydrochlorats bald in feinen, gelben Nadeln ab. Es löst sich in der Wärme leicht, beim Erkalten scheidet sich aber an Stelle der hübschen Krystalle eine gelbe, nicht deutlich krystallisierte Masse ab.

Goldchlorid erzeugt in der Lösung des Hydrochlorats zunächst einen ölichen oder harzigen Niederschlag, welcher sich nach einiger Zeit in eine feste, gelbe, körnige Masse verwandelt und beim Erwärmen leicht wieder in Lösung geht.

Ebenso wie seine Halogenderivate bildet das Purin Metallsalze. Die Natriumverbindung ist in Wasser sehr leicht, in concentrirter Natronlauge schwerer löslich und krystallisiert aus warmer Lauge in feinen, farblosen, meist büschelförmig verwachsenen Nadeln. Das Kaliumsalz ist noch leichter löslich und krystallisiert in äusserst feinen Nadelchen. Das Baryumsalz löst sich ebenfalls in Wasser sehr leicht.

Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt das Purin sofort einen farblosen, amorphen Niederschlag, welcher auch beim Kochen oder beim längeren Stehen am Lichte nicht geschwärzt wird, sondern nur eine schwach gelbliche Farbe annimmt. Eine neutrale Lösung von Silbernitrat erzeugt mit dem Purin einen rein weissen Niederschlag, der beim Kochen seine Farbe beibehält und nur etwas dichter wird. Derselbe löst sich in viel heißer, verdünnter Salpetersäure, und das Filtrat scheidet beim Erkalten dann ein weisses, körnig krystallinisches Pulver aus.

Eine ammoniakalische Zinklösung fällt aus der Purinlösung, besonders beim Erwärmen, ein feinpulveriges Zinksalz, wahrscheinlich dieselbe Verbindung, welche bei der Darstellung des Purins aus der Jodverbindung erhalten wird.

Auf Zusatz von Quecksilberchlorid zur wässrigen Purinlösung entsteht sofort ein weisser, amorpher Niederschlag. Derselbe verwandelt sich beim Kochen in ein krystallinisches Pulver und löst sich theilweise dabei auf. Hat man einen Ueberschuss von Quecksilberchlorid angewandt, so scheidet das Filtrat beim Erkalten ein undeutlich krystallinisches Pulver aus.

Phosphorwolframsäure bewirkt in der Purinlösung sofort einen weissen, äusserst feinen Niederschlag, sodass die Flüssigkeit milchig aussieht. Tanninlösung giebt eine farblose, amorphe, flockige Fällung. Eine angesäuerte Lösung von Jodwismuth-Jodkalium erzeugt einen schönen, rothen, körnigen Niederschlag, welcher sich in der Wärme ziemlich leicht löst und beim Erkalten wieder krystallisiert. Dagegen giebt die Purinlösung mit Jodkalium, Nessler's Reagens und Ferrocyankalium oder Ferrocyanwasserstoffsäure keine Fällung.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen Brom. Versetzt man z. B. die Lösung der Base in rauchender Salzsäure mit überschüssigem Brom, so füllt sehr bald eine schön krystallisierte, gelbrothe Masse aus, welche sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten sofort wieder krystallisiert.

Gegen Oxydationsmittel ist das Purin verhältnissmässig beständig. Durch eine angesäuerte Lösung von Kaliumbichromat wird es beim kurzen Kochen nicht verändert. Selbst Permanganat wirkt in kalter, wässriger Lösung nicht sofort, sondern erst nach etwa einer Minute in sichtbarer Weise ein. Mit concentrirter Schwefelsäure muss die Base weit über 100° erhitzt werden, bevor Entwicklung von schwefliger Säure eintritt, und auch in rother, rauchender Salpetersäure löst sie sich ohne heftige Reaction und wird selbst beim Erwärmen nur langsam zerstört. In Folge dessen giebt auch ihre Lösung nach dem Verdampfen mit Salpetersäure oder nach der Behandlung mit Chlor keine Murexidreaction.

Die Rückverwandlung des Purins in Trichlorpurin bezw. Harnsäure habe ich aus Mangel an Material nicht ausführen können.

#### Reduction des 9-Methyltrichlorpurins.

Bei der Behandlung mit Zinkstaub in kochender, wässriger Lösung verliert das 9-Methyltrichlorpurin gerade so, wie die isomere Verbindung, zwei Chloratome. Die Structur des hierbei entstehenden 9-Methylchlorpurins ist bisher nicht experimentell festgestellt worden. Ich vermuthe aber, dass sie ebenfalls das Halogen in der Stellung 2 enthält.

Anders verläuft die Wirkung von starker Jodwasserstoffsäure mit Jodphosphonium. Dabei entsteht als Hauptproduct ein schwer löslicher Körper, welcher nach der Analyse ein Methylchlorjodpurin zu sein scheint, und dessen nähere Untersuchung vorläufig durch Mangel an Material verhindert wurde.

Da für die folgenden Versuche eine grössere Menge Methyltrichlorpurin erforderlich war, und das früher beschriebene Verfahren<sup>1)</sup> keine befriedigende Ausbeute gab, so musste zunächst die Darstellung verbessert werden.

#### Darstellung des 9-Methyltrichlorpurins.

Die Verwandlung des 9-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurins in die Trichlorverbindung lässt sich durch Phosphoroxychlorid allein bewerkstelligen, ja die Anwesenheit des Pentachlorids, welches früher zugesetzt wurde, ist nicht allein überflüssig, sondern sogar schädlich. So betrug bei den Operationen, welche nach der alten Vorschrift ausge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 331.

führt wurden, die Ausbeute an 9-Methyltrichlorpurin 25—30 pCt. der Theorie, und nebenher entstand eine grosse Menge einer amorphen, in Alkohol leicht löslichen Masse, aus welcher durch Behandlung mit Salpetersäure ziemlich viel Oxydichlorpurin isolirt werden konnte.

Ungleich bessere Resultate giebt folgendes Verfahren:

9-Methyldichloroxypurin wird mit der 25-fachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr, am besten unter Schütteln, 10 Stunden auf 160—165° erhitzt, dann die fast farblose Lösung im Vacuum verdampft, der Rückstand zuerst mit kaltem Wasser, später mit kalter, verdünnter Natronlauge zur Entfernung von unverändertem Methyloxydichlorpurin ausgelaugt und schliesslich aus heissem Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute an reinem Methyltrichlorpurin betrug 60—70 pCt. des angewandten 9-Methyloxydichlorpurins. Das Präparat schmolz, wie früher, bei 174° (corr. 176.5°).

### 9-Methylchlorpurin.

1 Theil Methyltrichlorpurin wird in 900 Theilen siedendem Wasser gelöst und nach Zusatz von 10 Theilen Zinkstaub 1 Stunde gekocht. Verdampft man das Filtrat unter stark vermindertem Druck, fügt schliesslich überschüssiges Ammoniak zu und verdampft dann wieder im Vacuum bis zur Trockne, so lässt sich aus dem Rückstand das Methylchlorpurin durch wiederholtes Auskochen mit Chloroform auslaugen und bleibt beim Verdampfen des Chloroforms als braungelbes Öl zurück, welches in der Kälte bald krystallinisch erstarrt.

Die Ausbeute an Rohproduct beträgt etwa 60 pCt. des Ausgangsmaterials. Zur Reinigung wird dasselbe aus wenig Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkristallisiert, wobei die Ausbeute auf etwa 35 pCt. zurückgeht.

Für die Analyse wurde das Präparat bei 100° getrocknet.

0.154 g Sbst.: 0.2419 g CO<sub>2</sub>, 0.0451 g H<sub>2</sub>O.

0.1326 g Sbst.: 38.4 ccm N (17°, 745 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>Cl. Ber. C 42.73, H 2.96, N 33.23.

Gef. » 42.84, » 3.25, » 32.93.

Das 9-Methylchlorpurin schmilzt bei 134—135° (corr. 135—136°). Es löst sich in weniger als der doppelten Menge siedenden Wassers und krystallisiert beim Erkalten in sehr feinen, häufig zu kugeligen oder strahligen Aggregaten vereinigten Nadeln. In Alkohol und Chloroform löst es sich ebenfalls recht leicht; aus Aether, wovon es schon schwerer aufgenommen wird, lässt es sich bequem umkristallisieren.

Sulfat und Hydrochlorat sind in Wasser sehr leicht, das Nitrat in kaltem Wasser etwas schwerer löslich; letzteres krystallisiert aus warmer, verdünnter Salpetersäure in kleinen, aber compacten, ziem-

lich flächenreichen Formen. Das Chloroplatinat fällt aus der salzsäuren Lösung sofort als gelber, krystallinischer Niederschlag. Das ebenfalls schwer lösliche Aurochlorat ist anfangs in der Regel harzig, wird aber nach kurzer Zeit körnig. Es löst sich in warmer, sehr verdünnter Salzsäure und krystallisiert daraus in ziemlich compacten, flächenreichen, gelben Formen.

Mit Quecksilberchlorid giebt die wässrige Lösung des Methylchlorpurins sofort einen weissen, aus sehr feinen Krystallchen bestehenden Niederschlag, welcher sich in der heissen Flüssigkeit löst und daraus beim Erkalten in feinen, unregelmässig geformten Blättchen wieder ausfällt. Auch mit Silbernitrat vereinigt sich das Methylchlorpurin und bildet eine in warmem Wasser ziemlich leicht lösliche Verbindung, welche in langen, feinen Nadeln krystallisiert.

#### 9-Methylaminopurin.

Da der Ersatz des Halogens in der Stellung 2 durch Amid ziemlich schwierig vor sich geht, so empfiehlt es sich, 3 g des 9-Methylchlorpurins (man kann dazu das Rohproduct verwenden) mit 100 ccm alkoholischen, bei gewöhnlicher Temperatur halbgesättigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr 5 Stunden auf 150° zu erhitzen. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert der Aminokörper. Um ihn möglichst vollständig abzuscheiden, kühlte man in einer Kältemischung, filtrirt nach 1—2 Stunden und wäscht mit Alkohol und wenig Eiswasser. Die Mutterlauge enthält dann nur noch sehr wenig Aminokörper. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pCt. der Theorie. Das Product wird jetzt aus wenig heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiert. Für die Analyse wurde die Krystallisation wiederholt und die Substanz bei 110° getrocknet, wobei schon kleine Verluste durch Sublimation eintreten.

1 0.1126 g Sbst.: 0.1997 g CO<sub>2</sub>, 0.0508 g H<sub>2</sub>O.

0.1193 g Sbst.: 48.4 ccm N (19°, 762 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 48.32, H 4.69, N 46.98.  
Gef. » 48.37, » 5.01, » 46.76.

Die Base beginnt von 235° an zu sintern und schmilzt bei 241° (corr. 247°) zu einer schwach gelbbraunen Flüssigkeit. Sie destillirt bei höherer Temperatur grossenteils unzersetzt; auch sublimiert sie leicht. Sie löst sich in etwas weniger als der doppelten Menge siedenden Wassers und krystallisiert beim Erkalten in farblosen, feinen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich. Von absolutem Alkohol verlangt sie bei längerem Kochen 6—8 Theile zur Lösung und fällt beim Erkalten in ziemlich grossen, aber unregelmässig ausgebildeten Prismen aus. In heissem Chloroform und Benzol ist sie recht schwer löslich. Löst man die Base in der 3-fachen Menge 20-procentiger warmer Salzsäure, so scheidet sich beim

Erkalten das Hydrochlorat in flimmernden Blättchen zum grössten Theil ab. Es ist in reinem Wasser recht leicht löslich. Das Nitrat krystallisiert aus der concentrirten, warmen Lösung der Base in verdünnter Salpetersäure beim Erkalten in derben Formen. Das schön krystallisierte Oxalat ist in warmem Wasser leicht löslich. Platinchlorid erzeugt in der kalten, salzauren Lösung einen gelben Niederschlag, welcher aus kleinen, federartigen Krystallaggregaten besteht. Beim Kochen mit der Mutterlauge verwandelt sich derselbe in ein anderes, schwer lösliches Salz, welches kleine Prismen oder Nadeln bildet. Wenn die Concentration richtig getroffen war, so geht dieser Veränderung die Bildung einer klaren Lösung vorauf. Das schwerlösliche Salz bildet sich sofort, wenn man die heisse, salzaure Lösung mit Platinchlorid versetzt. Goldchlorid fällt aus der salzauren Lösung zuerst eine ölige oder harzige Masse, welche sich aber bald in gelbe, feine Nadelchen verwandelt. Diese schmelzen beim Erwärmen wieder und lösen sich dann ziemlich leicht.

Silbernitrat erzeugt in der wässrigen Lösung der Base einen farblosen, amorphen Niederschlag; derselbe löst sich in warmer, verdünnter Salpetersäure, und beim Erkalten krystallisieren dann feine, meist kugelförmig verwachsene Nadelchen.

Quecksilberchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung der Base einen dichten, weissen Niederschlag, welcher in heissem Wasser recht schwer löslich ist und dann beim Erkalten in äusserst kleinen Nadelchen krystallisiert.

#### 9-Methyljodpurin.

Die Verwandlung des 9-Methylchlorpurins in die entsprechende Jodverbindung findet bei der Einwirkung von starker Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur statt. Man übergiesst den fein gepulverten Chlorkörper mit der 12-fachen Gewichtsmenge farbloser Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 und schüttelt kräftig, wobei unter schwacher Erwärmung zunächst Lösung erfolgt. Bald aber scheidet sich ein Jodhydrat des Methylchlorpurins in goldglänzenden Blättchen und so reichlicher Menge ab, dass ein dicker Brei entsteht. Man schüttelt dann die Masse 6 Stunden lang bei 20—22°, wobei es nützlich ist, von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab durchzurühren. Wird die Masse zu dickflüssig, so ist es nötig, noch etwas Jodwasserstoffsäure zuzufügen. Verdünnt man nun mit dem gleichen Volumen Wasser, so erfolgt beim Umschütteln zunächst klare Lösung, aber nach kurzer Zeit fällt das Jodhydrat des Methyljodpurins in hellgelben Krystallen aus, welche nach einstündigem Stehen bei 0° filtrirt werden. Die Mutterlauge enthält noch Methyljodpurin neben unverändertem Methylchlorpurin. Sie wird mit viel überschüssiger starker Natronlauge in der Kälte versetzt, die ausge-

schiedene Masse mit Chloroform ausgeschüttelt, und das beim Verdampfen des Chloroforms bleibende Gemisch nochmals in der gleichen Weise, wie das reine Methylchlorpurin, der Behandlung mit Jodwasserstoff unterworfen.

Zur Gewinnung des freien Methyljodpurins wird das rohe, jodwasserstoffsäure Salz mit wenig eiskaltem Wasser und etwas schwefliger Säure verrieben, dann Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction zugefügt und eventuell unter Zusatz von mehr schwefliger Säure umgerührt, bis die abgeschiedene Base eine farblose Masse bildet. Sie wird filtrirt, abgepresst und aus etwa 11 Theilen heissem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure zur Neutralisation des anhaftenden Alkalis umkrystallisiert. Den in der wässrigen Mutterlauge bleibenden kleinen Rest kann man bei guter Abkühlung durch starke Natronlauge ausfällen und mit Chloroform aufnehmen.

Die Gesamtausbeute an Methyljodpurin betrug 95 pCt. des angewandten Methylchlorpurins (61 pCt. der Theorie), wovon 80 pCt. auf die erste Operation mit Jodwasserstoff fielen.

Für die Analyse wurde die Verbindung nochmals aus Wasser umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

0.187 g Sbst.: 35.2 ccm N (220, 759 mm).

0.2066 g Sbst.: 0.1879 g AgJ.

$C_6H_5N_4J$ . Ber. N 21.54, J 48.84.

Gef. → 21.29, » 49.14.

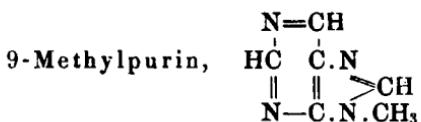
Das 9-Methyljodpurin beginnt gegen 165° zu sintern und schmilzt völlig bei 171—172° (corr.). Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich und scheidet Kohle ab. Es löst sich in ungefähr 12 Theilen kochendem Wasser und krystallisiert daraus in schön ausgebildeten, glänzenden, farblosen Prismen. In heissem Alkohol, Chloroform, Benzol ist es ebenfalls ziemlich leicht löslich.

Die wässrige Lösung gibt mit Silbernitrat sofort einen krystallinischen Niederschlag, welcher in der Wärme ziemlich schwer löslich ist und beim Erkalten in farblosen Nadelchen krystallisiert. Quecksilberchlorid erzeugt auch in recht verdünnter Lösung einen bald krystallinisch werdenden Niederschlag, welcher selbst in der Wärme schwer löslich ist und beim Erkalten in sehr feinen, glänzenden, meist sechsseitigen Blättchen krystallisiert.

In verdünnter Salzsäure ist das 9-Methyljodpurin leicht löslich und wird daraus durch Platinchlorid als gelbe, körnig krystallinische Masse gefällt.

Löst man die Base in wenig warmer, verdünnter Salpetersäure, so scheidet sich beim Erkalten das Nitrat in ziemlich derben, manch-

mal hübsch ausgebildeten Krystallen ab. Beim Umkristallisiren aus heissem Wasser wird dasselbe dissociirt.



1 Theil 9-Methyljodpurin wird in 13 Theilen kochendem Wasser gelöst, nach Zusatz von 4 Theilen Zinkstaub 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht, und die heiss filtrirte Flüssigkeit unter stark verminderterem Druck verdampft. Den Rückstand löst man in wenig starkem Ammoniak, verdampft wieder im Vacuum zur Trockne und kocht wiederholt mit viel Chloroform aus. Zur völligen Auslaugung der Base ist es nöthig, den Rückstand schliesslich mit wenig sehr concentrirter Natronlauge zu versetzen und abermals mit Chloroform auszukochen. Man kann auch von vornherein statt des Ammoniaks Natronlauge nehmen, erhält aber dann ein weniger reines Präparat.

Beim Verdampfen der Chloroformauszüge bleibt das 9-Methylpurin als schwach röthliche, krystallinische Masse zurück, deren Menge 25—30 pCt. des Jodkörpers beträgt. Dieselbe wird in kochendem Toluol gelöst, wobei die Verunreinigungen als brauner Syrup zurückbleiben. Aus der eingeengten Lösung fällt die Base beim Erkalten in nahezu farblosen, kleinen Nadeln aus, die meist federartig verwachsen sind. Die Ausbeute an reinem Präparat betrug 40—45 pCt. der Theorie. Für die Analyse wurde das Product nochmals aus Toluol umkristallisiert, mit wenig Benzol gewaschen und bei 100° getrocknet.

0.1423 g Sbst.: 0.2808 g CO<sub>2</sub>, 0.0617 g H<sub>2</sub>O.

0.1123 g Sbst.: 40.8 ccm N (21°, 762 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 53.71, H 4.48, N 41.79.

Gef. • 53.81, » 4.82, » 41.47.

Das 9-Methylpurin schmilzt bei 160—161° (corr. 162—163°) und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur. Es sublimirt in geringem Maasse auch schon bei 100°. In Wasser und Alkohol ist es sehr leicht löslich. Von siedendem Toluol verlangt es zur Lösung 5—6 Gewichtstheile. Hydrochlorat, Nitrat und Sulfat sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Chloroplatinat fällt aus der kalten, salzauren Lösung in feinen, meist federartig verwachsenen Nadelchen aus. Das Aurochlorat erscheint unter denselben Bedingungen zunächst als Öl, erstarrt aber bald. Es löst sich in der Wärme wieder leicht und kristallisiert dann beim Erkalten in feinen, häufig spießartigen, gelben Nadeln. Das Pikrat kristallisiert aus heissem Alkohol, worin es schwer löslich ist, ebenfalls in feinen, gelben Nadeln.

Silbernitrat und Quecksilberchlorid erzeugen in der wässrigen Lösung farblose, krystallinische Niederschläge, von welchen die Silberverbindung in der Wärme ziemlich leicht, die Quecksilberverbindung erheblich schwerer löslich ist.

Bei obigen Versuchen habe ich mich der Hülfe der HHrn. DDr. P. Hunsalz, F. Hübner und F. Lehmann erfreut. wofür ich denselben gerne meinen Dank ausspreche.

**438. Carl Bülow und Ulrich von Reden:  
Beiträge zur Kenntniss der 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbon-  
säure (3.8-Diamido-2.9-diphensäure, *o*-Diamidodiphensäure,  
Benzidin-*o*-dicarbonsäure).**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. October.)

Die 1874 von Peter Griess<sup>1)</sup> hergestellte und später von Löwenherz<sup>2)</sup> analysirte 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure (3.8-Diamido-2.9-diphensäure, *o*-Diamidodiphensäure, Benzidin-*o*-dicarbonsäure) hat in neuerer Zeit für die Technik eine gewisse Bedeutung erlangt, da sie zur Darstellung des schönen substantiven Baumwollfarbstoffes Naphtylblau 2 B<sup>3)</sup>:  $\text{[azo-}n\text{-1.8-Benzoylamidonaphthol-5-}\text{sulfosäure-}\text{NH.R.OH azo-}3.8\text{-Diamidodiphenyl-2.9-}\text{dicarbonsäure-azo]}$   $\text{[azo-}n\text{-1.8-Benzoylamidonaphthol-5-}\text{sulfosäure-}\text{NH.R.OH]}$  Verwendung findet. Ausserdem sind durch Patent 43524<sup>4)</sup> einige weitere Combinationen ihrer Tetrazoverbindung mit Aminen und Phenolen bekannt geworden, und durch die oben erwähnte Griess'sche Abhandlung weiss man, dass die tetrazotirte 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure durch Kochen mit absolutem Alkohol in die Diphenyl-2.9-dicarbonsäure und durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Kohlenstoffabspaltung in 3.8-Diamidodiphenyl (Benzidin) übergeht.

Man stellt die Rohsäure am besten nach den Angaben obiger Patentschrift durch alkalische Reduction der *o*-Nitrobenzoësäure und Umlagerung der erhaltenen Hydrazoverbindung durch Kochen mit concentrirter Salzsäure dar, wäscht dann das salzaure Salz mehrere Male gut mit 20-proc. Salzsäure aus, zerlegt es durch Zusatz von viel Wasser, filtrirt die zeisiggrüne 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbon-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 1612.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2797.

<sup>3)</sup> Bülow, Chemische Technologie der Azofarbstoffe, Theil II, S. 461. Otto Wiegand, Leipzig 1899.

<sup>4)</sup> Derselbe, S. 451.