

185. Julius Tafel und Benno Ach:

Reductionsproducte aus Guanin.

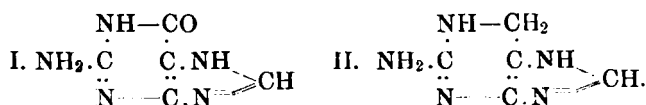
(Eingegangen am 20. April 1901.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

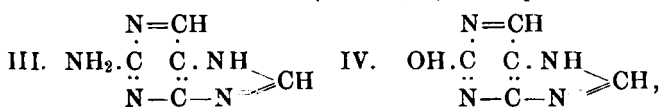
Analog dem Xanthin¹⁾ verbraucht auch das Guanin (I) bei der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung 4 Atome Wasserstoff und geht nach der Gleichung:



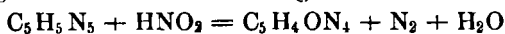
in eine sauerstofffreie Base $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_5$ über, welche wir Desoxyguanin nennen und welcher kaum eine andere²⁾ Formel als II zugeschrieben werden kann.



Das Desoxyguanin ist ungleich leichter löslich in Wasser als das Guanin, es ist eine starke, alkalisch reagirende, aus der Luft Kohlensäure anziehende Base, welche neutral reagirende Salze mit 1 Aequivalent und sauer reagirende mit 2 Aequivalenten Mineralsäure bildet. Im Gegensatz zum Desoxyxanthin sind die mineral-sauren Lösungen des Desoxyguanins gegen Wärme sehr beständig; dagegen theilt diese Base mit dem Desoxyxanthin die grosse Oxydirbarkeit, und analog dem Uebergang der methyilirten Desoxyxanthine in methyilirte 2-Oxypurine³⁾ lässt sich die Oxydation des Desoxyguanins so leiten, dass nur zwei Wasserstoffatome aus dem Molekül abgespalten werden und ein Isomeres des Adenins, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$, entsteht, welches zweifellos als das bisher unbekannte 2-Aminopurin (III) anzusprechen ist.



Das 2-Aminopurin bietet in seinem allgemeinen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Adenin; so lässt es sich durch Einwirkung von salpetriger Säure in saurer Lösung nach der Gleichung:



in ein Isomeres des Hypoxanthins, das bisher gleichfalls unbekannte 2-Oxypurin (IV), überführen, welches seinerseits wieder ganz ähn-

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Abgesehen von den gleichberechtigten tautomeren Formen, deren Aufzählung im Einzelfalle unterbleiben mag. Vgl. Emil Fischer, diese Berichte 30, 556 [1897].

³⁾ Diese Berichte 32, 3194 [1899]; 33, 3369 [1900].

liche allgemeine Eigenschaften zeigt wie das Hypoxanthin selbst. Sowohl das 2-Aminopurin, als das 2-Oxypurin lassen sich übrigens durch Krystallwassergehalt, Löslichkeit, das Erstere auch durch das Ausbleiben der von Kossel für das Adenin beschriebenen Farbreaktion bei Behandlung mit Zink und Salzsäure, leicht von den genannten Isomeren unterscheiden. Ebenso zeigt das 2-Oxypurin in seinem Krystallwassergehalt eine prägnante Verschiedenheit von dem 8-Oxypurin, welches Emil Fischer und Lorenz Ach¹⁾ aus Oxydichlorpurin dargestellt haben.

Mit der in dieser Arbeit beschriebenen Herstellung des 2-Oxypurins sind nunmehr sämtliche, aus der Fischer'schen Purinformel konstruierbare Oxypurine bekannt, während von den Aminopurinen das 8-Amino-Derivat noch fehlt.

Desoxyguanin.

Das Guanin löst sich sowohl in 50- als in 60-procentiger Schwefelsäure beim Erwärmen in einer zur Reduction genügenden Menge auf, aber aus der 50-procentigen Säure scheidet sich beim Erkalten leicht Sulfat ab, was den Verlauf der Reduction empfindlich stört. Wir haben daher stets in 60-procentiger Säure gearbeitet. Fünf Versuche im geschlossenen Apparat²⁾ unter Verwendung einer präparirten Bleikathode bei einer Anfangsconcentration von 100 g im Liter, 60-procentiger Schwefelsäure, 120 Ampère Stromconcentration und einer Kathode von 10 qdm pro Liter, welche zum Theil mit 2 g, zum Theil mit 5 g Substanz ausgeführt waren, hatten bei Temperaturen zwischen 12° und 22° immer ungefähr dasselbe Ergebniss, nämlich eine anfängliche Stromausbeute von 65—70 pCt., eine Versuchsdauer von 2½ Stunden und einen Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz von 2810, 2920, 2890, 2815 und 2895 ccm, während sich für die Reaction:



2959 ccm berechnen.

Die Producte der Reduction sind hier sehr viel weniger empfindlich als beim Xanthin³⁾ und bei den Harnsäuren⁴⁾; immerhin war die Reinheit derselben, wenn bei höherer Temperatur reducirt wurde etwas beeinträchtigt.

Zur Darstellung grösserer Mengen des Desoxyguanins wurde unter denselben Verhältnissen in einer becherförmigen Kathode unter Kühlung von Kathode und Anode mit Wasserleitungswasser reducirt, wobei die Temperatur auf 16—20° gehalten werden

¹⁾ Diese Berichte 30, 2213 [1897].

²⁾ Vergl. diese Berichte 33, 2216 [1900].

³⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

⁴⁾ Diese Berichte 34, 258 und 279 [1901].

konnte. Die farblose Reductionsflüssigkeit wurde mit etwa der doppelten Menge Wasser verdünnt und zur Entfernung des Haupttheils der freien Schwefelsäure zuerst etwa 12 Stunden in der Kälte, dann unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Baryumcarbonat digerirt, heiss vom Baryumcarbonat abgesaugt, mit Barythydratlösung neutralisirt und wieder heiss filtrirt. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten direct gelblich gefärbte Krystalle von Desoxyguaninsulfat aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge, am besten im Vacuum, werden weitere Mengen dieses Salzes gewonnen. Die Gesamtausbeute desselben betrug etwa 75 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Die Darstellung der freien Base aus diesem Sulfat gelingt in Folge ihrer grossen Löslichkeit und der Zersetzlichkeit ihrer Lösung nur unter besonderen Vorsichtsmaassregeln. Wir haben das Sulfat zunächst in das Acetat (s. unten) übergeführt, dieses in 2 Theilen warmen Wassers suspendirt und dann die auf 1 Aequivalent berechnete Menge einer 20-procentigen warmen Natronlauge hinzugefügt. Von einigen ungelöst gebliebenen Kryställchen wurde rasch abfiltrirt, beim Erkalten erstarrt dann das Ganze zu einem Brei äusserst kleiner Nadelchen. Nach einigem Stehen wurde abgesaugt und sorgfältigst mit kleinen Mengen Eiswasser gewaschen. Beim Versuch, die Krystallmasse zwischen Papier an der Luft zu trocknen, färbte sich dieselbe stark braun. Sie nahm aber dann im Vacuum und bei 100° im Wasserstoffstrom nur unwesentlich an Gewicht ab, sodass also die Base wasserfrei krystallisirt. Eine andere Probe wurde direct zuerst kurze Zeit im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk und dann bei 110° in einem Strome reinen Wasserstoffs bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, wobei sie sich nicht merklich färbte.

0.1679 g Sbst.: 0.2680 g CO₂, 0.0781 g H₂O. — 0.0784 g Sbst.: 34.7 ccm N (21.8°, 749.5 mm). — 0.0611 g Sbst.: 27.05 ccm N (21.2°, 746 mm).

C₅H₇N₅. Ber. C 43.80, H 5.11, N 51.10.

Gef. » 43.53, » 5.17, » 49.53, 49.43.

Der etwas zu geringe Stickstoffgehalt der Substanz ist zweifellos darauf zurückzuführen, dass sie während der oben beschriebenen Operationen etwas Kohlensäure aus der Luft angezogen hat. Immerhin scheinen uns diese Zahlen im Zusammenhalt mit den unten angeführten Analysen der Salze für die Zusammensetzung des Körpers beweisend zu sein.

Das Desoxyguanin bildet ein schwach gelblich gefärbtes Krystallpulver, welches, im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, sich gegen 200° dunkler färbt und etwa bei 204° unter Gasentwicklung und totaler Zersetzung schmilzt. Die Base ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich, schwer dagegen in Alkohol. Die wässrige Lösung reagirt auf Curcuma stark alkalisch. Sie färbt eine Eisenchloridlösung

dunkelbraunroth, erzeugt in ihr aber keine Fällung; aus Kupfersulfatlösung fällt sie einen gelben, flockigen Niederschlag, der sich in Ammoniak auch beim Erwärmen nicht auflöst. Mit Salpetersäure liefert die nicht allzu verdünnte Lösung der Base sofort einen farblosen, aus spitzen kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag des Nitrats.

Salze des Desoxyguanins.

Das Desoxyguanin bildet 2 Reihen von Salzen mit 1 und 2 Aequivalenten Mineralsäuren. Die Ersteren reagiren auf Lakmus neutral, die Letzteren auf dieses, wie auf Methylorange, sauer.

Neutrales Desoxyguaninsulfat. Das Rohproduct der Reduction des Desoxyguanins (s. oben) wurde unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirt und so in farblosen Krystallen erhalten. Das zwischen Papier getrocknete Salz enthält ein Molekül Krystallwasser und verliert dasselbe im Vacuum sehr langsam, rasch bei 100°.

0.5689 g Sbst. verloren bei 100° 0.0273 g. — 0.9967 g Sbst. verloren bei 107° 0.0463 g.

$(C_5H_7N_5)_2H_2 + SO_4H_2O$. Ber. H_2O 4.62. Gef. H_2O 4.80, 4.64.

0.2028 g Sbst.: 0.2382 g CO_2 , 0.0843 g H_2O . — 0.2095 g Sbst.: 0.2479 g CO_2 , 0.0838 g H_2O . — 0.1060 g Sbst.: 35.4 ccm N (19.5°, 749 mm). — 0.1401 g Sbst.: 0.0879 g $BaSO_4$.

$(C_5H_7N_5)_2H_2SO_4$. Ber. C 32.25, H 4.30, N 37.63, H_2SO_4 26.34.
Gef. » 32.03, 32.27, » 4.62, 4.55, » 37.73, » 26.38.

Das wasserfreie Sulfat färbt sich beim Erhitzen gegen 255° dunkel und schmilzt etwa bei 267° unter völliger Zersetzung zusammen. Das wasserhaltige Salz löst sich in 15—16 Theilen kochenden Wassers auf und krystallisirt beim Erkalten in gut ausgebildeten, meist etwas gelblich gefärbten Krystallkörnern. In heissem Alkohol ist das Salz fast unlöslich.

Saures Desoxyguaninsulfat. Das Salz krystallisirt, wenn das neutrale Sulfat in der berechneten Menge heisser verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird, beim Erkalten in meist etwas gelblich gefärbten, wasserfreien Prismen aus.

0.2063 g Sbst.: 0.2028 g $BaSO_4$.

$C_5H_7N_5SO_4$. Ber. H_2SO_4 41.70. Gef. H_2SO_4 41.34.

Es löst sich in kaltem Wasser weit leichter auf als das neutrale Sulfat. Von kochendem Wasser sind nur etwa 3 Theile zur Lösung nöthig. Aus dieser Lösung krystallisirt es in langen prismatischen Nadeln. Aus der kaltgesättigten Lösung wird es durch Alkohol rasch als Krystallpulver ausgefällt. Noch leichter als in Wasser, ist das Salz in verdünnter Schwefelsäure löslich. Diese Lösung in überschüssiger Schwefelsäure bleibt, im Gegensatz zur schwefelsauren

Lösung des Desoxyxanthins, auch beim Kochen oder längeren Erhitzen im Wasserbade unverändert.

Neutrales Desoxyguanin-Hydrochlorat.

Dasselbe wurde aus dem Sulfat durch Umsetzung mit Chlorbaryum bereitet. Es krystallisirt aus wässriger Lösung ohne Krystallwasser.

0.2880 Sbst.: (zwischen Papier getrocknet) 0.2357 AgCl.

$C_5H_5N_5Cl$. Ber. HCl 21.04. Gef. HCl 21.11.

Das Salz löst sich in 1.4 — 1.5 Theilen kochenden Wassers. Bei 0° sind 16.9 Theile zur Lösung erforderlich. Aus der warmen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in farblosen, wohlausgebildeten, plattenförmigen Krystallen mit meist rautenförmigen Flächen. Rasch krystallisirt, erscheint das Salz unter dem Mikroskop in stark doppelbrechenden, an den spitzen Winkeln meist noch abgeschnittenen, rautenförmigen Blättchen mit einem bequem zu messenden spitzen Winkel von 78°. In heissem Alkohol ist das Salz äusserst schwer löslich.

Eine wässrige Lösung des Hydrochlorats liefert mit Quecksilberchlorid sofort einen flockigen, feinkrystallinischen Niederschlag, welcher sich in reinem Wasser auch in der Siedebitze nur sehr schwer auflöst. Kaliumcadmiumjodid giebt direct keinen Niederschlag, beim Stehen fallen aber wohlausgebildete, farblose Prismen in reichlicher Menge aus. Quecksilberkaliumjodid fällt sehr rasch dünne, grossentheils büschelförmig vereinigte Nadelchen, die sich beim Erhitzen ziemlich leicht auflösen. Wismuthkaliumjodid bringt in der Hydrochloratlösung je nach der Menge des Reagens und der Concentration der Lösung verschiedene, nicht besonders charakteristische Erscheinungen hervor, sodass auf ihre nähere Beschreibung verzichtet werden kann. Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure und Nessler's Reagens erzeugen flockige Niederschläge. Kupferacetat liefert in der Kälte eine grüne Lösung, aus der sich beim Erwärmen ein rostfarbener, schleimiger Niederschlag abscheidet. Kupfersulfat giebt schon bei einigem Stehen in der Kälte eine gelbliche, flockige Fällung. Kaliumpermanganatlösung und Bromwasser werden von der Lösung des Hydrochlorats schon in der Kälte sofort entfärbt.

Saures Desoxyguaninhydrochlorat.

Wird die Lösung des sauren Sulfats mit Chlorbaryum umgesetzt und das Salz zur Krystallisation gebracht, so krystallisiren langgestreckte Säulen mit pyramidenförmigen Enden. Der Salzsäuregehalt zeigte sich jedoch zwischen dem für das neutrale und dem für das saure Salz berechneten, so dass also das saure Hydrochlorat

nicht vollkommen wasserbeständig zu sein scheint. Das Desoxyguaninchloroplatinat fällt in mikroskopischen Nadelchen bei Zusatz von Platinchloridlösung zur Lösung des Hydrochlorats aus; es löst sich schwer in heissem Wasser, kann aber aus demselben nich ohne Zersetzung umkrystallisirt werden.

Neutrales Desoxyguaninacetat.

Aus einer Lösung des neutralen Sulfats in 16 Theilen kochenden Wassers wurde mit einer concentrirten heissen Lösung von Baryumacetat die Schwefelsäure eben vollständig ausgefällt. Das Filtrat vom Baryumsulfat wurde im Vacuum abdestillirt und der Rückstand aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Aus der wässrigen Mutterlauge kann durch Alkohol noch weiteres Salz gefällt werden. Die Ausbeute an reinem Salz beträgt etwa $\frac{1}{5}$ des angewandten Sulfats.

0.1135 Sbst. (bei 107° getrocknet): 35.3 ccm N (16.5°, 748 mm).

$C_5H_7N_5 \cdot C_2H_3O_2$. Ber. N 35.71. Gef. N 35.61.

Das Acetat krystallisirt aus heisser Lösung beim Erkalten wasserfrei. Es beginnt bei etwa 217°, sich dunkel zu färben, und schmilzt unter Aufblähen bei etwa 222°. Es löst sich schon in weniger als gleichen Theilen kochenden Wassers und krystallisirt beim Erkalten in Säulen oder Platten. Seine wässrige Lösung färbt sich an der Luft, insbesondere beim Erwärmen, rasch braun.

Geht man bei der Darstellung des Acetats vom sauren Sulfat aus, so krystallisirt ein Salz, welches bei 100° Essigsäure abgiebt.

Saures Desoxyguaninpikrat $C_5H_7N_5[C_6H_3O(NO_2)_3]_2$.

Das Pikrat fällt sofort als dicker, gelber Niederschlag aus, wenn die Lösung des neutralen Hydrochlorats mit Pikrinsäurelösung versetzt wird, selbst wenn auf 1 Mol. Hydrochlorat nur 1 Mol. Pikrinsäure angewendet wird. Es wurde zur Analyse aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es enthält kein Krystallwasser.

0.1264 g Sbst.: 28.9 ccm N (19.5°, 744.5 mm). — 0.1603 g Sbst.: 36.4 ccm N (20°, 747 mm).

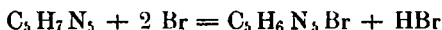
$C_{17}H_{13}N_{11}O_{14}$. Ber. N 25.88. Gef. N 25.86, 25.64.

Das Pikrat löst sich in 200—250 Theilen kochenden Wassers auf und krystallisirt daraus in orangegelben Rhomboëdern, welche jedoch nur zum kleinen Theil wohlausgebildete Flächen zeigen.

2-Aminopurin.

Das Desoxyguanin wird durch alle Oxydationsmittel leicht angegriffen, so z. B. beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit Silbersulfat oder beim Behandeln der Eisessiglösung seines Acetats mit

Bleisuperoxyd¹⁾); aber diese beiden Methoden haben nur sehr schlechte Ausbeuten an dem gewünschten 2-Aminoprodukt ergeben. Bei der Verwendung von Bleisuperoxyd in der Kälte entstehen amorphe, gelatinöse Producte, welche die Verarbeitung der Reaktionsmasse ungemein erschweren. Operirt man in gelinder Wärme, so treten diese Substanzen nicht auf, aber die Oxydation verläuft nur zum kleinsten Theil in der gewünschten Richtung. Die Anwendung der Silbersulfatmethode andererseits scheitert daran, dass sowohl das Desoxyguanin selbst, als das 2-Aminopurin sehr schwerlösliche Silbersulfat-Doppelverbindungen bilden. Das weisse Desoxyguanin-Silbersulfat schwärzt sich beim Kochen mit Wasser sofort, aber vollkommene Oxydation lässt sich doch nur mit einem Ueberschuss von Silbersulfat erzielen, und das dann gebildete Silberdoppelsalz des 2-Aminopurins lässt sich nur schwierig in das reine Purinderivat überführen. Bessere Resultate haben wir erzielt bei der Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung des Desoxyguaninacetats. Es bildet sich dabei, wenn die Menge der Agentien nach der Gleichung



gewählt wird, ein gelbes, nicht deutlich krystallinisches Product, welches sehr wahrscheinlich schon 2-Aminopurinhydrobromat enthält, zum Theil aber wohl auch aus Bromdesoxyguanin besteht²⁾. Dasselbe löst sich in heissem Wasser mit gelber Farbe und saurer Reaction auf. Diese Lösung verbraucht bis zum Eintritt neutraler Reaction die dem Uebergang von Aminopurinhydrobromat in Aminopurin entsprechende Menge Alkali, und beim Verreiben mit 1 Mol.-Gew. Natron in 10-procentiger Lösung liefert die Masse einen gelblichen Brei, aus dem jedoch nur unter sehr grossen Verlusten durch wiederholtes Umkrystallisiren reines Aminopurin gewonnen werden kann. Weit bessere Resultate haben wir erzielt, wenn wir das Bromirungsproduct in wässriger Lösung zunächst mit Silbersulfat behandelten und das gebildete Sulfat mit Baryt zersetzten. Bei diesem Verfahren zeigte es sich dann, dass neben 2-Aminopurin in geringer Menge eine andere Base mit ausserordentlich schwer löslichem Sulfat gebildet wird, welche nur auf diesem Wege von dem ersteren getrennt werden kann.

Oxydation des Desoxyguanin-Acetats. 4 g des reinen Acetats wurden durch Erwärmen auf dem Wasserbade in 200 g Eisessig gelöst, dann in Eis bis zum theilweisen Erstarren gekühlt und eine Lösung von 3,3 g Brom in 50 g Eisessig auf einmal zugegeben.

¹⁾ Vergl. die Oxydation des Desoxytheobromins zum 3,7-Dimethyl-2-oxypurin, diese Berichte 32, 3201 [1899].

²⁾ Vergl. das Bromirungsproduct des Desoxytheobromins, diese Berichte 32, 3200 [1899].

Dabei verflüssigt sich die Masse sofort, und es fällt ein gelber Niederschlag aus. Das Ganze wurde nun längere Zeit kräftig geschüttelt, wobei die Farbe allmählich heller wurde. Dann wurde filtrirt und zuerst mit Eisessig, dann mit Aether gewaschen; das gewonnene Hydrobromat wog 5.7 g.

Zur Umwandlung desselben in das Sulfat wurde seine wässrige Lösung mit einer heiss gesättigten Lösung von Silbersulfat versetzt, bis eben in einer filtrirten Probe kein Brom mehr nachweisbar war. Dazu waren etwa gleiche Theile Silbersulfat nothwendig. Das Filtrat vom Bromsilber wurde im Vacuum auf etwa $\frac{1}{4}$ seines Volumens abdestillirt. Bei mehrstündigem Stehen schied sich dann ein Sulfat in voluminösen, weissen Krystallflocken ab. Seine Menge betrug etwa $\frac{1}{12}$ des angewandten Hydrobromats. Das Filtrat von diesem schwer löslichen Sulfat¹⁾ lieferte nach starkem Einengen eine weitere, aus drusenförmig vereinigten Nadelchen bestehende Krystallisation, welche fast reines 2-Aminopurin-Sulfat darstellte. Zur Ueberführung in die Base wird es am besten in wässriger Lösung mit Barythydrat gekocht, wobei ein auch nur zeitweiliger Ueberschuss des Letzteren sorgfältig vermieden werden muss, weil sich sonst die Lösung alsbald dunkel färbt. Das Filtrat vom schwefelsauren Baryum wird im Vacuum auf ein kleines Volumen eingeeengt und die beim Erkalten krystallisirende Base aus wenig heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Aus 10 g rohem Bromirungsproduct wurden so 3.6 g reines 2-Aminopurin gewonnen. Dasselbe hält im Vacuum über Schwefelsäure 1 Molekül Krystallwasser zurück, welches bei 100° rasch entweicht (Adenin krystallisirt wasserfrei oder mit 3 Molekülen Krystallwasser²⁾).

0.6053 g Subst. (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet) verloren bei 100° 0.0712 g. — 0.1456 g Subst. (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet): 0.2098 g CO₂, 0.0578 g H₂O.

C₅H₅N₅ + H₂O. Ber. H₂O 11.76, C 39.21, H 4.57.

Gef. » 11.76, » 39.29, » 4.41.

0.1822 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.2949 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.0741 g Subst. (bei 100° getrocknet): 33.9 ccm N (18°, 748 mm).

C₅H₅N₅. Ber. C 44.44, H 3.70, N 51.85.

Gef. » 44.14, » 3.71, » 52.01.

Das 2-Aminopurin ist wesentlich leichter löslich in Wasser als das isomere Adenin. Von kochendem Wasser genügen weniger als 3 Theile zur Lösung, während wir an einer kleinen Probe reinen

¹⁾ Dieses Sulfat ist bromfrei, es löst sich in ungefähr 160 Theilen kochenden Wassers und liefert eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Base. Es wurde bisher nicht näher untersucht.

²⁾ Vergl. Krüger, Zeitschr. für physiol. Chem. 16, 164 [1892].

Adenins die Löslichkeit in kochendem Wasser zu etwa 1:40 bestimmen konnten. Bei 18° fanden wir die Löslichkeit des 2-Aminopurins ungefähr zu 1:120, während Kossel¹⁾ die Löslichkeit bei Zimmertemperatur 1:1086 angiebt. Beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung krystallisiren steife Nadeln, welche unter dem Mikroskop als scharf abgeschnittene, dünne Prismen erscheinen. In heissem Alkohol ist das 2-Aminopurin ziemlich schwer, aber doch in merklicher Menge löslich. Aus der stark eingeengten Lösung krystallisirt es dann in kugeligen Krystalldrusen.

Die wässrige Lösung des reinen 2-Aminopurins reagirt auf Lakmus wie die des Adenins neutral oder wenigstens nur ganz minimal alkalisch; sie liefert mit Pikrinsäure einen anfangs öligen oder amorphen, rasch krystallinisch werdenden Niederschlag (s. unten). Mit Quecksilberchlorid giebt sie einen voluminösen, flockigen Niederschlag, welcher beim Kochen sich als schwere mikrokrySTALLINISCHE Körnchen absetzt und nur zum kleinsten Theil in Lösung geht. In verdünnter Salzsäure löst er sich leicht auf. Phosphormolybdänsäure erzeugt eine fein krystallinische, schwach gelbe Fällung, welche sich weder in verdünnter Salpetersäure, noch durch Kochen löst. Silbernitrat giebt einen gelatinösen, weissen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht merklich verändert. Er erscheint auch noch in sehr verdünnter Lösung, ist in Ammoniak unlöslich und fällt daher, ebenfalls gelatinös aus, wenn die heisse, ammoniakalische Lösung des 2-Aminopurins mit heisser, ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt wird. In viel starker, heisser Salpetersäure löst sich die Silberverbindung auf und krystallisirt beim Erkalten in mikroskopischen Krystallen, welche zumeist als schief abgeschnittene Prismen, zum Theil aber auch plattenförmig ausgebildet sind. Cadmiumchlorid bildet in der concentrirten Lösung des 2-Aminopurins einen gelatinösen Niederschlag, der sich aber in sehr viel heissem Wasser auflöst. Aus einer verdünnten Lösung des Aminopurins wird nur bei Zusatz geringer Mengen Cadmiumchlorid und einigem Stehen der gleiche Niederschlag gefällt. In überschüssigem Ammoniak ist die Cadmiumverbindung löslich. Kaliumpermanganatlösung wird von der wässrigen Lösung des 2-Aminopurins nicht sofort entfärbt; bei längerem Stehen, rasch beim Erwärmen oder auf Zugabe von Schwefelsäure tritt aber Entfärbung ein.

Wird das 2-Aminopurin mit 10-procentiger Salzsäure und Zinkgranalien im Wasserbade einige Zeit erwärmt, so tritt weder in der sauren Flüssigkeit, noch nach dem Uebersättigen mit Alkali

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 10, 254 [1886].

und Schütteln mit Luft eine Färbung ein. [Unterschied von Adenin¹⁾].

In verdünnten Mineralsäuren ist das 2-Aminopurin unter Bildung von Salzen löslich; es löst sich aber auch in verdünnten Alkalien und in überschüssiger Soda- und Ammoniak-Lösung auf und wird aus der alkalischen Lösung durch überschüssige Kohlensäure zum Theil wieder ausgefällt.

2-Aminopurinsulfat ist in warmem Wasser sehr leicht und wohl auch in kaltem leichter löslich als das Adeninsulfat. Die Lösung des Sulfats in überschüssiger Schwefelsäure bleibt auch bei längerem Kochen unverändert.

Das 2-Aminopurinnitrat ist in kaltem Wasser oder kalter verdünnter Salpetersäure schwer löslich und krystallisirt aus der warmen Lösung als voluminöse, flockige Krystallmasse, welche unter dem Mikroskop keine charakteristischen Formen zeigt.

2-Aminopurinchloroplatinat. Wird eine concentrirte heisse Lösung des 2-Aminopurins mit der auf 1 Aequivalent berechneten Menge einer heissen Platinchloridlösung versetzt, so scheidet sich sehr rasch ein amorpher, gelber Niederschlag aus, welcher in heissem Wasser oder heisser verdünnter Salzsäure nur äusserst schwer löslich ist, sich dagegen in überschüssigem Platinchlorid bedeutend leichter löst als in Wasser. Wird die Lösung des Aminopurins mit oder ohne Zusatz von Salzsäure direct mit überschüssigem Platinchlorid versetzt, so fallen erst bei längerem Stehen wenige Flocken aus.

2-Aminopurinoxalat. Werden äquimolekulare Mengen Base und Oxalsäure in heissem Wasser gelöst, wofür auf 1 g Aminopurin etwa 175 g Wasser nöthig sind, so fallen beim Erkalten Krystallkörner mit hübsch ausgebildeten Flächen nieder. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser werden manchmal wieder Körner, dann aber auch Nadelchen erhalten.

2-Aminopurin pikrat. Das Salz fällt sofort aus, wenn man die Lösung der Base mit überschüssiger Pikrinsäurelösung versetzt. Es enthält kein Krystallwasser. [Adeninpikrat²⁾ krystallisirt mit einem Molekül Wasser].

0.1171 g Sbst.: 31.6 ccm N (20°, 756 mm). — 0.1198 g Sbst.: 0.1594 g CO₂, 0.0299 g H₂O.

C₅H₅N₅·C₆H₃O₇N₃. Ber. C 36.26, H 2.20, N 30.77.
Gef. » 36.28, » 2.77, » 30.71.

¹⁾ Vgl. Kossel, Zeitschr. für physiolog. Chem. 12, 252 [1888] und E. Fischer, diese Berichte 30, 2240 [1897].

²⁾ Bruhns, Zeitschr. für physiolog. Chem. 14, 533 [1890].

Das Pikrat löst sich in etwa 230 Theilen kochenden Wassers auf und krystallisirt beim Erkalten in wohlausgebildeten gelben Nadeln.

2-Oxypurin.

0.5 g wasserfreies 2-Aminopurin wurden in 10 g 10-procentiger Salpetersäure warm gelöst und in die auf 40° gekühlte Lösung tropfenweise 0.28 g käufliches Natriumnitrit, in Wasser gelöst, zugesetzt. Jeder Tropfen erzeugt stürmische Gasentwicklung und kräftige Erwärmung. Noch aus der warmen Lösung scheidet sich ein Theil des Oxypurinnitrats in Nadeln ab. Zum Schluss wurde es durch einmaliges Aufkochen wieder in Lösung gebracht und sofort die Lösung gekühlt. Es krystallisirten 0.6 g schwach gelber Krystalle. Sie lösen sich in heissem Wasser klar auf und diese Lösung wurde mit 10-procentiger Natronlauge bis zur neutralen Reaction versetzt, wobei sehr rasch sich 2-Oxypurin krystallinisch abscheidet. Die Ausbeute an mit kaltem Wasser gewaschenem und im Vacuum getrocknetem Product betrug 0.42 g. Zur Analyse wurde es aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt; es zeigt die Zusammensetzung $C_5H_4ON_4 + H_2O$ und hält sein Krystallwasser bei 106° zurück, verliert es aber rasch bei 122°. (Hypoxanthin und 8-Oxypurin krystallisiren ohne Krystallwasser).

0.1309 g Sbst.: 0.1854 g CO_2 , 0.0501 g H_2O . — 0.1045 g Sbst.: 34.3 ccm N (25°, 756 mm). — 0.1839 g Sbst. verloren bei 122° 0.0213 g.

$C_5H_4ON_4 + H_2O$. Ber. C 38.95, H 3.89, N 36.36, H_2O 11.68.

Gef. » 38.62, » 4.25, » 36.40, » 11.58.

0.1386 g (wasserfreie) Sbst.: 0.2240 g CO_2 , 0.0408 g H_2O .

$C_5H_4ON_4$. Ber. C 44.12, H 2.94.

Gef. » 44.08, » 3.27.

Das 2-Oxypurin löst sich in 20—24 Theilen kochenden Wassers (Hypoxanthin in 78 Theilen, 8-Oxypurin in 12 Theilen); es kommt bei raschem Abkühlen nicht deutlich krystallinisch, bei langsamem Erkalten aber in hübschen Nadelchen heraus. In heissem Alkohol ist es sehr schwer löslich. Die warme, wässrige Lösung reagirt auf Lakmus schwach sauer. Verdünnte Natronlauge nimmt die Substanz leicht auf, und beim Neutralisiren der nicht zu verdünnten Lösung mit Essigsäure fällt nach einiger Zeit wieder krystallisirtes 2-Oxypurin aus. Auch von Natriumcarbonat und von Ammoniak wird das Letztere leicht aufgenommen. Die ammoniakalische Lösung liefert beim Wegkochen des Ammoniaks und längerem Stehen in der Kälte büschelförmig vereinigte Nadeln.

Im Gegensatz zum 2-Aminopurin zeigt das 2-Oxypurin nach längerem Erwärmen mit Zink und Salzsäure im Wasserbade, Filtriren, Uebersättigen mit Alkalien und Schütteln mit Luft eine

ähnliche Rothfärbung wie das Adenin und wie sie nach Kossel¹⁾ auch dem Hypoxanthin zukommt.

Ganz analog dem Letzteren verhielt sich das 2-Oxypurin gegen Barytwasser. Zunächst löst sich der Körper darin auf; aus der concentrirten Lösung scheidet sich aber sofort, aus der verdünnten langsam das Baryumsalz in haarförmigen Nadelchen ab, welche in viel heissem Wasser sich lösen und beim Erkalten wieder krystallisiren.

Die wässrige Lösung des 2-Oxypurins liefert mit Silbernitrat einen gelatinösen Niederschlag, der sich auch beim Kochen nicht verändert. Auf Zusatz von Salpetersäure tritt ebenfalls zunächst keine Veränderung ein, aber bei längerem Kochen wird der Niederschlag flockig und besteht dann aus ungemein feinen, haarförmigen Nadeln. Wird die Lösung der Base von vornherein mit Salpetersäure versetzt, so treten mit Silbernitrat die gleichen Erscheinungen ein. Der Silberniederschlag ist sowohl in amorphem als in krystallisirtem Zustand in Ammoniak nicht löslich, und er wird auch aus einer ammoniakalischen Lösung der Base durch ammoniakalische Silberlösung gelatinös gefällt.

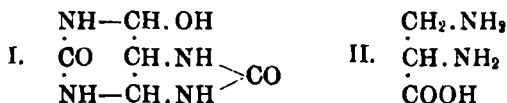
2-Oxypurinnitrat. — Das Salz fällt in steifen, haarförmigen Nadeln aus, wenn man eine wässrige Lösung der Base mit überschüssiger Salpetersäure versetzt.

186. Julius Tafel: Ueber die Tetrahydroharnsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 20. April 1901.)

Vor kurzem habe ich als eines der Producte der elektrolytischen Reduction der Harnsäure²⁾ die Tetrahydroharnsäure beschrieben und aus ihren Zersetzungen den Schluss gezogen, dass ihr nicht die der Entstehungsweise nach nächstliegende Formel I, sondern die Formel III oder eine analog gebildete zukomme.



Ich habe inzwischen einen directen Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht gefunden in dem Verhalten der Tetrahydroharnsäure gegen Barythydrat bei höherer Temperatur. In der citirten Ab-

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem., 12. 252 [1888].

²⁾ Diese Berichte 34, 261 [1901].