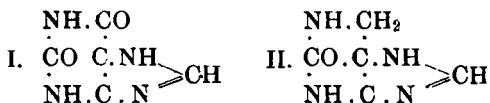


**184. Julius Tafel und Benno Ach:  
Elektrolytische Reduction des Xanthins.**

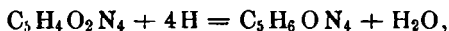
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 20. April 1901.)

(Gleichwie die methylylirten Xanthine, das 3-Methylxanthin<sup>1)</sup>, Heteroxanthin<sup>1)</sup>, Theobromin<sup>2)</sup> und Caffein<sup>3)</sup> lässt sich auch das Xanthin (I) selbst in schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von Bleikathoden elektrolytisch reduciren.



Unter solchen Umständen erhält man als einziges krystallisirtes Product in reichlicher Menge (bis zu 70 pCt. der theoretisch möglichen) einen Körper der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_4$ , welchen wir Desoxyxanthin nennen und welcher nach der Gleichung:



also ganz analog der Entstehung der Desoxyproducte aus den oben genannten Methylxanthinen, sich bildet.

Das Desoxyxanthin steht in seinen Eigenschaften im gleichen Verhältniss zum Xanthin selbst wie die bisher bekannten methylylirten Desoxyxanthine zu ihren Stammsubstanzen. Es ist wesentlich leichter löslich in Wasser als Xanthin und weit stärker basisch als dasselbe, sodass es mit Säuren krystallisirte Salze bildet. Zugleich hat es aber saure Eigenschaften, wie sie sich auch beim 3-Methyldesoxyxanthin, nicht aber beim 7-Methylderivat, zeigten; andererseits stimmt das Desoxyxanthin mit seinem 7-Methylderivat überein in der grossen Unbeständigkeit gegen warme Mineralsäuren.

Nach diesen Analogien im allgemeinen Verhalten zwischen dem Desoxyxanthin und den methylylirten Körpern kann es kaum zweifelhaft erscheinen, dass es als 2-Oxy-1.6-dihydropurin (II) anzusprechen sei, da speciell für das Desoxyheteroxanthin (l. c.) die Auffassung als 7-Methyl-2-oxy-1.6-dihydropurin nachgewiesen ist.

Nach den bei den methylylirten Desoxyxanthinen gemachten Erfahrungen war zu erwarten, dass man vom Desoxyxanthin selbst durch Oxydation zum 2-Oxypurin werde gelangen können, und thatsächlich konnte aus ihm eine Silbernitratverbindung hergestellt werden, welche auch aus dem 2-Oxypurin erhalten wird, aber die Reindarstellung des 2-Oxypurins aus den Oxydationsproducten des Körpers

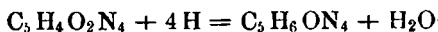
<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3369 [1900].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 3194 [1899].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 68 und 3206 [1899].

hat uns auf solche Schwierigkeiten geführt, dass wir die Reaction nicht weiter verfolgt haben, nachdem es uns gelungen war, das bisher unbekannte 2-Oxypurin aus dem 2-Aminopurin<sup>1)</sup> durch salpetrige Säure in bequemer Weise herzustellen.

#### Desoxyxanthin.

Das Xanthin lässt sich nur in 75 procentiger Schwefelsäure reduciren, weil sich das Präparat in einer verdünnteren Schwefelsäure wohl auflöst, aber beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Andererseits ist es nothwendig, die Reduction bei ganz niedriger Temperatur durchzuführen, weil das Desoxyxanthin gegen warme Schwefelsäure ausserordentlich empfindlich ist. Wir haben daher die Temperatur nicht über 12° steigen lassen<sup>2)</sup>. Zwei Versuche im geschlossenen Apparat<sup>3)</sup> unter Verwendung einer präparirten Bleikathode bei einer Anfangsconcentration von 100 g im Liter, 120 Ampère Stromconcentration und einer Kathode von 10 qdm pro Liter, von denen der eine mit 2 g, der andere mit 5 g Substanz ausgeführt war, hatten sehr nahe das gleiche Ergebniss, nämlich eine anfängliche Stromausbeute von ungefähr 43 pCt., eine Versuchsdauer von 4 Stdn. und einen Wasserstoffverbrauch auf 10 g Substanz von 2768 und 2945 ccm, während die Gleichung



2938 ccm verlangt.

Wird die Reductionsflüssigkeit in ähnlicher Weise verarbeitet wie dies für die Gewinnung von Puron aus Harnsäure<sup>4)</sup> beschrieben worden ist, so ist eine starke Färbung der anfangs farblosen Lösung, auch wenn man bei niedriger Temperatur arbeitet, nicht auszuschliessen, und die resultirende Krystallmasse lässt sich nur unter grossen Verlusten farblos erhalten. Es ist daher vortheilhafter, die in ein Gemenge von Eis und Wasser eingegossene Reductionsflüssigkeit direct unter guter Kühlung mit concentrirtem Ammoniak zu neutralisiren, wobei das Desoxyxanthin zum grössten Theil in fast farblosen Nadelchen ausfällt. Sie wurden aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt und farblos erhalten. Sie haben die Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_4 + \text{H}_2\text{O}$  und verlieren ihr Krystallwasser bei 107°.

<sup>1)</sup> Vergl. die nachfolgende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Bei Versuchen mit grösseren Mengen wurden Kathode und Anode durch fliessende Salzlösung von -5° gekühlt.

<sup>3)</sup> Vergl. diese Berichte 33, 2216 [1900].

<sup>4)</sup> Vergl. diese Berichte 34, 266 [1901].

0.4923 g Sbst. (zwischen Papier getrocknet): 0.0580 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.4966 g Sbst. (zwischen Papier getrocknet): 0.0581 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  11.54. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  11.78, 11.69.

0.1653 g Sbst. (bei  $107^\circ$  getrocknet): 0.2635 g  $\text{CO}_2$ , 0.0651 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.075 g Sbst. (bei  $107^\circ$  getrocknet): 26.6 ccm N ( $17^\circ$ , 752 mm).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_4$ . Ber. C 43.47, H 4.35, N 40.58.

Gef. » 43.47, » 4.37, » 40.71.

Das wasserfreie Desoxyxanthin färbt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen über  $250^\circ$  allmählich braun und zersetzt sich, ohne zu schmelzen. In Alkohol ist es nur sehr schwer löslich (bei Siedehitze etwa in 245 Theilen).

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt der Körper gegen Wasser. Er löst sich in 7—10 Theilen kochenden Wassers auf. Die abgekühlte Lösung zeigt grosse Neigung zur Uebersättigung. Wird sie nach dem Erkalten durch Reiben mit dem Glasstab zur Krystallisation angeregt, so fällt ein körniges Krystallpulver (zumeist Würfel mit abgestumpften Kanten) nieder, welches aus wasserfreiem Desoxyxanthin besteht.

0.1166 g Sbst.: 40.6 ccm N ( $18^\circ$ , 757 mm)

$\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_4$ . Ber. N 40.58. Gef. N 40.04.

Wird aber dieses Krystallpulver mit Wasser bei  $25^\circ$  stehen gelassen, so geht es innerhalb einiger Tage in nadelförmige Kryställchen über, d. h. das Desoxyxanthin nimmt langsam Krystallwasser auf. Rascher erreicht man den gleichen Effect, wenn man beim Umkrystallisiren des wasserfreien Desoxyxanthins aus kochendem Wasser etwas Ammoniak zufügt, oder wenn der Körper in verdünnten Mineralsäuren oder in Alkali gelöst und durch Ammoniak oder Kohlensäure wieder gefällt wird. Es krystallisiren dann feine, meist sternförmig oder büschelförmig zusammengelagerte Nadelchen.

Die wässrige Lösung des Desoxyxanthins liefert mit Quecksilberchlorid einen amorphen, weissen, flockigen Niederschlag, sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure. Aus letzterer Lösung fallen nach einiger Zeit zu Drusen vereinigte Nadeln nieder. Silbernitrat erzeugt in sehr verdünnter Lösung einen sehr feinen krystallinischen Niederschlag, der sich beim Kochen bräunt. Wird nach kurzem Kochen mit überschüssigem Silbernitrat concentrirte Salpetersäure tropfenweise zugesetzt, bis der braune Niederschlag sich aufgelöst hat, so beginnt sehr rasch aus der schwach gelblich gefärbten, Gas entwickelnden Flüssigkeit ein krystallinischer, fast farbloser Niederschlag (mikroskopische, sternförmig gruppirte Nadelchen) sich abzuscheiden, welcher sich auch beim Kochen nicht mehr auflöst. Wenn die ursprüngliche Desoxyxanthin-Lösung concentrirter ist, tritt auf Zusatz von Salpetersäure nicht mehr völlige Lösung ein, sondern es bleibt ein mehr oder we-

niger gelb gefärbter, in diesem Falle dann nicht deutlich krystallinischer Körper, zurück. Das Desoxyxanthin verhält sich also in dieser Beziehung ganz ähnlich dem Desoxyheteroxanthin<sup>1)</sup>. Die ausfallende Silberverbindung gehört wohl dem 2-Oxypurin an. In der That lässt sich eine Silberverbindung des Letzteren<sup>2)</sup> in ganz ähnlichen, sternförmig vereinigten Nadelchen erhalten, wenn man das 2-Oxypurin in viel heisser 50-procentiger Salpetersäure löst und dann eine heisse Lösung von Silbernitrat zugiebt. — Phosphorwolframsäure erzeugt langsam einen farblosen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop sich als aus erstarrten Tröpfchen gebildet erweist. Er löst sich beim Erwärmen leicht auf und kommt beim Erkalten in derselben Form wieder heraus. Zusatz von Salpetersäure vermehrt den Niederschlag beträchtlich und färbt ihn röthlich. Beim Erwärmen mit überschüssiger Salpetersäure tritt unter Gasentwicklung Lösung ein, und beim Erkalten scheidet sich wieder ein farbloser Niederschlag ab. — Phosphormolybdänsäure: flockiger, nicht krystallinischer, gelber Niederschlag, der beim Erwärmen sich grün färbt. — Kupfersulfat erzeugt bei vorsichtigem Zusatz einen schwach gefärbten, gelatinösen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels löst. Beim Kochen dieser Lösung scheidet sich ein schmutzig gelber bis brauner Niederschlag aus.

Basicität und Acidität des Desoxyxanthins. — Die wässrige Lösung des Desoxyxanthins zeigt auf Lakmus eine eben noch erkennbare, alkalische Reaction. Es löst sich dementsprechend in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure leicht unter Bildung von Salzen und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak in krystallwasserhaltigem Zustand wieder gefällt. Schon bei gelindem Erwärmen beginnt aber in einer solcher Lösung kräftige Kohlensäure-Entwicklung, also tiefgreifende Zersetzung. Das gleiche Verhalten zeigt das Desoxyheteroxanthin (7-Methyldesoxyxanthin)<sup>3)</sup>, während die sauren Lösungen von 3-Methyldesoxyxanthin und Desoxytheobromin wärmebeständig sind. Die Producte jener Zersetzung wurden bisher nicht näher untersucht.

Das Desoxyxanthin hat auch schwach saure Eigenschaften. Es löst sich sowohl in Natronlauge und Barytwasser als in überschüssiger Sodalösung, wird aber durch überschüssige Kohlensäure wieder ausgefällt; dabei krystallisirt es wieder in Nadelchen, während beim Ansäuern mit Essigsäure eine gelatinöse Masse erhalten wird. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft rasch dunkel, scheinen jedoch gegen Wärme recht beständig zu sein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3375 [1900]. <sup>2)</sup> Vergl. die nachfolgende Abhandlung.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 3369 [1900].

Desoxyxanthinsulfat fällt in feinen, farblosen Nadelchen aus, wenn der Körper in verdünnter Schwefelsäure gelöst und Alkohol zugegeben wird.

Desoxyxanthinnitrat fällt auch aus ziemlich verdünnter, wässriger Lösung des Desoxyxanthins auf Zusatz von reiner Salpetersäure als schweres körniges Krystallpulver aus, welches sich in diesem Fall unter dem Mikroskop als aus kurzen, hübsch ausgebildeten, vielfach verwachsenen Prismen mit schiefen Endflächen bestehend erweist, während es, aus concentrirten Lösungen gefällt, keine deutlich ausgebildeten Formen zeigt. Das Salz kann bei Gegenwart überschüssiger Salpetersäure durch vorsichtiges Erwärmen gelöst und umkrystallisirt werden, doch tritt dabei leicht Gasentwicklung und Zersetzung ein, wonach dann beim Erkalten nichts mehr krystallisirt.

Desoxyxanthin pikrat fällt in feinen, gelben, krystallwasserfreien Nadelchen aus, wenn man die warme Desoxyxanthinlösung mit warmer überschüssiger Pikrinsäurelösung versetzt.

0.1125 g Sbst.: 27.2 ccm (27°, 752 mm).

$C_5H_6ON_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Ber. N 26.70. Gef. N 26.40.

Das Salz löst sich erst in etwa 160 Theilen kochenden Wassers auf, scheint sich dabei aber zum Theil zu zersetzen, sodass es beim Erkalten nicht mehr gut krystallisirt.

Verhalten des Desoxyxanthins gegen Oxydationsmittel. — Eine wässrige Lösung des Desoxyxanthins entfärbt Kaliumpermanganatlösung sofort und scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung schon in der Kälte Silber ab. Eine Lösung in 20 Theilen Eisessig, welche sich durch Verreiben in der Kälte herstellen lässt, nimmt Bleisuperoxyd unter deutlicher Erwärmung auf, und scheidet dabei eine schmutzig braune, amorphe Substanz ab. Brom wird von der gleichen Lösung sofort gebunden ohne dass ein Niederschlag entsteht. Aether fällt dann einen harzigen, bromhaltigen Körper.