

Ein Beitrag zur Kenntniss des Adenins.

Von

G. Thoiss.

(Mitgetheilt von A. Kossel.)

(Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.)
(Der Redaction zugegangen am 5. Februar 1889.)

Die Untersuchungen über das Adenin¹⁾ haben noch nicht zu einer Kenntniss der Constitution dieses für die fundamentalen Lebenserscheinungen höchst wichtigen Polymeren der Blausäure geführt. Das Adenin setzt der Einwirkung spaltender und oxydirender Mittel einen grossen Widerstand entgegen. Es bleibt bei gelinder Einwirkung derselben unzersetzt, wird hingegen bei stärkerer Wirkung völlig zerspalten, ohne dass sich aus den Bruchstücken ein Schluss auf die Constitution ziehen liesse. Ich habe deshalb zunächst versucht, durch synthetische Versuche Aufschluss über diese Base zu erhalten. In einer früheren Mittheilung habe ich gezeigt, dass das Adenin ein Wasserstoffatom enthält, welches durch Säureradicale, durch die Acetyl- und Benzoylgruppe substituirt werden kann. Herr Thoiss hat es auf meine Veranlassung unternommen, die Producte zu untersuchen, welche durch die Einführung von Alkoholradicalen in das Adenin entstehen, um aus diesen Experimenten Schlüsse auf den chemischen Charakter dieser Base zu ziehen. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die Methyl- und die Benzylgruppe in das Adenin eingeführt werden kann; indess gelang es nur, das Benzylsubstitutionsproduct in reinem Zustand darzustellen.

Wenn man Adeninsilber, welches sorgfältig getrocknet ist, mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so bildet sich ein Methylsubstitutionsproduct, welches in Alkohol löslich und durch Aether aus alkoholischer Lösung fällbar ist. Die Verbindung kann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Die Krystalle ergaben indess keine scharf stimmenden

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. X, S. 250, Bd. XII, S. 241.

Zahlen bei der Analyse, so dass ich von der Aufstellung einer Formel noch absehe. Wahrscheinlich enthielt das entstandene Product in allen Fällen noch angelagertes Jodmethyl.

Zu besseren Resultaten führte die Einwirkung des Benzylchlorids. Die Darstellung des Benzyladenins geschieht in folgender Weise:

5 gr. reines, sorgfältig getrocknetes Adenin wird mit der fünffachen Menge Benzylchlorid in einem Kölbchen im Oelbade zum Sieden des Benzylchlorids (178°) erhitzt. Nach halbstündiger Einwirkung beginnt das Benzylchlorid sich zu bräunen, während das Aussehen des Adenins sich nicht ändert. Die ganze Masse wird jetzt filtrirt und der auf dem Filter gebliebene Rückstand mit Aether und zuletzt mit Alkohol vollständig ausgewaschen. Die vom überschüssigen Benzylchlorid befreite Substanz wurde nun in siedendem Wasser gelöst und die Lösung mit Natronlauge versetzt. Die freie Base fällt als krystallinische Masse aus. Das Benzyladenin ist eine rein weisse Substanz, welche aus mikroskopischen Krystallen besteht. Es ist in heissem Wasser und in heissem Alkohol leicht löslich. In Säuren löst es sich unter Bildung von Salzen leicht auf und wird durch Alkalien aus dieser Lösung als freie Base gefällt. Die Base schmilzt bei 259° .

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

1. 0,2134 gr. Substanz bei 110° getrocknet gaben 0,5010 gr. CO_2 und 0,0983 gr. H_2O .
2. 0,2449 gr. Substanz gaben 0,5741 gr. CO_2 und 0,1136 gr. H_2O .
3. 0,2460 gr. Substanz gaben 0,5753 gr. CO_2 und 0,1101 gr. H_2O .
4. 0,1052 gr. Substanz gaben bei $18,2^{\circ}$ und 768 mm. Bar. 28 chem. Stickstoff.

Berechnet für	Gefunden:			
$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$:	I.	II.	III.	IV.
C = 64,00	64,03	63,93	63,78	—
H = 4,89	5,12	5,15	4,97	—
N = 31,11	—	—	—	31,05

Das Benzyladenin bildet sich mit Säuren gut krystallisirende Salze, von welchen folgende dargestellt wurden.

Pikrinsaures Benzyladenin $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_5, \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$. Eine alkoholische Lösung Benzyladenin wurde mit einer alkoholischen Lösung von der äquivalenten Menge Pikrinsäure

gefällt. Der nach kurzer Zeit entstehende Niederschlag wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt und mit Aether gewaschen. Das pikrinsaure Benzyladenin erscheint als wollige Masse, die aus feinen, verfilzten, gelben Nadeln zusammengesetzt ist. Das Salz ist in Aether unlöslich, in Alkohol und Wasser ziemlich löslich.

Die Analyse ergab:

0,2460 gr. Substanz gaben 0,4238 gr. CO_2 und 0,0752 gr. H_2O .
0,1158 gr. Substanz gaben bei 16,3° und 748 mm. Bar: 25 cbem. Stickstoff.

	Berechnet für	Gefunden:
	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_7$:	
C	= 47,57	47,00
H	= 3,08	3,39
N	= 24,67	24,66

Das salzsaure Benzyladenin bildet feine, glasglänzende Nadeln, welche in Alkohol und Wasser leicht löslich, in Aether unlöslich sind.

Aehnliche Eigenschaften besitzt das schwefelsaure und salpetersaure Benzyladenin. Ebenso wie das Adenin bildet auch das Benzyladenin eine Silberverbindung, die in Ammoniak unlöslich ist und aus ammoniakalischer Lösung gefällt werden kann.

Unterwirft man Adenin der Einwirkung des aus Zink und Salzsäure sich entwickelnden Wasserstoffs, so bildet sich, wie ich vor einiger Zeit dargethan habe, ein Reductionsproduct, welches sehr unbeständig ist und sich in alkalischer Lösung in Azulminsäure verwandelt. Ganz ähnlich verhält sich das Benzyladenin. Digerirt man dasselbe mit Zink und Salzsäure und fügt man zu der sauren Lösung so viel Natronlauge, dass das Zink in Lösung bleibt, so entsteht eine weinrothe Färbung, später scheidet sich ein rother Niederschlag ab. Dies Product ist amorph und erwies sich bei den Versuchen, dasselbe zu reinigen, als unbeständig, so dass von einer Analyse desselben kein Aufschluss erwartet werden durfte.

Das Adenin und das Hypoxanthin enthalten nach meinen früheren Versuchen eine Gruppe von der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$. Bezeichnet man diese Gruppe als «Adenyl», so ist das Adenin ein Adenylimid $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{NH}$, während das Hypo-

xanthin als Adenyloxid $C_5H_4N_4O$ aufzufassen ist. Die weiteren Versuche von Herrn Thoiss waren nun darauf gerichtet, die Frage zu entscheiden, ob das durch die Benzylgruppe substituirte Wasserstoffatom dem Adenylrest oder der Imidgruppe angehört. Im ersteren Falle war vor auszusetzen, dass die Ersetzung von NH durch O beim substituirten Adenin in derselben Weise vor sich geht, wie bei dem nicht substituirten, dass also aus dem Benzyladenin durch salpetrige Säure Benzylhypoxanthin gebildet wird. Der gleich zu beschreibende Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

1 gr. Benzyladenin wurde in 10 ccm. Schwefelsäure gelöst und dann unter gelindem Erwärmen allmählig 2 gr. salpetrigsaures Kali hinzugefügt. Nachdem in der Wärme allmählig der Ueberschuss an salpetriger Säure vertrieben war, wurde abgekühlt und die Flüssigkeit mit Natronlauge neutralisirt. Es fiel eine braune, harzige Masse aus, die an die Wandungen des Gefässes anklebte. Dieselbe wurde zunächst aus Wasser, später aus Alkohol umkrystallisirt und als eine fast rein weisse, krystallinische Masse erhalten. Unter dem Mikroskop zeigte sich, dass sie aus dünnen Plättchen bestand.

Dieser Körper ist leicht löslich in heissem Wasser, verdünntem Alkohol und in Essigäther, unlöslich in Aether und Chloroform. Er schmilzt bei 280° .

Die Analyse führte zu folgendem Resultat:

0,2547 gr. Substanz bei 110° getrocknet gaben 0,5925 gr. CO_2 und 0,1158 gr. H_2O .

0,1520 gr. Substanz bei 16° und 754 mm. Bar. gaben 33,6 ccm. N.

Berechnet für		Gefunden:
$C_5H_3N_4O - CH_2 - C_6H_5$:		
C =	63,72	63,45
H =	4,42	5,05
N =	24,78	25,63

Nach diesen Ergebnissen muss die analysirte Substanz als Benzylhypoxanthin betrachtet werden.

Es ergibt sich somit aus den Untersuchungen des Herrn Thoiss, dass die im Adenin und Hypoxanthin enthaltene Gruppe $C_5H_4N_4$ («Adenyl») ein Wasserstoffatom enthält, welches durch Alkoholradicale ersetzt werden kann.