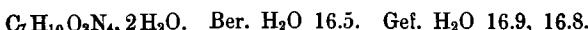


2 Mol. Krystallwasser, welche schon im Vakuum über Schwefelsäure entweichen.

0.1859 g Sbst.: 0.0314 g Verlust bei 100°. — 0.2150 g Sbst.: 0.0361 g Verlust im Vakuum.



Wasserfrei: 0.1128 g Sbst.: 0.1892 g CO₂, 0.0599 g H₂O. — 0.1097 g Sbst.: 0.1849 g CO₂, 0.0573 g H₂O. — 0.0795 g Sbst.: 21.3 ccm N (18°, 756 mm). — 0.0859 g Sbst.: 23.6 ccm N (20°, 746 mm).



Gef. » 45.75, 45.97, » 5.9, 5.86, » 30.80, 30.85.

Das Hydroxy-desoxyparaxanthin zeigt keinen deutlichen Schmelzpunkt: es färbt sich von 230° ab immer dunkler. Der Körper ist in warmem Wasser sehr leicht löslich zu einer auf Lackmus neutral reagierenden Flüssigkeit. Sehr schwer löst er sich in heißem Alkohol, und sonderbarerweise liefert diese Lösung mit feuchtem Lackmus-papier eine deutliche, wenn auch schwache Blaufärbung. Aus der wäßrigen Lösung wird die Substanz durch Alkohol sofort in schönen, sternförmig vereinten Prismen gefällt.

537. Julius Tafel und Julius Dodt: Acidität der Desoxyxanthine.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

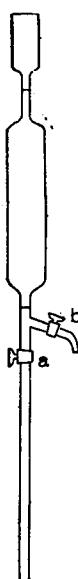
(Eingegangen am 12. August 1907.)

In den Beschreibungen der einzelnen Desoxyxanthine¹⁾ fällt auf, daß das Desoxyxanthin, das 3-Methyl-desoxyxanthin und das 1,3-Dimethyl-desoxyxanthin (Desoxytheophyllin) sich in verdünnten Alkalien leichter lösen als in Wasser, während dies für Desoxyheteroxanthin, Desoxyparaxanthin und Desoxytheobromin nicht gilt. Wir haben nun die Acidität dieser sämtlichen Stoffe nach der von John Kerfoot Wood²⁾ vor kurzem bei den Xanthinen angewendeten Methode der Verseifung von Methylacetat durch eine mit der äquivalenten Menge des Desoxykörpers versetzte Natronlauge bestimmt. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

¹⁾ Vergleiche die vorhergehende Abhandlung und die dort gegebene Literatur.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 1839 [1906].

$\frac{1}{400}$ Mol der wasserfreien Substanz wurde — wenn nötig unter gelindem Erwärmen — in 50 ccm kohlensäurefreier $\frac{1}{20}$ -Natronlauge gelöst und mit



150 ccm kohlensäurefreien Wassers verdünnt. Die Lösung wurde dann im Thermostaten auf 25° gebracht. Sie befand sich in einer Spiritusflasche, auf welcher mittels doppelt durchbohrtem Gummistopfen eine 10 ccm-Pipette nebenstehender Form aufgesetzt war, deren Stiel bis zum Boden des Gefäßes reichte. Die zweite Bohrung des Stopfens durchsetzte ein Luftzuführungsrohr, welches mit einem großen Natronkalkrohr und einem Gummidruckballon verbunden war. Das in die Flasche ragende Ende des Luftzuführungsrohrs trug ein Schlauchventil. Das obere Ende der Pipette war wieder durch ein langes Natronkalkrohr mit der Atmosphäre verbunden.

Wenn alles fertig montiert war, wurde mittels einer Kapillarpipette $\frac{1}{400}$ Mol Methylacetat eingeführt, umgeschüttelt und so rasch wie möglich unter Öffnen des Hahnes *a* die erste Probe in die Pipette gedrückt und auf die obere Marke eingestellt. Dann wurden durch Öffnen des Hahnes *b* 10 ccm in ein Gefäß einfließen gelassen, welches mit einer gemessenen Menge $\frac{1}{100}$ -Salzsäure beschickt war und vorher in einer kohlensäurefreien Atmosphäre gestanden hatte. Der letztere wurde durch $\frac{1}{15}$ -Barytlauge zurücktitriert. Als Zeitpunkt wurde der Moment des Öffnens des Hahnes *b* eingesetzt. Nach der Entnahme einer Probe wurde jedesmal durch Öffnen beider Hähne die Pipette völlig entleert.

Für die Berechnung der Konstanten haben wir die von Kerfoot Wood benützten Formeln gebraucht und die in den ersten 4—6 Minuten erhaltenen Werte als zu unsicher vernachlässigt. Zur Veranschaulichung des Verlaufes der Versuche seien drei Beispiele angegeben¹⁾, und zwar mit Natronlauge allein, mit Theophyllin und mit Paraxanthin. In die Tabelle ist unter »HCl« die Anzahl Kubikzentimeter Salzsäure aufgenommen, welche der jeweils noch vorhandenen Natronlauge entsprach (die ursprünglich in 10 ccm enthaltene Lauge war 12.5 ccm der Säure äquivalent), unter *c* die Verseifungsgeschwindigkeitskonstante für Methylacetat und Natronlauge und unter *k* die nach Kerfoot Wood berechnete Verseifungsgeschwindigkeitskonstante für das Natriumsalz der betreffenden Substanz.

Zeit Minuten	Natronlauge		Desoxytheophyllin		Desoxyparaxanthin	
	HCl	<i>c</i>	HCl	<i>k</i>	HCl	—
5	7.9	0.1164	8.0	0.0232	8.2	—
10	5.9	0.1118	6.7	0.0242	5.9	—
20	3.7	0.1189	5.3	0.0250	3.6	—
30	2.85	0.1128	4.55	0.0245	2.8	—
60	1.65	0.1097	3.27	0.0247	1.65	—
120	—	—	2.2	0.0245	—	—

¹⁾ Die Werte sind aus den tatsächlich beobachteten interpoliert.

In dieser Weise wurden mit jedem der Stoffe zwei sehr nahe übereinstimmende Zahlenreihen erhalten, und zwar verhielten sich das Desoxyheteroxanthin und Desoxytheobromin genau wie das Desoxyparaxanthin, d. h. sie haben überhaupt keine sauren Eigenschaften.

Für die übrigen Desoxyxanthine sind die Mittelwerte von K, sowie die aus ihnen errechneten Werte der Dissoziationskonstante K_a (Aciditätskonstante) in der folgenden Tabelle aufgeführt. Um unsere Versuchsresultate in direkte Beziehung zu denen von Kerfoot Wood zu setzen, haben wir in gleicher Weise die Konstanten für Theophyllin bestimmt¹⁾ und sehr nahe gleich gefunden, wie der Genannte. Zum Vergleich sind in unsere Tabelle die Kerfoot Woodschen Werte K_a für die Xanthine übernommen.

		Desoxykörper		Kerfoot Wood $10^{12} K_a$
		100 K	$10^{12} K_a$	
Xanthin		—	4.625	2.97
3-Methylxanthin		3	1.745	7.9 fehlt
Heteroxanthin		7	—	0 40 ²⁾
Theophyllin		1.3	2.446	5.61
Paraxanthin		1.7	—	0 2220
Theobromin		3.7	—	0 111

Aus der Tabelle erhält 1. daß die Desoxyxanthine wesentlich schwächere Säuren sind als die Xanthine, und 2. daß in den Desoxyxanthinen ausschließlich der Imidazolring saure Eigenschaften hat.

538. K. A. Hofmann und Günther Bugge: Verbindungen von Äthylcarbylamin mit Kobaltchlorür, Eisenchlorür und Eisenchlorid.

[Mitt. aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 13. August 1907.)

Aus dem Vergleich der Nitrile und Isonitrile im Verhalten gegen Metallsalze sind wir³⁾ zu dem Schlusse gelangt, daß die Metalcyanide den Isonitriilen (Carbylaminen) mit zweiwertigem Kohlenstoff entsprechen, und daß demnach die an Metalle gebundene Blausäure die

¹⁾ Leider sind die betreffenden Notizen verloren gegangen.

²⁾ Bei 40° bestimmt. ³⁾ Diese Berichte 40, 1772 [1907].