

127. Emil Fischer:

Verwandlung des Guanins in Xanthin durch Salzsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. März 1910.)

Die Überführung des Guanins in Xanthin ist, abgesehen von fermentativen Prozessen, bisher nur mit Hilfe der salpetrigen Säure bewerkstelligt worden. Da die Reaktion aber der bekannten hydrolytischen Spaltung des Guanidins in Harnstoff und Ammoniak entspricht, da ferner das Dialkylmalonylguanidin durch Erhitzen mit Säuren in Ammoniak und Dialkylmalonylharnstoff zerlegt wird, so durfte man erwarten, daß der Vorgang auch beim Guanin auf die gleiche Art verwirklicht werden kann. Das ist in der Tat der Fall, nur erfolgt die Zerlegung des Guanins in Ammoniak und Xanthin durch Kochen mit Salzsäure viel langsamer. Das scheint durch die Verschiedenheit der Struktur bedingt zu sein, denn bei den Malonyl-derivaten ist die Guanidingruppe nach Art der Doppelamide verkettet, während sie im Guanin nur mit einer Carbonylgruppe in Bindung steht.

Erhitzt man 1 g Guanin mit 100 ccm 25-prozentiger Salzsäure 32 Stunden am Rückflußkühler, so ist es bis auf einige Prozent verschwunden, und die schwach gefärbte Flüssigkeit enthält nun eine beträchtliche Menge von Ammoniak und Xanthin. Um letzteres zu isolieren, verdampft man auf dem Wasserbade, laugt den Rückstand erst mit kaltem Wasser aus und kocht ihn dann noch mit 10 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure, um sicher alles unveränderte Guanin zu entfernen. Das zurückbleibende Xanthin wird heiß filtriert und mit wenig warmem Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug bei einem Versuch 62.6% und beim anderen 57.4% der Theorie. Aus der salzsauren Mutterlaugen wurden in einen Falle 7% und im anderen Falle nur 3% unverändertes Guanin zurückgewonnen.

Zur Reinigung wurde das Xanthin in verdünntem, heißem Ammoniak gelöst, mit wenig Tierkohle entfärbt und durch Einengen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade das Xanthin wieder abgeschieden.

Beim ersten Versuch, wo das Kochen mit Salzsäure in einem Glasgefäß stattfand, enthielt das gereinigte Xanthin noch 1% Asche. Bei der zweiten Operation, wo das Kochen in einem Platinkolben mit Platinkühler geschah, war das Präparat aschenfrei und gab nach dem Trocknen bei 130° im Vakuum folgende Zahlen:

0.1897 g Sbst.: 0.2724 g CO₂, 0.0482 g H₂O. — 0.1044 g Sbst.: 32.5 cem N über 33-proz. KOH (17°, 769 mm).

C₅H₄N₄O₂. Ber. C 39.46, H 2.65, N 36.85.

Gef. » 39.16, » 2.84, » 36.64.

Das Präparat war ganz farblos und zeigte alle Eigenschaften des Xanthins. Insbesondere gab es nach der Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat sehr schön die Murexid-Reaktion, was bekanntlich das Guanin nicht tut.

Die Ausbeute an analysenreinem Xanthin betrug durchschnittlich 50% der Theorie. Der Verlust scheint durch weitere hydrolytische Prozesse bei dem langen Kochen mit der Säure bedingt zu sein.

Als Darstellungsmethode für Xanthin kommt deshalb das Verfahren gegenüber der rascheren Wirkung der salpetrigen Säure in heißer schwefelsaurer Lösung kaum in Betracht.

128. K. Auwers und F. Eisenlohr: Zur Frage der Konstitutionsbestimmung auf spektrochemischem Wege.

(Eingegangen am 14. Februar 1910.)

Obwohl in neuerer Zeit den Beziehungen, die zwischen der Konstitution organischer Verbindungen und deren Brechungs- und Zerstreuungs-Vermögen bestehen, von den Chemikern erhöhte Beachtung geschenkt wird, herrscht doch noch große Unsicherheit darüber, wie weit die Ergebnisse spektrochemischer Untersuchungen für Konstitutionsbestimmungen verwendet werden können und dürfen. Bekanntlich hat sich vor allem J. W. Brühl, auf der von Biot und Arago, Dulong, Gladstone und Landolt geschaffenen Grundlage weiterbauend, um die Erforschung jener Beziehungen mit Erfolg bemüht, so daß man ihn, ohne den Verdiensten anderer Forscher, die vor und neben ihm auf diesem Gebiet tätig gewesen sind, unrecht zu tun, als den Begründer der spektrochemischen Konstitutionsbestimmung bezeichnen darf. In der Tat gestatten die von Brühl auf Grund eigener und fremder Beobachtungen aufgestellten Regeln¹⁾ über das optische Verhalten ungesättigter Verbindungen nicht nur, wie seit langem allgemein anerkannt, den Sättigungsgrad solcher Körper zu bestimmen, sondern sie geben auch eine Entscheidung darüber, ob konjugierte

¹⁾ Vergl. besonders diese Berichte **40**, 878, 1153 [1907].