

336. Adolf Jolles: Ueber eine quantitative Reaction bei den Ureiden und Purinderivaten.

(2. Mittheilung.)

[Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.]

(Eingegangen am 29. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn O. Ruff.)

In Verfolgung der Oxydationsversuche mit Purinbasen¹⁾ habe ich die bei der Oxydation von methylirten Purinbasen entstehenden Producte untersucht. Gemäss ihrer analogen Constitution ergaben Caffein und Hydroxycaffein dieselben Spaltungsproducte. Aus je einem Molekül dieser Basen entstanden 3 Moleküle Methylamin, die durch ihre Fällbarkeit mit Phosphorwolframsäure isolirt wurden. Ihr Nachweis erfolgte durch die Isonitril-Reaction und die Analyse des Platin-Doppelsalzes. Die Menge des ent-tandenen Methylamins wurde durch die Stickstoff-Bestimmung im Phosphorwolframsäure-Niederschlage ermittelt. Der vierte im Molekül vorhandene Stickstoff wurde merkwürdiger Weise als Harnstoff wiedergefunden. Der Nachweis erfolgte durch die Abscheidung des Harnstoffs als Oxalat, aus diesem wurde der Harnstoff rein dargestellt und durch den Schmelzpunkt identificirt. Die quantitative Bestimmung erfolgte sowohl durch volumetrische Messung des im oxalsauren Niederschlage enthaltenen Stickstoffes, als auch nach der Methode von Kjeldahl. Die Bildung von Harnstoff ist insofern auffallend, als im Caffein nur ein nicht methylirter Stickstoff vorhanden ist, somit der Harnstoff aus 2 Stickstoffen gebildet wird, die vorher in verschiedenen Molekülen vorhanden waren. Als naheliegendste Erklärung erscheint es mir, die intermediäre Bildung zusammengesetzter Moleküle anzunehmen. In welcher Art dieser Vorgang stattfindet, dafür liegen vorläufig keine Anhaltspunkte vor. Was die Bedingungen dieser Harnstoff-Bildung betrifft, so habe ich mich überzeugt, dass speciell bei Trimethyl-Xanthin die Säureconcentration innerhalb ziemlich weiter Grenzen ohne Einfluss auf den Verlauf der Reaction ist.

Beim Theophyllin, 1.3-Dimethylxanthin, wurde die Hälfte des Stickstoffes durch Bromlauge entwickelt, die andere Hälfte fand sich im Phosphorwolframsäure-Niederschlage. Oxalsaurer Harnstoff wurde nicht in jener Menge gefunden, die dem volumetrisch gefundenen Stickstoff entspricht. Es findet also beim Theophyllin unter den angegebenen Oxydationsverhältnissen nicht nur die Bildung von Harnstoff, sondern auch jene von Ammoniak statt, was auf die volumetrische Bestimmung natürlich ohne Einfluss ist.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1246.

Das Paraxanthin, 1,7-Dimethylxanthin, zerfällt unter den gleichen Bedingungen vollständig in Methylamin und Ammoniak¹⁾.

Von den monomethylirten Producten habe ich das Heteroxanthin, 7-Methylxanthin, oxydiert und zwar ebenfalls nach dem bereits früher beschriebenen Verfahren und ausserdem mit der Modification, dass statt 10 ccm Schwefelsäure nur circa 2—3 ccm Schwefelsäure auf die gleiche Flüssigkeitsmenge ceteris paribus angewendet wurden. Bei der concentrirten Lösung trat ein Stickstoff als Methylamin und drei Stickstoffe als Ammoniak auf. Bei der verdünnten Lösung wurde neben 1 Mol.-Gew. Methylamin die Anwesenheit sehr erheblicher Mengen von Harnstoff nachgewiesen.

Dieses deutet darauf hin, dass auch hier der Stickstoff ursprünglich in Form von Harnstoff entsteht, welcher je nach der Concentration der Säure sogleich zerlegt wird oder zum Theil bestehen bleibt.

Nachstehende Tabelle umfasst die Resultate der quantitativen Bestimmungen. Der genaue Gang des Nachweises der Spaltungsproducte ist in der ausführlichen Publication der »Zeitschrift für physiologische Chemie« enthalten.

Tabelle.

Substanz	Stickstoff					Bemerkungen
	theo- retisch pCt.	gefunden pCt.	volumetrisch pCt.	im oxal- sauren Harnstoff	im Phosphor- wolframs- säure- Niederschlage	
Caffein	28.85	28.78	7.16	7.05	21.08	{ mit concentrirter Säure (20 ccm)
Hydroxycaffein	26.67	26.58	6.56	6.39	20.57	dasselbe Er- gebniss
Theophyllin .	32.61	32.57	16.83	8.63	17.04	
Heteroxanthin	33.73	32.76	24.54	—	8.15	in verdünnterer Säurelösung Harn- stoffbildung
Xanthin	36.84	36.62	35.59	36.60	—	
Harnsäure . .	33.33	33.32	33.15	33.35	—	

Aus vorstehender Tabelle ergibt sich bei Betrachtung der Stickstoffmenge im Phosphorwolframsäure-Niederschlage und des volumetrisch gemessenen Stickstoffes, dass von den in den untersuch-

¹⁾ Bei der Oxydation von Paraxanthin in Gegenwart geringer Säuremengen (2—3 ccm auf die gleiche Flüssigkeitsmenge) erhielt ich mit ätherischer Oxalsäurelösung einen Niederschlag, dessen Natur ich in Folge der Mangelhaftigkeit der vorhandenen Angaben über Methylharnstoff noch nicht mit Sicherheit feststellen konnte.

ten Purinbasen enthaltenen 4 N-Atomen ebenso viele im Phosphorwolframsäure-Niederschlage wiedergefunden werden, als Methylgruppen im Molekül vorhanden sind. Somit finden wir beim Xanthin und bei der Harnsäure keinen stickstoffhaltigen Phosphorwolframsäure-Niederschlag. Der übrige Theil des Stickstoffes lässt sich durch Bromlauge freimachen, und zwar tritt er entweder als Harnstoff oder als Ammoniak auf. Während bei den Trimethyl-Verbindungen die Harnstoffbildung, ohne innerhalb ziemlich weiter Grenzen von der Säure-Concentration beeinflusst zu werden, quantitativ vorschreite, zeigten die Dimethyl- und Monomethyl-Verbindungen ein anderes Verhalten, indem mit steigender Säure-Concentration der Harnstoff resp. Methylharnstoff zerfällt und sich so -- je nach der Säure-Concentration -- wechselnde Mengen von Ammoniak bilden.

337. Georg Wagner und Waclaw Brykner: Bornylen, ein neues Terpen

[Mittheilung aus dem Laborat. für organ. Chemie der Universität Warschau.]
(Eingegangen am 12. Juli.)

In unserer letzten, vor einem Jahre erschienenen Abhandlung¹⁾, haben wir mitgetheilt, dass Bornyljodid, welches sich, sowohl aus Borneol, als auch aus Pinen, vermittelst Jodwasserstoff darstellen lässt, kein Erwärmen mit weingeistiger Kalilauge, bei der Temperatur des kochenden Wasserbades, Camphen, dem eine höher schmelzende und niedriger siedende Verbindung beigemengt ist, liefert. Bezuglich dieser Beimengung wurde die Vermuthung, dieselbe sei das eigentliche, direct aus dem Jodür entstehende Terpen, ausgesprochen²⁾ und aus dem Nachfolgenden wird ersichtlich, dass diese Vermuthung wirklich richtig war.

Wegen der Langsamkeit und Unvollkommenheit, mit der die Zersetzung in der angegebenen Weise sich vollzieht, wurde vor Allem angestrebt, Bedingungen, welche für die Darstellung der fraglichen Verbindung geeigneter wären, aufzufinden. Dabei hat es sich ergeben, dass, wenn zur Jodwasserstoffabspaltung statt der Kalilauge Kaliumphenolat verwendet wird, die Reaction zwar schon in 20—25 Minuten sich vollendet, dafür aber ausschliesslich zu dem gewöhnlichen Camphen führt. Der Versuch wurde in der nachfolgenden Weise ausgeführt.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2302—2325. ²⁾ I. c. 2316.