

das 1,3,3'-Trioxyflavon, welches auch direct aus dem  $\beta$ -Diketon durch mehrstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure der Dichte 1.96 dargestellt werden kann.

Das 1,3,3'-Trioxyflavon ist im Gegensatz zum Apigenin in Alkohol leicht löslich. Beim Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man es in Form einer voluminösen, krystallinischen Masse, die aus mikroskopischen Nadelchen besteht. Schmp. 299°. In Natronlauge löst es sich leicht mit hellgelber Farbe. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Die Lösung wird aber bald missfarbig. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystallchen gelb, die Lösung erscheint schwach grünlich-gelb gefärbt. Das 1,3,3'-Trioxyflavon färbt gebeizte Baumwolle nicht an.

$C_{15}H_{10}O_5$ . Ber. C 66.66, H 3.70.  
Gef. » 66.93, » 4.15.

1,3,3'-Triacetoxyflavon,  $C_{15}H_7O_2(O.COCH_3)_3$ .

Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 165—166°.

$C_{21}H_{16}O_8$ . Ber. C 63.63, H 4.04.  
Gef. » 63.83, » 4.34.

Bern, Universitätslaboratorium.

## 18. Ernest Fourneau: Ueber 9-Phenyladenin.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 8. Januar.)

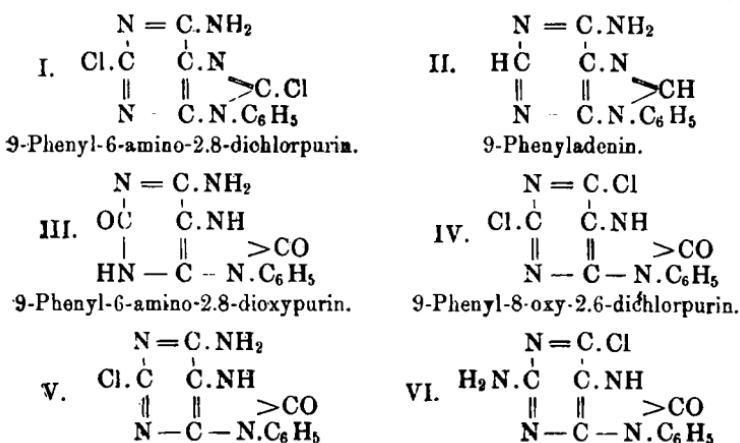
Die 9-Phenylbarnsäure verhält sich gegen Chlorphosphor gerade so wie das entsprechende Methyllderivat, denn sie liefert zuerst ein Phenyoxydichlorpurin<sup>1)</sup> und dann das Phenyltrichlorpurin<sup>2)</sup>.

Um die Analogie dieser Chloride mit den genau untersuchten Methylproducten weiter zu prüfen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Professor Emil Fischer die Einwirkung des Ammoniaks untersucht.

Das Trichlorpurin reagirt mit der Base schon bei 60° und liefert drei verschiedene Producte: zwei isomere Monoaminophenylchlorpurine und ein basischeres Product, welches ein Diaminophenylchlor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1707 [1900]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2278 [1900].

purin zu sein scheint. Das in überwiegender Menge erstehende Monoaminoderivat ist ein Derivat des Adenins und hat die Formel I,



Denn beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° verwandelt es sich in das 9-Phenyl-6-amino-2.8-dioxypurin der Formel III, und dieses enthält die Aminogruppe in Stellung 6, weil es einerseits bei der Oxydation mit Chlor kein Guanidin liefert und weil es andererseits auch aus dem 9-Phenyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin mit Ammoniak gewonnen werden kann, sodass die Stellung 8 für die Aminogruppe ebenfalls ausgeschlossen ist.

Bei der Reduction mit Jodwasserstoff giebt das 9-Phenyl-6-amino-2.8-dichlorpurin in glatter Weise das 9-Phenyladenin (Formel II).

Das zweite Monoaminoderivat und der Diaminokörper entstehen aus dem Phenyltrichlorpurin nur in so kleiner Menge, dass ihre eingehende Untersuchung unterbleiben musste. Nach der Analogie mit den Methylproducten darf man aber vermuten, dass der erstere Körper die Aminogruppe in Stellung 8 und der zweite Körper die beiden Aminogruppen in Stellung 6 und 8 enthält.

Bei dem Phenyoxydichlorpurin (Formel IV) erfolgt die Einwirkung des Ammoniaks erst bei viel höherer Temperatur (140—150°) und führt dann ebenfalls zu zwei Monoaminoderivaten, welche durch die verschiedene Löslichkeit in Salzsäure getrennt werden können. Das leicht lösliche ist 9-Phenyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin (Formel V); denn es wird durch Phosphorchlorid in das 9-Phenyl-6-amino-2.8-dichlorpurin (I) und durch Salzsäure in das 9-Phenyl-6-amino-2.8-dioxypurin (III) verwandelt.

Für das zweite Aminoderivat, welches aus dem Phenyoxydichlorpurin resultirt, bleibt mithin nur die Formel VI übrig.

## 9-Phenyltrichlorpurin und Ammoniak.

Werden 4 g des fein gepulverten Chlorkörpers mit 80 ccm einer alkoholischen Ammoniaklösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt ist, im Schüttelbade auf 60° erhitzt, so ist die Reaction nach 2 Stunden beendet. Dabei findet aber keine völlige Lösung statt, weil an Stelle des verschwindenden Trichlorpurins sehr bald die schwer löslichen Aminokörper treten. Nach dem Erkalten wird der krystallinische Brei abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Product ist jetzt ein Gemisch der drei zuvor erwähnten Aminokörper, welche bei der Reaction entstehen. Es wird zunächst zwei Mal mit je 30 ccm Essigester ausgekocht. Dabei geht das 9-Phenyl-6-amino-2,8-dichlorpurin mit kleinen Mengen des isomeren Productes in Lösung, welches sich aber schon beim geringen Abkühlen wieder ausscheidet und durch rasche Filtration entfernt werden kann. Aus der Mutterlauge krystallisiert dann beim starken Abkühlen das

## 9-Phenyl-6-amino-2,8-dichlorpurin.

Die Gesamtausbeute betrug ungefähr 70 pCt. des angewandten 9-Phenyltrichlorpurins. Die Verbindung bildet glänzende Prismen vom Schmp. 259° (265° corr.). Sie ist in kaltem Alkohol sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich und in Wasser unlöslich. Ihre basischen Eigenschaften sind nur schwach, denn sie wird von stark verdünnter Salzsäure sehr wenig, dagegen von heißer 20-prozentiger Säure in reichlicher Menge aufgenommen.

Für die Analyse war das Präparat bei 100° getrocknet.

0.1946 g Sbst.: 0.3376 g CO<sub>2</sub>. — 0.1494 g Sbst.: 32.8 ccm N (23°, 765 mm). — 0.1710 g Sbst.: 0.1763 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 47.14, N 25.00, Cl 25.40.

Gef. » 47.32, » 25.32, » 25.50.

Wie schon erwähnt, fällt aus der warmen Lösung in Essigester zuerst in kleiner Menge ein Product aus, welches viel feinere Krysalle bildet und einen höheren Schmelzpunkt (gegen 327°) hat, als die vorhergehende Verbindung. Eine weitere Menge desselben Körpers lässt sich durch nochmaliges Auskochen des ursprünglichen Rohproduktes mit Essigester erhalten. Ich habe die Substanz nicht ganz rein gewonnen, halte sie aber nach dem Resultat der Analyse ebenfalls für ein Phenylaminodichlorpurin.

0.1356 g Sbst.: 31 ccm N (23°, 750 mm). — 0.2264 g Sbst.: 0.2402 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. N 25.00, Cl 25.40.

Gef. » 26.02, » 26.20.

Der dritte Körper, welcher im Rohproduct enthalten ist, löst sich in Essigester noch schwerer als die beiden vorhergehenden und bleibt beim Auskochen zum Theil in kleinen, hübsch ausgebildeten Prismen zurück.

In derselben Form fällt er auch aus dem heissen Essigester heraus und lässt sich wegen der viel grösseren Schwere der Krystalle durch Abschlämmen von dem vorigen Producte trennen. Als stärkere Base ist er durch die grössere Löslichkeit in Salzsäure gekennzeichnet. Wegen der geringen Menge, in welcher die Substanz entsteht, habe ich mich mit einer Stickstoffbestimmung begnügen müssen, welche anzeigt, dass hier ein Phenylaminochlorpurin vorliegt.

0.1254 g Sbst.: 35.6 ccm N (25°, 765 mm).

$C_{11}H_9N_6Cl$ . Ber. N 32.25. Gef. N 32.45.

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich gegen 290°.

#### 9-Phenyladenin.

Wird das 9-Phenyl-6-amino-2,8-dichlorpurin mit der 20-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) übergossen, so beginnt die Reduction schon bei gewöhnlicher Temperatur. Man fügt Jodphosphonium zu, und erwärmt erst gelinde, zum Schluss bis zum Kochen, bis kein Freiwerden von Jod mehr bemerklich ist. Dabei findet keine völlige Lösung statt, weil das jodwasserstoffsäure 9-Phenyladenin in der concentrirten Säure schwer löslich ist. Erst durch Zusatz von Wasser und Erwärmung wird die Flüssigkeit klar, und Ammoniak fällt dann das 9-Phenyladenin in glänzenden Tafeln aus, welche bei 240—241° (corr. 245—246°) schmelzen. Für die Analyse wurde das Präparat aus Alkohol umkristallisiert und bei 120° getrocknet.

0.3021 g Sbst.: 0.6934 CO<sub>2</sub>, 0.1194 H<sub>2</sub>O. — 0.1662 g Sbst.: 48.5 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{11}H_9N_5$ . Ber. C 62.56, H 4.26, N 33.17.

Gef. » 62.59, » 4.39, « 33.18.

Die Base ist in heissem Wasser recht schwer, in heissem Alkohol aber ziemlich leicht löslich. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt sie. Mit starken Säuren bildet sie Salze. Das Hydrochlorat scheidet sich aus der Lösung in warmer concentrirter Salzsäure langsam in kleinen, aber gut ausgebildeten Krystallen ab, welche unter dem Mikroskop manchmal wie sechsseitige Tafeln, manchmal wie Prismen aussehen. Aus der salzauren Lösung fällt Goldchlorid einen krystallinischen Niederschlag, welcher aus heisser verdünnter Salzsäure in langen, gelben, biegsamen Nadeln krystallisiert. Unter ähnlichen Bedingungen scheidet sich das Chloroplatinat in kleinen, schwach gelben Nadeln aus.

#### 9-Phenyl-6-amino-2,8-dioxypurin.

Zur Bereitung desselben wird das 9-Phenyl-6-amino-2,8-dichlorpurin vom Schmelzpunkt 259° mit der 15-fachen Menge Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) im geschlossenen Rohr 2 Stunden auf 130° er-

hitzt. Nach dem Erkalten ist ein Theil des neuen Productes als Hydrochlorat krystallinisch abgeschieden, der Rest wird durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen. Zur Reinigung wird das Salz in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst und durch Zusatz von Natriumacetat zerlegt, worauf sich das reine 9-Phenyl-6-amino-2,8-dioxy-purin in schönen farblosen Nadeln abscheidet. Die Ausbeute beträgt ungefähr  $\frac{2}{3}$  des angewandten Chlorkörpers. Für die Analyse war das Präparat bei  $101^{\circ}$  getrocknet.

0.1970 g Sbst.: 0.3964 CO<sub>2</sub>; 0.0802 g H<sub>2</sub>O. -- 0.1008 g Sbst.: 24.8 ccm N (23°, 775 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 54.32, H 3.70, N 28.80.

Gef. » 54.87, » 4.52, » 28.91.

Die Substanz färbt sich gegen  $285^{\circ}$  und zerfällt bei wenig höherer Temperatur unter Gasentwickelung. Sie ist in heissem Wasser recht schwer und in Alkohol fast garnicht löslich. Von Alkalien und Ammoniak wird sie leicht aufgenommen, ebenso von heisser, verdünnter Salzsäure. In starker Salzsäure ist sie weniger löslich und fällt daraus als Hydrochlorat in langen spießartigen Nadeln nieder. Das Chloroplatinat bildet kleine Nadeln und das Aurochlorat grössere, aber mangelhaft ausgebildete Prismen.

Bei der Spaltung durch Chlor wird kein Guanidin gebildet, woraus zu schliessen ist, dass die Aminogruppe nicht die Stellung 2 hat.

0.5 g wurden mit 10 ccm 20-procentiger Salzsäure übergossen und allmählich unter Umschütteln 0.06 g Natriumchlorat eingetragen. Die Base ging dabei zuerst in Lösung und etwas später schied sich in ziemlich geringer Menge ein chlorhaltiges Product ab, welches, aus Alkohol umkristallisiert, bei  $210^{\circ}$  schmolz und nicht weiter untersucht wurde.

Die salzaure Mutterlauge gab die Murexidprobe, dagegen blieb der Versuch, Guanidin in ihr mit Pikrinsäure nachzuweisen, erfolglos.

#### 9-Phenyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin und Ammoniak.

Uebergiesst man 2 g der Chlorverbindung mit 50 ccm einer alkoholischen Ammoniaklösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt ist, so findet beim Umschütteln zuerst klare Lösung statt, aber bald darauf scheidet sich das Ammoniumsalz als weisses Pulver ab. Erhitzt man jetzt die Mischung im geschlossenen Rohr im Oelbade unter Schütteln 6 Stdn. auf  $145^{\circ}$ , so erfolgt eine völlige Umsetzung, aber ohne dass eine klare Lösung entsteht, weil ein Theil des neuen Aminoproductes schon in der Hitze auskristallisiert. Nach dem Erkalten bildet der Rohrinhalt eine gelbe Flüssigkeit, und einen krystallinischen Niederschlag. Letzterer besteht

grösstenteils aus dem 9-Phenyl-2-amino-8-oxy-6-chlorpurin, während das isomere

### 9-Phenyl-6-amino-8-oxy-2-chlor-purin

in der Mutterlauge bleibt. Wird diese zur Vertreibung des Ammoniaks gekocht, so scheidet sich zuerst noch eine kleine Menge des schwer löslichen Körpers ab und dann folgt als Hauptproduct das Isomere in feinen Nadeln. Dieselben werden mit Wasser gewaschen, von neuem in alkoholischem Ammoniak gelöst und wieder durch Wegkochen des Ammoniaks ausgeschieden. Die Ausbeute beträgt etwa 30 pCt. des angewandten Phenoxydichlorpurins.

0.1353 g Sbst.: 32.6 ccm N (26°, 756 mm). — 0.1616 g Sbst.: 0.0883 g AgCl.

$C_{11}H_8N_5Cl$ . Ber. N 26.77, Cl 13.56.

Gef. » 27.30, » 13.51.

Die Substanz zersetzt sich gegen 345°, ohne zu schmelzen. Sie löst sich in heißer 20-prozentiger Salzsäure ziemlich leicht, wird aber schon durch Wasser gefällt.

Wird sie mit der 12-fachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr unter Schütteln  $2\frac{1}{2}$  Stdn. auf 140° erhitzt, so geht sie in Lösung, und nach dem Verdampfen des Phosphoroxychlorids bleibt ein Rückstand, welcher in Wasser und verdünnter Kalilauge grösstenteils unlöslich ist und aus dem durch Umkristallisieren mit Alkohol eine erhebliche Menge des

### 9-Phenyl-6-amino-2,8-dichlor-purins

vom Schmp. 259° erhalten werden kann.

Diese Beobachtung steht in völligem Einklang mit der anderen Verwaltung, die das 9-Phenyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin beim 2-stündigen Erhitzen mit der 15-fachen Menge Salzsäure (spec. Gew. 1.19) auf 125° erfährt, denn es bildet sich dabei ebenfalls in reichlicher Menge das 9-Phenyl-6-amino-2,8-dioxypurin.

### 9-Phenyl-2-amino-8-oxy-6-chlor-purin.

Wie oben erwähnt, scheidet sich die Verbindung aus dem alkoholischen Ammoniak zuerst ab. Die Ausbeute ist ungefähr dieselbe wie bei dem isomeren Körper. Zur Reinigung löst man die Substanz in heißem Barytwasser, welches ungefähr 2 pCt. Baryumhydroxyd enthält. Beim Erkalten krystallisiert das Baryumsalz in feinen silberglänzenden Nadelchen. Aus dem Salz wird durch Fällen mit Säuren die reine Substanz gewonnen.

0.1203 g Sbst.: 28 ccm N (19°, 755 mm). — 0.3066 g Sbst.: 0.1749 g AgCl.

$C_{11}H_8ON_5Cl$ . Ber. N 26.77, Cl 13.56.

Gef. » 27.07, » 14.01.

Dieselbe zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 350°. Von dem Isomeren unterscheidet sie sich besonders durch die viel geringere Löslichkeit in Alkohol, Eisessig, Salzsäure und alkoholischem Ammoniak. Der directe Beweis für die Stellung der Aminogruppe wird sich voraussichtlich durch Ueberführung in das zugehörige Phenylaminodioxypurin und dessen Oxydation zu Guanidin liefern lassen, ich musste aber aus Mangel an Material darauf verzichten.

19. Franz Sachs und Eduard Bry:  
Ueber Condensation von aromatischen Nitrosoverbindungen  
mit Methylenderivaten.

[Dritte Mittheilung.]

(Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.)

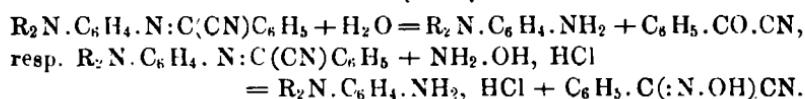
(Eingegangen am 16. Januar.)

In den Mittheilungen von P. Ehrlich und F. Sachs<sup>1</sup>), sowie F. Sachs<sup>2</sup>) sind Verbindungen beschrieben worden, die aus den *p*-Nitrosoverbindungen tertärer aromatischer Amine und Methylen-derivaten nach folgender Reaction entstanden waren:



In der vorliegenden Arbeit haben wir an Stelle der tertären Verbindungen die Nitrosoverbindungen der secundären Basen Mono-Methyl- und Mono-Aethyl-Anilin benutzt, wobei es sich zeigte, dass diese ebenso gut reagiren und eine mindestens gleich grosse Krystallisations-fähigkeit in ihren Derivaten besitzen, wie die bisher verwandten tertären Basen. Ja, in einigen Fällen ist die Krystallisationsfähigkeit noch grösser als bei diesen, indem z. B. aus *p*-Nitrosomonomethyl-anilin und Cyanessigester ein krystallisiertes Product erhalten werden konnte, was mit den tertären Verbindungen bisher noch nicht gelungen ist.

In den früheren Arbeiten sind zwei Spaltungen beschrieben worden, welche die Condensationsprodukte beim Erhitzen mit verdünnten Säuren und salzaurem Hydroxylamin erlitten; z. B.:



Die Verbindungen wurden also in Dialphylphenyldiamine und Ketone, resp. deren Oxime, gespalten. Wir haben nun untersucht, ob man auf analoge Weise durch Erhitzen mit Phenylhydrazinchlorhydrat

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2341 [1899]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 959 [1900].