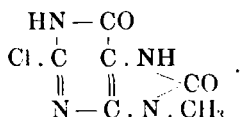


35. **Emil Fischer und Friedrich Ach:** Ueber die 1.9-Dimethylharnsäure und die 1.7.9-Trimethylharnsäure.

(Eingegangen am 25. Januar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

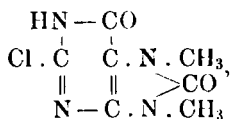
Die bekannte Structurformel der Harnsäure lässt 6 Dimethyl- und 4 Trimethyl-Derivate voraussehen; von den ersteren sind 5 und von den letzteren 3 bekannt. Die Darstellung der beiden noch fehlenden Verbindungen, deren Kenntniss nicht nur für die Prüfung der Harnsäureformel, sondern auch für die Lösung gewisser synthetischer Fragen wünschenswerth schien, ist uns auf folgendem Wege gelungen.

Das 9-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin¹⁾, welches aus dem 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin durch Ammoniak entsteht, und dessen Structur durch Verwandlung in 9-Methyladenin festgestellt ist, verliert bei Einwirkung von salpetriger Säure die Aminogruppe und verwandelt sich in 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin:



Diese Verbindung nimmt bei Einwirkung von zwei Mol. Jodmethyl auf ihre alkalische Lösung zwei Methyle auf, und das hierbei entstehende 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin verwandelt sich beim Erhitzen mit starker Salzsäure in die gesuchte 1.7.9-Trimethylharnsäure.

Noch leichter wird die letztere aus dem 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin²⁾ erhalten. Denn dieses verliert beim blossen Erwärmen mit wässrigem Alkali das in Stellung 6 befindliche Halogen, und das hierbei resultirende 7.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin,



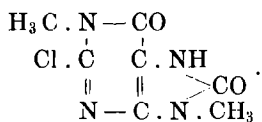
giebt bei der Methylierung ebenfalls das oben erwähnte 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin. Aber die Ausbeute ist hier etwas geringer, als bei dem ersten Verfahren.

Schwieriger war die Bildung der 1.9-Dimethylharnsäure. Für diesen Zweck diente ebenfalls das oben erwähnte 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin. Um in dasselbe nur ein Methyl an der Stelle 1 einzuführen, war folgender Kunstgriff nöthig. Wie der Eine von uns (F. Ach) beobachtet hat, nimmt die Harnsäure in alkalischer Lösung

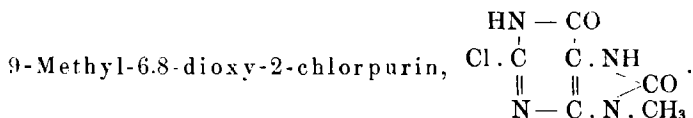
¹⁾ Diese Berichte 31, 107.

²⁾ Diese Berichte 17, 333.

ein Mol. Formaldehyd auf und liefert die 7-Oxymethylharnsäure, welche einerseits durch Kochen mit Salzsäure unter Verlust von Formaldehyd in Harnsäure zurückverwandelt wird und andererseits durch Behandlung der alkalischen Lösung mit Jodmethyl in Methyl-derivate übergeführt werden kann. Genau ebenso verhält sich nun auch das 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin. Es liefert in alkalischer Lösung mit Formaldehyd eine solche Oxymethylverbindung. Diese lässt sich in der gewöhnlichen Weise methylieren, das hierbei resultirende Product verliert schon beim Kochen mit Wasser die Oxymethylgruppe als Formaldehyd, und man erhält so das 1.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin:



Letzteres wird dann durch Erhitzen mit starker Salzsäure in die 1.9-Dimethylharnsäure übergeführt.



5 g fein gepulvertes 9-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin werden in 150 ccm 50-procentiger Schwefelsäure heiss gelöst, und in die auf 50° abgekühlte Flüssigkeit wird unter starkem Rühren eine Lösung von 2.5 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser zugetropft, wobei die Temperatur nicht über 60° steigen soll. Bald beginnt die Abscheidung eines fein krystallinischen, farblosen Niederschlages, welcher nach beendigter Operation und Abkühlen der Flüssigkeit auf 0° filtrirt wird. Die Ausbeute betrug 4.6 g, und das Product kann für die weiteren Verwandlungen direct benutzt werden. Seine völlige Reinigung hat einige Schwierigkeiten gemacht. Wir haben dieselbe zuerst mit dem Natriumsalz versucht. Letzteres scheidet sich in feinen, zu Warzen vereinigten Nadeln ab, wenn man die Substanz in der für ungefähr 2 Mol. berechneten Menge 12-procentiger Natronlauge heiss auflöst, mit Thierkohle kocht und das Filtrat erkalten lässt. Da aber die Analyse der aus dem Natriumsalz regenerirten Säure keine befriedigenden Werthe gab, so wurde sie nochmals in das schön krystallisirende Baryumsalz verwandelt, aus diesem wieder abgeschieden und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Aber auch jetzt zeigten die Analysen der getrockneten Substanz noch erhebliche Abweichungen von den für die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$ berechneten Werthen. Dagegen gelang die Reinigung durch Krystallisation aus Eisessig. Zu dem Zweck wurde die Substanz in 20 Theilen

siedendem Eisessig gelöst. Nach mehrstündigem Stehen bei niedriger Temperatur waren $\frac{4}{5}$ der angewandten Menge in kleinen, aber hübschen, wetzsteinähnlichen Kryställchen abgeschieden. Dieselben wurden nochmals in verdünntem, warmem Ammoniak gelöst und in der Hitze durch Essigsäure abgeschieden. Nach dem Trocknen bei 100° enthielt dieses Präparat noch Krystallwasser, welches beim 7—8-stündigen Erhitzen auf $150-160^{\circ}$ entwich. Seine Menge entsprach einem halben Molekül.

I. 0.4275 g Sbst. (getrocknet bei 100°): 0.0189 g H_2O .

II. 0.6765 g Sbst. (lufttrocken): 0.0298 g H_2O .

$C_6H_5N_4O_2Cl + \frac{1}{2} H_2O$. Ber. H_2O 4.29. Gef. H_2O 4.42, 4.40.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.1793 g Sbst.: 0.2378 g CO_2 , 0.0445 g H_2O .

0.1595 g Sbst.: 33.3 ccm N (18° , 758 mm).

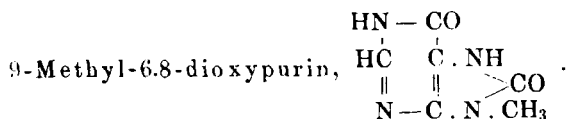
0.2075 g Sbst.: 0.1514 g AgCl.

$C_6H_5N_4O_2Cl$. Ber. C 35.91, H 2.49, N 27.93, Cl 17.71.

Gef. 36.17, 2.76, 27.66, 18.05.

Die Verbindung sintert gegen 310° und schmilzt beim schnellen Erhitzen gegen 320° (corr.) unter Aufschäumen. Sie löst sich in ungefähr 250 Theilen kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in langen, verfilzten Nadeln. Aus heissem Alkohol, worin sie ebenfalls schwer löslich ist, fällt sie nach dem Einkochen auch in feinen Nadelchen. In heissen, verdünnten Alkalien löst sie sich leicht; das Natriumsalz krystallisirt aber, wenn die Lösung überschüssige Natronlauge enthält, beim Erkalten alsbald in feinen Nadelchen. Versetzt man die verdünnte, heisse, ammoniakalische Lösung mit der berechneten Menge Chlorbaryum, so scheidet sich beim Erkalten das Baryumsalz in glänzenden, langen, meist concentrisch verwachsenen Nadeln ab. Es lässt sich aus siedendem Wasser leicht umkrystallisiren. In rauchender Salzsäure und in concentrirter Schwefelsäure löst sich das Methylendioxychlorpurin leicht und wird durch Wasser wieder gefällt. Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat wird es zerstört, und die Lösung giebt beim Verdampfen die Murexidreaction. Erhitzt man es mit der 20-fachen Menge wässrigem Ammoniak von 18 pCt. im geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 150° , so verliert es das Halogen und liefert ein Product, welches wir für 9-Methyl-2-amino-6.8-dioxypurin halten. Beim Abkühlen des flüssigen Rohrinhaltes entsteht zunächst eine Gallerte und wenig von einem krystallinischen Körper. Die ganze Masse wurde mit Wasser verdünnt, zur Trockne verdampft, und der hellgelbe, krystallinische Rückstand mit Wasser gewaschen, um das Chlorammonium zu entfernen. Der Körper ist in Wasser sehr schwer, in warmer 20-procentiger Salzsäure aber ziemlich leicht löslich und giebt bei der Oxydation mit Natriumchlorat und Salzsäure viel Guanidin,

welches in bekannter Weise als Pikrat isolirt wurde. Die Bildung des letzteren ist eine werthvolle Bestätigung unserer Ansicht bezüglich der Stellung des Halogens in dem 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin.



Wird das gepulverte 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin mit der fünf-fachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gewicht 1.96 unter Zusatz von Jodphosphonium und Schütteln auf etwa 60° erwärmt, so geht es bald in Lösung und die Reaction ist beendet, wenn die Flüssigkeit farblos bleibt. Man verdampft dann zur Trockne, wobei zuerst das Jodhydrat krystallinisch zurückbleibt, und löst dasselbe in heissem, verdünntem Ammoniak, wovon ziemlich viel nöthig ist. Beim Wegkochen des Ammoniaks oder beim Ansäuern fällt die freie Base krystallinisch aus. Sie wird filtrirt und aus heissem Wasser, wovon die 180—200-fache Menge nöthig ist, umkrystallisirt. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bei 150° nicht an Gewicht und gab folgende Zahlen:

0.1581 g Subst.: 0.2518 g CO₂, 0.0550 g H₂O.

0.1434 g Subst.: 42.9 ccm N (22°, 759 mm).

C₆H₆N₄O₂. Ber. C 43.37, H 3.61, N 33.73.

Gef. » 43.43, » 3.86, » 33.84.

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt das 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin gegen 390° braun zu werden und zeigt keinen constanten Schmelzpunkt. Beim raschen Erhitzen über freier Flamme schmilzt es dagegen unter Bräunung und sublimirt zugleich in kleinerer Menge. Aus heissem Wasser krystallisirt es meist in schmalen, glasglänzenden Prismen, aber nebenher bildet sich in der Regel eine andere krystallinische Masse von weniger charakteristischer Form, welche sich in heissem Wasser wieder leichter löst. Erhitzt man das Gemisch der zweierlei Krystalle mit einer ungenügenden Menge von Wasser, so geht die leichter lösliche Modification allmählich in die andere über. Aus heissem Alkohol, worin es ebenfalls ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt das 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin nach dem Einengen in kurzen, derben Prismen. In verdünnten Alkalien und Ammoniak ist es leicht löslich, durch concentrirte Natronlauge wird das Natriumsalz in feinen Nadelchen gefällt. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen farblosen, flockigen Niederschlag, welcher sich beim Kochen nicht schwärzt und in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist. Das 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin ist eine schwache Base, denn seine Salze mit Mineralsäuren werden schon durch Wasser zersetzt.

Methylierung des 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurins.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die alkalische Lösung nimmt die Verbindung je nach den Bedingungen ein oder zwei Methyl auf. Das erstere findet statt, wenn man in der Kälte operirt und eine ungenügende Menge von Jodmethyl anwendet. Es resultirt dabei als Hauptproduct das 7.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin, wie folgender Versuch zeigt:

2 g der Monomethylverbindung wurden in 10 ccm Doppelnormalkalilauge gelöst, dann 2 ccm Alkohol und 1.9 g Jodmethyl zugegeben und bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach 20 Stunden war das Jodmethyl verschwunden, und beim Ansäuern der klaren, farblosen Flüssigkeit fiel ein krystallinischer Niederschlag, welcher nach längerem Abkühlen auf 0° filtrirt wurde. Seine Menge betrug 1.8 g. Das Product wurde in verdünntem Alkali gelöst, mit Thierkohle gekocht, durch Salzsäure wieder gefällt und bei 125° getrocknet.

0.1544 g Sbst.: 0.2222 g CO₂ und 0.0496 g H₂O.

0.1636 g Sbst.: 38.3 ccm N (22°, 755 mm).

C₇H₇N₄O₂Cl. Ber. C 39.16, H 3.26, N 26.10.

Gef. » 39.25, » 3.57, » 26.34.

Die Substanz gab beim mehrstündigen Erhitzen mit der 15-fachen Menge rauchender Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 auf 125° 7.9-Dimethylharnsäure und zeigte sich identisch mit dem unten näher beschriebenen 7.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin.

Um die Trimethyl-Verbindung darzustellen, wurden 10 g des 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurins in 125 ccm (2½ Mol.) Normalkalilauge gelöst und nach Zusatz von 17.5 g (2½ Mol.) Jodmethyl im geschlossenen Rohr unter Schütteln mehrere Stunden auf 80—90° erhitzt. Nach dem Erkalten waren 8 g der Trimethyl-Verbindung in Nadeln abgeschieden, und durch Eindampfen der Mutterlauge konnte noch eine weitere, kleine Quantität isolirt werden. Löst man das fast farblose Product in kochendem Wasser und behandelt mit Thierkohle, so scheiden sich beim Erkalten feine, farblose, häufig büschelförmig verwachsene Nadeln aus, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 120° nicht an Gewicht verloren.

0.1580 g Sbst.: 0.2414 g CO₂ und 0.0605 g H₂O.

0.1680 g Sbst.: 36.3 ccm N (22°, 757 mm).

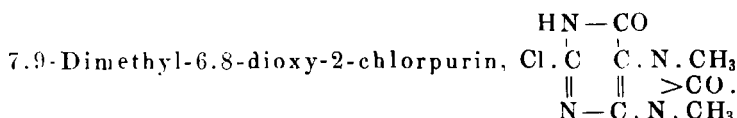
0.1214 g Sbst.: 25 ccm N (7°, 754.5 mm).

C₈H₉N₄O₂Cl. Ber. C 42.01, H 3.93, N 24.57.

Gef. » 41.67, » 4.25, » 24.44, 24.80.

Das 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin ist dem isomeren Chlorcaffein sehr ähnlich. Es löst sich in ungefähr 110 Theilen kochendem Wasser und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. In kaltem Chloroform und in siedendem Alkohol ist es leicht löslich,

schwerer in kochendem Aceton und Benzol. Leicht wird es von concentrirter Salzsäure aufgenommen und aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Es schmilzt ohne Zersetzung bei $251 - 252^{\circ}$ (corr. $258 - 259^{\circ}$), mithin erheblich höher als Chlorcaffein. Von diesem unterscheidet es sich auch durch die grössere Empfindlichkeit gegen starke Salzsäure, wodurch es schon bei 115° in die entsprechende Trimethylharnsäure verwandelt wird. Durch concentrirten Jodwasserstoff und Jodphosphonium wird es beim Erwärmen leicht reducirt und liefert dabei ein Product, welches alle Eigenschaften des 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxyapurins¹⁾ hat. Diese Verwandlung ist ein weiterer Beweis für die oben angenommene Structur der Verbindung.



Diese oben schon kurz erwähnte Verbindung wird am leichtesten aus dem 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin, welches sowohl aus dem 9-Methyl- wie aus dem 7-Methyl-8-Oxy-2.6-dichlorpurin durch Methylierung entsteht, durch Behandlung mit heissem, verdünntem Alkali gewonnen. Man kocht zu dem Zweck das fein gepulverte Dichlorid mit der 10-fachen Menge Normalkalilauge am Rückflusskühler, wobei schon nach 8—10 Minuten klare Lösung eintritt. Beim Ansäuern fällt das Dimethyldioxychlorpurin krystallinisch aus und wird nach dem Abkühlen der Flüssigkeit filtrirt. Die Ausbeute beträgt aber nicht mehr als 40—45 pCt. der Theorie. Der Verlust ist bedingt durch eine zweite Reaction, welche vielleicht der Bildung des Caffeidins oder Tetramethylureidins entspricht und ein leicht lösliches Product liefert. Letzteres kann durch Eindampfen der sauren Mutterlauge im Vacuum und Auskochen des Rückstandes mit Chloroform oder Benzol isolirt werden. Wir haben dasselbe nicht weiter untersucht. Zur Reinigung wird das 7.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin aus heissem Eisessig umkrystallisirt, dann nochmals in warmem, verdünntem Ammoniak gelöst und durch Säuren gefällt. Für die Analyse war das Präparat bei 120° getrocknet, wobei es aber kaum an Gewicht verlor.

0.1976 g Sbst.: 0.2847 g CO_2 und 0.615 g H_2O .

0.1173 g Sbst.: 25.7 ccm N (15° , 767 mm).

0.2044 g Sbst.: 0.1378 g AgCl.

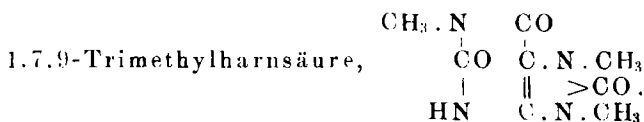
$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. C 39.16, H 3.26, N 26.11, Cl 16.55.

Gef. » 39.29, » 3.46, » 25.90, » 16.68.

Im Capillarrohr erhitzt, färbt es sich gegen 300° dunkel und schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 312° (corr.). In heissem Eis-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1852.

essig, woraus es am besten umkrystallisirt wird, ist es ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus in körnigen Krystallen ab. Viel schwerer wird es von Wasser und Alkohol aufgenommen. Das Natriumsalz ist in kalter, überschüssiger Lauge ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus der warmen Flüssigkeit in äusserst feinen Nadelchen. Baryum- und Calcium-Salz sind in Wasser verhältnissmässig leicht löslich. Von Jodwasserstoff wird es leicht reducirt.



Das 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin tauscht das Halogen verhältnissmässig leicht gegen Hydroxyl aus. Es genügt, die Verbindung mit der 5-fachen Menge rauchender Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 im geschlossenen Rohr 4 Stunden auf 110 — 115° zu erhitzen, um den grössten Theil zu verwandeln. Beim Verdünnen der klaren Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser und Abkühlen auf 0° erhält man die Trimethylharnsäure als völlig chlorfreie, krystallinische Masse in einer Ausbeute von etwa 56 pCt. des angewandten Chlorids. Die Mutterlauge giebt beim Eindampfen noch weitere 25 pCt. eines Präparates, welches eine kleine Menge Chlor enthält. Letzteres lässt sich aber durch Erhitzen mit starkem Jodwasserstoff, welcher eine Reduction des Chlorkörpers bewirkt, entfernen. Zur Analyse wurde der reinere Theil der Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 120° getrocknet, wobei aber kaum eine Gewichtsabnahme stattfand.

0.1408 g Sbst.: 0.2342 g CO₂ und 0.0638 g H₂O.

0.1786 g Sbst.: 42.0 ccm N (20°, 757 mm).

C₈H₁₀N₄O₃. Ber. C 45.71, H 4.76, N 26.66.

Gef. » 45.37, » 5.04, » 26.79.

Die Säure zeigt recht grosse Aehnlichkeit mit dem Hydroxycaffein, unterscheidet sich aber von demselben dadurch, dass sie die Murexidprobe sehr viel schwächer liefert und auch in der Hitze unbeständiger ist. Denn im Capillrohr schmilzt sie beim raschen Erhitzen gegen 348° (corr.) unter starkem Aufschäumen, während das Hydroxycaffein bei 346° (corr.) zunächst ohne Gasentwicklung schmilzt und erst nachträglich eine langsame Zersetzung zeigt. Die 1.7.9-Trimethylharnsäure löst sich in ungefähr 19 Theilen kochendem Wasser¹⁾ und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden, häufig zu Büscheln verwachsenen Nadeln. Auch in siedendem Alkohol ist sie ziemlich

¹⁾ Zum Vergleich wurde die Löslichkeit des Hydroxycaffeins in kochendem Wasser bestimmt und 1:18.5 gefunden.

leicht löslich und krystallisirt daraus ebenfalls in Nadeln. Schwieriger wird sie von heissem Chloroform aufgenommen. In concentrirter Salzsäure ist sie leicht löslich, ebenso in verdünnten Alkalien und Ammoniak. Durch concentrirte Lauge werden die Alkalisalze gefällt. Die Natriumverbindung krystallisirt aus warmer Lauge in feinen, häufig zu Warzen vereinigten Nadeln, das Kaliumsalz wird durch concentrirte Kalilauge in der Kälte gallertig gefällt, verwandelt sich aber beim Erwärmen in feine Nadelchen. Die ammoniakalische Lösung der Säure wird durch ammoniakalische Silberlösung nicht gefällt, erst beim Wegkochen des Ammoniaks fällt ein farbloses Silbersalz aus. Versetzt man die schwach ammoniakalische Lösung der Säure mit wenig Silbernitrat, so entsteht ein farbloser, gallertiger Niederschlag, welcher sich beim Kochen allmählich ohne Schwärzung in feine, verfilzte Nadelchen verwandelt und in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist. Verwendet man dagegen für die Fällung einen Ueberschuss von Silbernitrat, so findet beim Kochen die Abscheidung von etwas Silber statt.

1.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin.

Löst man 5 g 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin in 13.2 ccm Doppelnormalkalilauge (etwas mehr als 1 Mol. KOH) und fügt 3.75 ccm einer 40-procentigen Formaldehydlösung (2 Mol.) hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein Kaliumsalz als dicker Krystallbrei aus, welches wir für das Salz des 9-Methyl-7-oxymethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurins halten. Dasselbe wurde aber nicht isolirt und auch nicht in die freie Säure verwandelt, weil uns die Kenntniss derselben kein besonderes Interesse bot. Zur völligen Abscheidung des Kaliumsalzes lässt man die Mischung einige Tage im Eisschrank stehen, saugt dann die feinen Krystalle ab und wäscht mit wenig Eiswasser, später mit Alkohol und Aether. Die Ausbeute betrug 3.5—4 g. Der Rest des Kaliumsalzes lässt sich aus der Mutterlauge durch concentrirte Kaliumcarbonatlösung ausfällen. Für die Methylierung wurde das lufttrockne Salz in der siebenfachen Menge Wasser gelöst und mit der für 1 Mol. berechneten Menge Jodmethyl (auf 4 g Salz 2.1 g Jodmethyl) im geschlossenen Rohr während 5 Stunden unter Schütteln auf 80—90° erhitzt. Schon während der Operation scheidet sich eine Krystallmasse ab, höchstwahrscheinlich von 1.9-Dimethyl-7-oxymethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin. Die Isolirung der Krystalle ist überflüssig, dieselben werden vielmehr zur Abspaltung der Oxymethylgruppe sammt dem gelbrothen, flüssigen Rohrinhalt mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und unter gleichzeitigem Durchleiten von überhitztem Wasserdampf etwa 2 Stunden gekocht, bis der Geruch nach Formaldehyd im Destillat nicht mehr wahrnehmbar ist. Die Flüssigkeit entlärbt sich zunächst, der grössere Theil der Krystalle geht in Lösung und

in dem Maasse, wie die Zersetzung der Formaldehydverbindung fortschreitet, findet erneute Abscheidung von Krystallen ab. Nach dem Abkühlen wird das 1.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin filtrirt und durch Lösen in Alkali und Ausfällen mit Säuren gereinigt. Für die Analyse wurde es noch aus kochendem Wasser, wovon ungefähr 80 Theile nöthig sind, umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

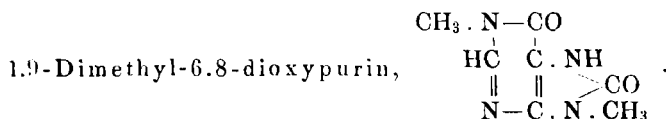
0.1612 g Sbst.: 0.2314 g CO₂, 0.0485 g H₂O.

0.1549 g Sbst.: 36 ccm N (20°, 759 mm).

C₇H₇N₄O₂Cl. Ber. C 39.16, H 3.26, N 26.10.

Gef. » 39.15, » 3.34, » 26.55.

Die Substanz sintert im Capillarrohr von 280° ab und schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 291° (corr.) unter Aufschäumen zu einer schwachgelben Flüssigkeit. Aus heissem Wasser und aus heissem Alkohol krystallisirt sie beim Erkalten in glänzenden, farblosen Nadeln. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat behandelt, giebt sie ziemlich stark die Murexidprobe. In Ammoniak und in verdünnten Alkalien ist sie leicht löslich; durch starke Natronlauge wird das Natriumsalz in feinen Nadelchen gefällt. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat einen gallertigen Niederschlag. Derselbe löst sich in überschüssigem Ammoniak und beim Wegkochen des letzteren scheidet sich nur wenig Silber, aber in reichlicher Menge ein Silbersalz in feinen Nadelchen aus.



Die Reduction der vorhergehenden Verbindung lässt sich leicht in der üblichen Weise mit rauchendem Jodwasserstoff und Jodphosphonium durch gelindes Erwärmen ausführen. Zur Isolirung der Substanz wird der Jodwasserstoff verdampft, der Rückstand in Alkali gelöst, mit etwas Thierkohle gekocht und das Product durch Neutralisation mit Säuren ausgefällt. Zur Analyse wurde dasselbe noch aus heissem Wasser, wovon weniger als 80 Theile erforderlich sind, umkrystallisirt und bei 125° getrocknet, wobei aber keine Gewichtsabnahme der exsiccatorgetrocknen Substanz eintrat.

0.1633 g Sbst.: 0.2812 g CO₂, 0.0702 g H₂O.

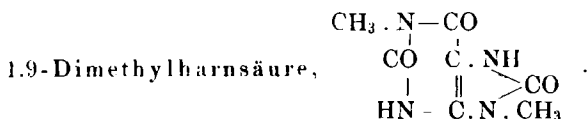
0.1421 g Sbst.: 38.4 ccm N (20°, 765 mm).

C₇H₉N₄O₂. Ber. C 46.66, H 4.44, N 31.11.

Gef. » 46.96, » 4.77, » 31.13.

Das 1.9-Dimethyl-6.8-dioxy-purin krystallisirt aus heissem Wasser in häufig concentrisch verwachsenen Nadelchen oder Blättchen und aus heissem Alkohol, worin es etwas schwerer löslich ist, ebenfalls

in kleinen, concentrisch verwachsenen Blättchen. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt es nach vorherigem Zusammenbacken ziemlich constant und ohne Gasentwicklung bei 360—362° (corr.) zu einer schwach bräunlich gefärbten Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten rasch wieder krystallinisch. In Ammoniak und verdünnten Alkalien ist es leicht löslich. Beim Wegkochen des Ammoniaks wird die Verbindung abgeschieden. Das Natriumsalz wird aus der wässrigen Lösung durch concentrirte Lauge in feinen Nadelchen gefällt. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt nach Zusatz von ammoniakalischer Silbernitratlösung erst beim Wegkochen des Ammoniaks ein Silbersalz in feinen, meist concentrisch gruppirten Nadelchen, welche in Ammoniak wieder leicht löslich sind.



Das 1.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin wird mit der fünffachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 im geschlossenen Rohr 4 Stunden auf 100° erhitzt, dann die schon mit Krystallen vermischte Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und auf 0° abgekühlt. Dabei scheidet sich die Dimethylharnsäure fast vollständig krystallinisch ab, und die Ausbeute beträgt etwa 85 pCt. des Chlorkörpers. Zur Reinigung wird die Substanz in verdünntem Alkali gelöst, mit etwas Thierkohle gekocht und aus dem Filtrat durch Ansäuern gefällt. Für die Analyse wurde sie noch aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die exsiccatorrockne Substanz verlor beim Erhitzen auf 120° nicht an Gewicht.

0.1589 g Sbst.: 0.2476 g CO₂, 0.0624 g H₂O.

0.1592 g Sbst.: 39.7 ccm N (20°, 761 mm).

C₇H₉N₄O₅. Ber. C 42.85, H 4.08, N 28.57.

Gef. » 42.49, » 4.34, » 28.57.

Im Capillarrohr rasch erhitzt, zersetzt sich die Säure gegen 400° unter Aufschäumen und starker Braunfärbung. Aus Wasser krystallisirt sie in flachen, rechteckigen Tafeln. Sie löst sich in ungefähr 360 Theilen siedendem Wasser, also ähnlich wie die 7.9-Dimethylharnsäure, unterscheidet sich von dieser aber durch das Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung, welche sie beim Kochen reducirt. Viel stärker noch wird die Reduction, wenn man die ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat fällt und dann kocht. Ferner giebt sie, mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydirt, stark die Murexidreaction. In verdünnten Alkalien und Ammoniak ist sie leicht löslich, durch concentrirte Lauge werden die Salze gefällt; die schwerer lösliche Natriumverbindung krystallisirt dabei in etwas stärkeren, büschelförmig

verwachsenen Nadelchen, das Kaliumsalz dagegen in äusserst feinen Nadelchen. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich die Säure beim längeren Kochen krystallinisch ab.

Mit Barytwasser entsteht ein sehr schwer lösliches Baryumsalz. Versetzt man dagegen die ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryum, so scheidet sich langsam ein Salz in krystallinischen Körnern ab, welches in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist.

In Folge der zahlreichen Operationen ist die Ausbeute an 1.9-Dimethylharnsäure nicht besonders gross; denn 5 g 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin gaben 4 g des Kaliumsalzes der Oxymethylenverbindung, daraus wurden 1.6 g 1.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin und endlich 1.3 g 1.9-Dimethylharnsäure gewonnen.

Berlin und Waldhof bei Mannheim.

36. C. Liebermann: Ueber Farbreactionen von Indonen und Chinonen mit Malonsäurederivaten.

[2. Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Bei der Abfassung meiner ersten Mittheilung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand¹⁾ war ich noch nicht in der Lage, die nöthigen analytischen Beläge für das dort aufgeführte Material an neuen Verbindungen zu geben. Das Nachstehende bezweckt, diese Lücke für eine Anzahl Substanzen auszufüllen, welche ich eben mit einigen Studirenden meines Laboratoriums näher untersuche. Die weiteren Untersuchungsergebnisse sollen gelegentlich später mitgetheilt werden.

Allgemein mag nur noch Folgendes bemerkt werden: Bezüglich der Darstellungsweise dieser Verbindungen ist zu erwähnen, dass man wegen der Alkalienempfindlichkeit dieser Verbindungsgruppen zweckmässig weniger als die beiden Molekulargewichte Natriumäthylat anwendet, welche die Reaction erfordert, oder auch etwas Malon- (etc.) Ester im Ueberschuss nimmt. Beim Fällern der alkoholischen Lösungen scheiden sich ferner die Verbindungen häufig als Milch ab, namentlich wenn man vor oder nach dem Ansäuern mit zuviel Wasser versetzt, und liefern dann leicht verbarzte Producte. Neben der früheren Darstellungsweise in alkoholischer Lösung wurde daher eine solche in Benzollösung in Anwendung gebracht. Hierbei fallen die neuen Verbindungen als blau oder roth gefärbte Alkalisalze aus, die man durch Abgiessen von der Mutterlange leicht befreien und mit verdünnten Säuren zer-

¹⁾ Diese Berichte 31, 2903.