

Ueber Adenin und Hypoxanthin.

Von

Gustav Bruhns.

(Mittheilung aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Institutes zu Berlin.)
(Der Redaction zugegangen am 5. Mai 1890.)

Das von Kossel im Jahre 1885 in der Pankreasdrüse des Rindes entdeckte Adenin¹⁾ wurde von demselben später in grösserem Maassstabe meistens aus Theeextract dargestellt, einem Product, welches bei der fabrikmässigen Darstellung von Caffein aus Theestaub massenhaft als syrupöse Mutterlauge erhalten wird.

Nach starker Verdünnung mit Wasser und einer vorläufigen Reinigung durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Extract beim Versetzen mit Ammoniak und Silbernitratlösung einen voluminösen, dunkelbraunen Niederschlag, welcher die Base in Verbindung mit Silber enthält. Man filtrirt ihn ab, wäscht ihn mit Wasser und kocht ihn dann mehrmals mit grösseren Mengen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 aus, der man zur Verhütung einer Umwandlung des Adenins in Hypoxanthin durch einen etwaigen Gehalt an salpetriger Säure diese durch Zufügung von etwas Harnstoff entzieht. Beim Erkalten der abfiltrirten Lösung scheidet sich das salpetersaure Adeninsilber, wenn man etwas gelöstes Silbernitrat hinzufügt, beinahe quantitativ in braunen mikroskopischen Nadeln ab. Diese werden in Wasser suspendirt,

¹⁾ Vorläufige Mittheilung: Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 18, S. 79; ausführliche: diese Zeitschrift, Bd. 10, S. 248.

mit Salpetersäure versetzt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelsilber liefert nach dem vorsichtigen Einengen auf dem Wasserbade dunkelbraune, warzige Krusten von salpetersaurem Adenin.

Hieraus kann man durch Lösen in Wasser, Kochen mit Thierkohle, Versetzen der heissen entfärbten Lösung mit Ammoniak bis zur eben eintretenden alkalischen Reaction und Erkaltenlassen das Adenin in Krystallen erhalten, und es ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser völlig weiss und rein. Die Mutterlaugen liefern bei starkem Eindampfen noch weitere Mengen.

Trotz des Zusatzes von Harnstoff geht erfahrungsgemäss zuweilen ein beträchtlicher Theil des Adenins in Hypoxanthin über, wodurch sich natürlich die Ausbeute, die überhaupt nach der Qualität des Theeextractes sehr schwankt, bedeutend verringert. Aus 1 Liter Extract erhält man bei vorsichtigem Verfahren 5 bis 9 gr. rohes Adeninnitrat (= 3 bis 6 gr. Adenin).

Mir lagen 57 gr. eines Productes vor, welches in der chemischen Fabrik des Dr. F. Witte in Rostock in der angegebenen Weise, aber ganz ohne Anwendung von Harnstoff dargestellt war, und das in Folge dessen (nach meinen späteren Ermittlungen) fast zur Hälfte aus Hypoxanthin bestand. Es handelte sich darum, die beiden Körper zu trennen.

Eine fractionirte Lösung in Wasser oder Krystallisation aus demselben erwies sich als unzureichend. Neben ganz spärlichen Ausscheidungen von Adeninnadeln wurden beständig grosse Quantitäten eines eigenthümlichen, zuerst schleimigen, beim weiteren Fortschreiten der Ausscheidung zum Theil kreideweiss werdenden Körpers erhalten, der unter dem Mikroskop völlig amorph war und auf den ich später zurückkommen werde.

Dasselbe Resultat lieferte die Behandlung des Gemisches mit verdünntem wässrigem Ammoniak.

Auch bei der Lösung in Salzsäure und einem Versuch fractionirter Krystallisation der Salze ergab sich merkwürdiger-

weise, dass die verschiedenen Fractionen im Wesentlichen gleichartig waren (selbst unter dem Mikroskop), während doch die salzsauren Salze des Adenins und des Hypoxanthins sich mikroskopisch sehr leicht unterscheiden lassen¹⁾. Auch wichen die Formen der erhaltenen nadelförmigen Krystalle sowohl von denen des salzsauren Adenins, wie auch von denen des salzsauren Hypoxanthins ab, so dass ich in diesem Stadium meiner Untersuchungen glaubte, einen neuen Körper vor mir zu haben.

Als jedoch die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen wurde, blieb ein beträchtlicher Theil ungelöst. Die Lösung schied nun beim Verdunsten auf einem Objectglase zwei Arten von Krystallen ab, von denen die einen den vorhin erwähnten glichen, während die andern zweifellos die Formen des salzsauren Adenins zeigten. Beim Zusatz von Goldchlorid und abermaligen Verdunsten wurden auch die charakteristischen Gestalten des Adeningoldchlorids²⁾ in reichlicher Menge aufgefunden.

Das Vorhandensein von Adenin wurde auch dadurch bestätigt, dass ein Theil der Lösung, mit Ammoniak übersättigt und an der Luft stehen gelassen, neben einer kleineren Menge des früher erwähnten, geschabter Kreide ähnlichen Körpers, eine reichliche Krystallisation von langen Nadeln lieferte, welche die charakteristische Eigenschaft des Adenins zeigten, dass sie bei 53° weiss und undurchsichtig wurden.

Der von kaltem Wasser nicht gelöste Trockenrückstand erwies sich als in heissem Wasser und besonders leicht in Ammoniak löslich. Er lieferte mit Salzsäure eine fast ganz reine Krystallisation von Hypoxanthinchlorhydrat, erkennbar an seinen mikroskopischen Krystallformen.

¹⁾ Genaueres über ihre Formen siehe in dem Werke: Die Gewebe des menschlichen Körpers und ihre mikroskopische Untersuchung von Behrens, Kossel, Schiefferdecker. Braunschweig 1889. Bd. I. S. 277 u. f.

²⁾ Siehe in dem oben erwähnten Werke.

Der schleimig oder kreideartig ausfallende Körper enthält demnach Adenin und Hypoxanthin in einem durch mechanische Mittel und selbst durch Salzsäure nicht trennbaren Gemisch, vielleicht in einer chemischen Verbindung. Für die letztere Annahme spricht die Thatsache, dass ich später eine solche Verbindung in krystallisirtem Zustande erhalten habe. Auf diese werde ich noch zurückkommen.

Vorläufig sei noch bemerkt, dass Versuche zur fractionirten Krystallisation der schwefelsauren oder salpetersauren Salze besser gelangen, da sich zuerst fast reines Adeninsulfat oder -nitrat abscheidet. Immerhin ist die Trennung aber besonders bei Anwendung von Schwefelsäure, wo sie anscheinend nur bei sehr niedriger Temperatur möglich wird, eine unvollkommene und wegen der geringen Quantitäten, die sich von den beiden Basen meistens nur beschaffen lassen, unvortheilhafte.

Viel besser gelingt dieselbe durch Ueberführung des Adenins und Hypoxanthins in ihre pikrinsauren Salze, welche sehr ungleich in Wasser löslich sind.

Pikrinsaures Adenin.

Versetzt man eine Lösung von salzsaurem Adenin mit einer Lösung von Natriumpikrat, so bildet sich sofort ein amorph aussehender, flockiger, hellgelber Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser in ziemlich bedeutender Menge löst und beim Erkalten in sehr voluminösen Büscheln mikroskopisch feiner gelber Nadeln auskrystallisirt, welche die ganze Flüssigkeit in einen Brei verwandeln.

Auch beim Versetzen kalter concentrirter wässriger Adeninlösung (1 : 1086) mit ebensolcher Pikrinsäurelösung entsteht sofort dasselbe Salz, hier in deutlich sichtbaren Nadeln. Bei Anwendung 5—8fach verdünnter Adeninlösung scheidet es sich noch binnen einer Minute ab und zeigt dann unter dem Mikroskop meistens eine charakteristische Gruppierung der feinen und sehr hell gelben Nadeln.

Mischt man endlich Adeninlösung mit Natriumpikrat, so entsteht selbst bei grösserer Concentration kein Nieder-

schlag¹⁾). Andererseits ist auch ausgefälltes pikrinsaures Adenin schon in der äquivalenten Menge Natronlauge und etwas weniger leicht in Natriumcarbonatlösung auflöslich.

Beim Trocknen an der Luft nimmt das krystallisirte Salz Seidenglanz an und bildet dann eine wollige, verfilzte Masse. In diesem Zustande entspricht es der Formel $C_5H_5N_5, C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$, aus welcher sich 4,71% Krystallwasser berechnen, während 4,70, 4,66 und 4,67% gefunden wurden, nachdem das Salz 2 Tage und auch nachdem es mehrere Monate an der Luft gelegen hatte.

Bei 100° verliert es seinen Glanz und das Krystallwasser sehr schnell und entspricht dann der Formel $C_5H_5N_5, C_6H_2(NO_2)_3OH$, wie die folgenden Analysen zeigen:

- I. 0,1577 gr., bei 115° getrocknet, gaben 42,2 cbem. N bei 18,7° und 773,5 mm. Barom.
- II. 0,1059 gr., bei 100° getrocknet, gaben 28,0 cbem. N bei 17,7° und 771,2 mm. Barom.
- III. 0,2235 gr., bei 100° getrocknet, lieferten 0,2960 gr. CO₂ und 0,0465 gr. H₂O.

Berechnet für		Gefunden:		
$C_5H_5N_5, C_6H_2(NO_2)_3OH$:		I.	II.	III.
C	36,26	—	—	36,11
H	2,20	—	—	2,31
N	30,77	31,4	31,07	—
O	30,77	—	—	—
<hr/>				
	100,00			

Es ist ein sehr beständiges Salz. Längere Zeit bei 145° getrocknet, verliert es nicht an Gewicht (die Wände der gläsernen Gefäße beschlugen sich dabei zuweilen mit einem ganz schwachen, in Wasser löslichen, unkrystallinischen gelben Anfluge, der aber nicht wägbare war).

Auch bei 220° verliert das Salz noch nicht seine gelbe Farbe und völlige Löslichkeit in Wasser. Beim Erhitzen auf

¹⁾ Hieraus erklärt sich wohl die Angabe Kossel's (diese Zeitschr., Bd. 10, S. 248), dass «Adenin mit Pikrinsäure eine leicht lösliche Verbindung» gebe.

dem Platinblech brennt es nur träge und ohne Verpuffung und hinterlässt viel Kohle.

Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 15—20° C. 0,286 gr. des wasserfreien Salzes im Liter, oder 1 : 3500. — In heissem Wasser und in 96 procentigem Alkohol ist es bedeutend leichter löslich.

Wird eine kalte concentrirte wässrige Lösung des Salzes mit $\frac{1}{10}$ Volumen einer ebensolchen Lösung von pikrinsaurem Natrium versetzt, so scheiden sich binnen wenigen Minuten $\frac{5}{7}$ der darin enthaltenen Menge an pikrinsaurem Adenin in feinen Nadeln ab:

- I. 1000 cbcm. bei 12° gesättigter Lösung lieferten mit 100 cbcm. conc. Lösung von pikrinsaurem Natrium 0,2045 gr. Niederschlag (bei 100 getrocknet), welcher, mit conc. Schwefelsäure verascht, keine Spur von Na_2SO_4 ergab.
- II. 1000 cbcm. desgl. mit 50 cbcm. versetzt lieferten 0,1806 gr. Fällung; das Filtrat abermals mit 50 cbcm. versetzt, gab noch 0,0220 gr. Zusammen also 0,2026 gr. bei 100° getrockneter Niederschlag. Derselbe war völlig frei von Natrium.

Die Filtrate gaben mit Ammoniak und Silberlösung nur einen schwachen Niederschlag von Adeninsilber.

Durch dieses bemerkenswerthe Verhalten des pikrinsauren Adenins wird es möglich, Adenin in Form des Salzes nahezu quantitativ aus wässrigen neutralen Lösungen abzuscheiden, da die Löslichkeit in den angeführten Fällen bis auf ca. 0,08 gr. in 1100 cbcm., d. h. 1 : 13750 gesunken war. In der That eignet sich diese Reaction zu einem sehr scharfen Nachweis des Adenins. Verdünnt man 4 Tropfen concentrirter kalter Adeninlösung (1 : 1086) zu 10 cbcm. und fügt 0,5 cbcm. conc. Pikrinsäurelösung hinzu, so entsteht selbst nach 15 Minuten kein Niederschlag. Setzt man nun 0,5 cbcm. conc. Lösung von Natriumpikrat hinzu¹⁾, so bildet sich binnen einer halben Minute eine verhältnissmässig beträchtliche Ausscheidung von feinen Nadeln, die sich beim Schütteln leicht zu kleinen losen Häufchen zusammenballen und unter dem

¹⁾ Gesättigte Pikrinsäurelösung erzeugt mit Natriumpikrat keine Fällung.

Mikroskop eine sehr hellgelbe Farbe¹⁾ und häufig eine charakteristische Gruppierung zeigen. Verdünnte Säuren wirken auf den Niederschlag kaum lösend. Eine concentrirte wässrige Adeninlösung, mit ca. 20 mal so viel concentrirter Salpetersäure versetzt, als der darin enthaltenen Adeninmenge entsprach, gab mit Pikrinsäurelösung sofort einen starken Niederschlag.

Dagegen liefert eine kalte concentrirte Lösung von pikrinsaurem Adenin keine Ausscheidungen mit concentrirten Lösungen von K_2CrO_4 , KCN (Rothfärbung durch Entstehung von Pikrocyaninsäure), NaCl, NH_4Cl , Ferrocyankalium.

Im Folgenden führe ich die Versuche an, welche zur quantitativen Ausfällung des Adenins mit Natriumpikrat angestellt wurden, und bemerke noch, dass dabei nicht etwa eine Auslese getroffen, sondern alle überhaupt mit völlig reinem Adenin ausgeführten Versuche verzeichnet sind.

Die Reinheit des Adenins ist garantirt durch die Darstellungsweise (Fällung mit Pikrinsäure aus sehr verdünnter angesäuerter Lösung eines schon vorher ziemlich reinen Productes; Umkrystallisiren aus Wasser; Zerlegung durch starke Salzsäure und Ausschütteln mit Aether zur Entfernung der Pikrinsäure; Neutralisation des Rückstandes mit Ammoniak und wiederholtes Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Adenins aus heissem Wasser), durch sorgfältige mikroskopische Untersuchung der Krystallisationen und die rein weisse Farbe des Präparates. Mit Salpetersäure auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, lieferte es einen schwach gelblichen Rückstand, der sich mit Kalilauge, Ammoniak und Barytwasser nicht färbte. Auch ergab die Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung gut stimmende Zahlen.

In den folgenden Tabellen sind auch diejenigen Versuche mit angeführt, bei welchen dem Adenin völlig reines

¹⁾ Schon durch diese unterscheiden sie sich von fast allen anderen Pikraten, namentlich auch von dem pikrinsauren Guanin (Capranica, diese Zeitschr., Bd. IV, S. 233).

Hypoxanthin zugesetzt war; es zeigte sich, dass hierdurch die Ausfällung des Adenins durch Natriumpikrat in keiner Weise verändert wird.

Die zu den Versuchen angewandten Substanzmengen sind absichtlich möglichst klein gewählt, einerseits um die Fehler der Methode desto stärker erkennen zu lassen, andererseits weil es sich bei praktischen Analysen auch meistens nur um kleinere Mengen der Basen handeln wird, oder man bei grösseren gern nur einen Bruchtheil verwenden wird, wenn die Analyse dennoch genaue Resultate liefert.

A. Adenin allein.

Die abgewogene Menge (stets zuvor bei 110° getrocknet) wurde in einigen Tropfen Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure gelöst, mit Wasser verdünnt und so lange mit einer kalten concentrirten Lösung von Natriumpikrat versetzt, bis die sattgelbe Farbe dieser Lösung sich der ganzen Flüssigkeit mittheilte (der Niederschlag ist viel heller gelb). Ob man nach wenigen Minuten abfiltrirt oder längere Zeit wartet, ist für das Resultat ganz gleichgültig, so lange die Flüssigkeit neutral oder schwach sauer ist. Bei Anwesenheit überschüssigen Alkalis oder kohlenaurer Alkalien selbst in geringer Menge wird aber die vollständige Fällung verhindert (siehe oben!).

Ein zu grosser Säureüberschuss wirkt ebenfalls nachtheilig, weniger wegen Erhöhung der Löslichkeit des pikrinsauren Adenins, als weil er die Ausscheidung von Pikrinsäure aus dem (überschüssigen) Natriumpikrat veranlassen würde. Bei der Mehrzahl der Versuche habe ich daher die Auflösung der Basen nach Zusatz eines Tropfens wässriger Methylorangelösung¹⁾ mit Natriumcarbonat bis zur Entfärbung versetzt und dann tropfenweise verdünnte Säure bis zur wiederauftretenden Röthung hinzugefügt.

¹⁾ Gegen Lackmus reagiren die neutralen Salze des Adenins und Hypoxanthins sauer.

No.	Adenin		Minus. mgr.	Filtrat. cbcm.	Minus für 100 cbcm. Filtrat. mgr.	Bemerkungen.
	an- gewandt. gr.	er- halten. gr.				
I.	0,2031	0,1995	3,6	150	2,4	
II.	2159	2124	3,5	150	2,4	
III.	1022	1000	2,2	100	2,2	
IV.	0360	0348	1,2	80	1,5	
V.	0264	0230	3,4	80	—	Zusatz von wenig NaHCO ₃ . Nachträgliche Ausscheidung beobachtet.
VI.	0318	0293	2,5	80	—	
VII.	0540	0527	1,3	80	1,6	
VIII.	0621	0609	1,2	75	1,6	

B. Adenin und Hypoxanthin.

Die relativen Mengen beider Basen wurden möglichst wechselnd gewählt, aber besonders ein Ueberschuss von Hypoxanthin angewandt, weil dieser Fall voraussichtlich grössere Schwierigkeiten bereiten musste. Auf die quantitative Bestimmung des Hypoxanthins im Filtrate der Pikrinsäurefällung komme ich später zurück.

No.	Ange- wandtes Adenin. gr.	Ange- wandtes Hypo- xanthin. gr.	Er- haltenes Adenin. gr.	Minus. mgr.	Filtrat. cbcm.	Minus für 100 cbcm. Filtrat. mgr.	Bemerkungen.
IX.	0,0659	0,1089	0,0648	1,1	70	1,6	In HCl gelöst.
X.	0316	0280	0271	4,5	110	4,1	
XI.	0299	0453	0274	2,5	100	2,5	
XII.	0411	0121	0394	1,7	90	1,9	In HNO ₃ ge- löst.
XIII.	0459	0920	0425	3,4	110	3,1	
XIV.	0065	0432	0041	2,4	100	2,4	
XV.	0512	0121	0492	2,0	100	2,0	
XVI.	0323	0387	0301	2,2	100	2,2	In HCl.
XVII.	0529	0597	0506	2,3	100	2,3	
XVIII.	0228	0261	0190	3,8	100	3,8	
XIX.	0191	0555	0175	1,6	80	2,0	
XX.	0552	0218	0525	2,7	120	2,3	

No.	Ange- wandtes Adenin. gr.	Ange- wandtes Hypo- xanthin. gr.	Er- haltenes Adenin. gr.	Minus. mgr.	Filtrat. cbcm.	Minus für 100 cbcm. Filtrat. mgr.	Bemerkungen.
XXI.	0,0092	0,0529	0,0072	2,0	80	2,5	} In HCl.
XXII.	0157	0493	0134	2,3	100	2,3	
XXIII.	0164	0250	0130	3,4	100	3,4	
XXIV.	0473	0476	0446	2,7	110	2,4	} In HNO ₃ .
XXV.	0497	0498	0475	2,2	100	2,2	
XXVI.	0413	0293	0389	2,4	100	2,4	
XXVII.	0180	0252	0168	1,2	70	1,8	
XXVIII.	0106	0291	0091	1,5	60	2,5	
XXIX.	0100	0501	0086	1,4	60	2,4	

Die Zahlen der letzten Spalte können dazu dienen, eine Correctur für das erhaltene Resultat zu berechnen. Im Durchschnitt blieben nämlich in 100 cbcm. Filtrat 2,4 mgr. Adenin gelöst. Diese Menge ist ungefähr derjenigen gleich, welche in demselben Volumen Wasser bei Gegenwart von überschüssigem Natriumpikrat gelöst bleibt (1100 cbcm. = 0,08 gr.: 100 cbcm. = 0,0073 pikrinsaures Adenin = 0,0027 gr. Adenin). Man kann daher auch beliebig lange den Niederschlag auf dem Filter auswaschen, da das Wasser bei nicht zu langsamer Filtration keine Zeit findet, sich mit dem Salze zu sättigen. Man beobachtet dann aber zuweilen, dass das ablaufende Washwasser beim Vermischen mit der zuerst abfiltrirten Mutterlauge einen geringen Niederschlag erzeugt; dies erklärt sich leicht aus dem oben angeführten Verhalten des Natriumpikrats gegen eine Lösung von pikrinsaurem Adenin, und man braucht die Analyse deshalb nicht zu verwerfen, da durch die Correcturziffer dieser Verlust wieder ausgeglichen wird. Ueberdies ist das Gewicht solcher Ausscheidungen ein höchst geringes, weil der Körper sehr voluminös ist. Der letzteren Eigenschaft wegen unterstützt man die Filtration sehr zweckmässig durch eine schwache Saugvorrichtung oder versetzt bei grösseren Mengen von Adenin dessen Lösung in der Siedehitze mit Natriumpikrat, so dass sich das

Salz erst beim Abkühlen in gut krystallisirtem Zustande ausscheidet; es lässt sich dann leichter abfiltriren und auswaschen.

Das Waschen muss so lange fortgesetzt werden, bis das Filter von aussen betrachtet nicht mehr gelb erscheint; das Filtrat bleibt wegen der stark tingirenden Eigenschaft, die auch das pikrinsaure Adenin besitzt, stets gelblich. Uebrigens kommt man bei richtigem Verfahren mit 30 bis 50 cbcm. Wasser meistens aus.

Bei Anwendung der Correctur von + 2,4 mgr. Adenin für je 100 cbcm. Filtrat gestalten sich die erhaltenen Werthe gegenüber den angewandten Mengen wie die folgenden Tabellen zeigen:

A. Adenin allein.

No.	Angewandt.	Erhalten.
I.	0,2031	0,2031
II.	2159	2159
III.	1022	1024
IV.	0360	0367
V.	0264	(0249) ¹⁾
VI.	0318	(0312) ¹⁾
VII.	0540	0546
VIII.	0621	0627

B. Adenin und Hypoxanthin.

No.	Adenin		No.	Adenin	
	angewandt.	erhalten.		angewandt.	erhalten.
IX.	0,0659	0,0665	XX.	0,0552	0,0554
X.	0316	0297	XXI.	0092	0091
XI.	0299	0298	XXII.	0157	0158
XII.	0411	0416	XXIII.	0164	0154
XIII.	0459	0451	XXIV.	0473	0472
XIV.	0065	0065	XXV.	0497	0499
XV.	0512	0516	XXVI.	0413	0413
XVI.	0323	0325	XXVII.	0180	0185
XVII.	0529	0530	XXVIII.	0106	0105
XVIII.	0228	0214	XXIX.	0100	0100
XIX.	0191	0194			

¹⁾ Siehe Bemerkung zu den obigen Tabellen.

Ehe ich nun zur Besprechung der Fällung des Hypoxanthins aus dem Filtrate des pikrinsauren Adenins schreiten kann, muss ich noch einige Verbindungen dieser Base (und daran anschliessend auch des Adenins) erwähnen, die auf jene Fällung von Einfluss sind, und die, soweit sie nicht schon früher bekannt waren, bei der Ausarbeitung der analytischen Methode aufgefunden wurden.

Was zunächst das pikrinsaure Hypoxanthin anbelangt, so stellt es gelbe, in Wasser leicht lösliche Prismen vor, deren Auflösung von Natriumpikrat nicht verändert wird. Elementaranalysen der Krystalle habe ich aus Mangel an Material nicht ausgeführt, dieselben sind ja für den vorliegenden Zweck auch von geringerer Bedeutung.

Es handelt sich im Folgenden um die Silberverbindungen des Hypoxanthins, die ich, im Anschluss an die frühere analytische Methode, zur quantitativen Bestimmung der Base verwende, jedoch kommen dabei einige neue Gesichtspunkte in Betracht, namentlich das Verhalten dieser Körper gegen Salzsäure und Pikrinsäure.

Hypoxanthinsilber.

Man kennt bis jetzt nur eine Verbindung, die zwei Atome Silber auf eine Molekel Hypoxanthin enthält, und auch mir ist bei wiederholten Versuchen die Darstellung eines Körpers von der Formel $C_5H_3AgN_4O$, welcher dem Adeninsilber $C_5H_4AgN_5$ entsprechen würde, nicht gelungen¹⁾.

Das Hypoxanthinsilber wurde von Strecker zuerst dargestellt²⁾ und erhielt die Formeln $C_5H_4N_4O, Ag_2O$ oder $C_5H_2Ag_2N_4O, H_2O$, von welchen wohl die letztere vorzuziehen ist, da dasselbe bei 120° , wie schon Strecker mittheilt, unter Verlust von Wasser in eine Verbindung übergeht, der er selbst die Formel $2 C_5H_2Ag_2N_4O + H_2O$ giebt.

In der Form dieses Körpers eignet es sich sehr gut zur quantitativen Abscheidung des Hypoxanthins, jedoch nur in

¹⁾ Siehe im Folgenden unter «Hypoxanthinsilbernitrat».

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 108, S. 136.

Abwesenheit solcher Säuren, deren Silbersalze in schwach ammoniakalischer Flüssigkeit unlöslich sind. Das Hypoxanthin-silber ist zwar auch in concentrirtem Ammoniakwasser schwer löslich, aber nicht in dem Grade, dass man es vermöge dieser Eigenschaft mit quantitativer Genauigkeit z. B. vom Chlorsilber zu trennen vermöchte. In heissem Wasser dagegen ist es so gut wie unlöslich.

Ferner ist zu bemerken, dass der Niederschlag längere Zeit, wenigstens 2 Stunden, bei 120° getrocknet werden muss, wenn er genau der Strecker'schen Formel entsprechen soll. Die erhaltenen Mengen sind sonst gegenüber den nach dieser Formel berechneten zu gross und der Silbergehalt des Products ist zu niedrig.

- I. 0,0516 gr. Hypoxanthin mit überschüssiger ammoniakalischer Silbernitratlösung in der Siedehitze gefällt; nach 24 Stunden abfiltrirt; Niederschlag 2 Stunden bei 100—110° getrocknet; wog 0,1390 gr. 0,1340 gr. desselben lieferten durch Glühen 0,0800 gr. Silber = 59,70%. Die Verbindung $C_5H_2Ag_2N_4O, H_2O$ enthält 58,70% Ag, die andere 60,20% Ag. Nach ersterer Formel berechnet entsprechen 0,1390 gr. Niederschlag 0,05135 gr., nach der anderen 0,0526 gr. Hypoxanthin.
- II. 0,0476 gr. Hypoxanthin, wie bei I. behandelt, aber sofort heiss abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen. Niederschlag (1 Stunde bei 110—120° getrocknet) wog 0,1279 gr., entsprechend (nach der Formel $2 C_5H_2Ag_2N_4O + H_2O$) 0,0484 gr. Hypoxanthin. Silbergehalt des Products 58,98%.
- III. 0,0427 }
IV. 0,0479 } gr. Hypoxanthin wie II. behandelt, aber 2 Stunden bei 120° getrocknet. Erhalten
- | | | | | | |
|--------|---|-------------------|--------|---|------------------|
| 0,1120 | } | gr., entsprechend | 0,0424 | } | gr. Hypoxanthin. |
| 0,1251 | | | | | |
- | | | | |
|--------------|-------|---|---|
| Silbergehalt | 59,91 | } | % |
| | 59,98 | | |

Setzt man vor der Fällung 5 ccm. Natriumpikratlösung zu der hypoxanthinhaltigen Flüssigkeit, so ist der Silberniederschlag gelb und lässt sich durch heisses Wasser nicht ganz von dieser Färbung befreien. Wäscht man aber bis zur völligen Farblosigkeit des Filtrats aus, so ist das durch Verunreinigung mit Pikrinsäure erhaltene Mehrgewicht, wie die nachfolgenden Versuche zeigen, nicht von grossem Belang:

- I. 0,0432 gr. Hypoxanthin + 5 ccm. Natriumpikratlösung lieferten 0,1146 gr. Niederschlag, bei 120° lange getrocknet; entsprechend 0,0434 gr. Hypoxanthin. Enthielt 58,9% Silber.
- II. 0,0446 gr. Hypoxanthin gaben 0,1196 gr. = 0,0453 gr. Hypoxanthin. Silbergehalt 59,03%.
- III. 0,0518 gr. lieferten 0,1378 gr. = 0,0522 gr. Hypoxanthin. 58,8% Silber.

Bei der Behandlung reinen Hypoxanthinsilbernitrats mit überschüssigem wässrigem Ammoniak erhält man die Verbindung $C_5H_2Ag_2N_4O \cdot 3H_2O$ in mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Sie wird selbst beim Kochen mit Ammoniakwasser nur wenig aufgelöst, scheint aber dabei langsam einen Theil ihres Krystallwassers zu verlieren. Die Hälfte des Hypoxanthins geht natürlich bei der Zersetzung in Lösung und kann aus derselben in der Siedehitze, wenn auch schwieriger, durch Silbernitrat in Form der krystallisirten Verbindung niedergeschlagen werden. In der Kälte erhält man dagegen den gewöhnlichen amorphen und der Formel $C_5H_2Ag_2N_4O \cdot H_2O$ entsprechenden Niederschlag.

Durch Erhitzen auf 120° kann man $2\frac{1}{2}$ Molekeln Wasser austreiben. Das hierbei erhaltene Product enthält stets genau so viel Silber, wie die Formel $2C_5H_2Ag_2N_4O + H_2O$ verlangt. Setzt man es nun einer Temperatur von 140—150° aus, so verliert es noch weiter an Gewicht, färbt sich indessen allmählich grau und zieht beim Liegen an feuchter Luft wieder so viel Wasser an, dass es nahezu wieder das frühere Gewicht erlangt. Der Körper $C_5H_2Ag_2N_4O$ scheint also auf diesem Wege nicht darstellbar zu sein.

Von der grösseren Anzahl der Analysen des krystallisirten Körpers, der, wie erwähnt, in siedendem Wasser etwas von seinem Krystallwasser verliert, mögen einige genauer angeführt werden.

- I. 0,1514 gr. (lufttrocken) lieferten 0,0811 gr. Silber.
- II. 0,1087 gr. von einer anderen Darstellung lieferten 0,0585 gr. Silber.
- III. a) 0,1794 gr. (längere Zeit mit Ammoniak gekocht) lieferten lufttrocken 0,0969 gr. Silber.
- b) 0,4359 gr. verloren in 2 Stunden bei 120° 0,0445 gr. Wasser
3 Stunden auf 140° erhitzt, noch weitere 0,0019 gr.
- IV. 0,3642 gr. (anderer Darstellung) verloren bei 120° 0,0361 gr.

Berechnet für die Formel $C_5H_2Ag_2N_4O \cdot 3H_2O$:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
2 Ag	53,47	53,57	53,82	54,01
$2\frac{1}{2} H_2O$	11,14	—	—	10,21
				9,91

Das Product IV enthielt nach dem Trocknen bei 120° $60,15\%$ Ag, während die Formel $2 C_5H_2Ag_2N_4O, H_2O$ $60,20\%$ verlangt.

Silberderivate des Adenins.

Die beiden Verbindungen $C_5H_4AgN_3$ und $C_5H_3Ag_2N_3 + H_2O$ sind schon von Kossel genauer untersucht worden¹⁾. Ich habe nur noch constatirt, dass es durch vorsichtigen Zusatz von Silbernitratlösung zu ammoniakalischer Adeninslösung bis zur beendigten Fällung nicht gelingt, das Monoderivat frei vom Diderivat darzustellen. Das Gewicht des erhaltenen Products und dessen Silbergehalt ($49,8, 51,2, 53,76, 54,1\%$) lagen stets zwischen den für beide Formeln berechneten Werthen.

Wohl aber ist die Fällung mit ammoniakalischer Silberlösung geeignet, das Adenin vollständig aus seinen Lösungen niederzuschlagen, denn die Mutterlauge enthält keine nachweisbaren Mengen desselben mehr. Auch sind die Silberverbindungen in Ammoniak selbst bei Siedetemperatur sehr schwer löslich.

Hypoxanthinsilbernitrat.

Das Hypoxanthinsilbernitrat ist die am genauesten untersuchte Verbindung der Base; ihre Formel ist von Strecker²⁾ festgestellt worden; ihre Löslichkeit in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 ohne und bei Gegenwart von Silbernitrat hat Neubauer³⁾ ermittelt.

Zu Beidem habe ich jedoch Einiges hinzuzufügen.

Was zunächst die Zusammensetzung des Hypoxanthinsilbernitrats anbelangt, so entspricht es selbst bei der Dar-

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. 12, S. 241.

²⁾ Ann., Bd. 108, S. 135.

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie, Bd. 6, S. 33—41.

stellung aus völlig reinem Hypoxanthin nach dem vollständigen Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen bei gewöhnlicher oder auf 100° erhöhter Temperatur nur selten genau der Formel $C_5H_4N_4O$, $AgNO_3$. Es ist dies nur dann der Fall, wenn man das Hypoxanthin nicht völlig ausfällt, und auch bei Ueberschuss desselben gelingt es nicht immer, ein Product zu erhalten, dessen Silbergehalt nicht wesentlich höher ist, als der berechnete von $35,29\%$ ¹⁾.

Durch fractionirte Fällung stellte ich aus einer völlig reinen Probe Hypoxanthin zwei Präparate her, von welchen das zuerst gefällte (bei 110° getrocknet) $35,19\%$ Ag und $44,30\%$ Hypoxanthin²⁾, das zweite, mit ganz geringem Silberüberschuss gefällte aber schon $35,62\%$ Ag und $43,30\%$ Hypoxanthin enthielt, während die Formel $35,29\%$ Ag und $44,45\%$ Hypoxanthin verlangt.

Werden solche Präparate aus Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat umkrystallisirt, so steigt der Silbergehalt um 1 bis 2% , und zwar im Allgemeinen um so stärker, je grösser die hinzugefügte Menge Silbernitrat ist. So erhielt ich durch Glühen verschiedener Proben $36,17$, $36,23$, $36,38$, $36,46$, $36,53$, $36,87$ und in einem Falle, als zu $0,3$ gr. des Salzes 3 gr. Silbernitrat gesetzt wurden, $38,68\%$ Silber. Andererseits vermindert sich der Silbergehalt wieder bis auf $35,6$ — $35,8\%$, wenn man derartige Proben wieder aus reiner Salpetersäure umkrystallisirt.

Ich habe nun in einer grösseren Anzahl von Fällen in den Proben, die bei den quantitativen Analysen resultirten, durch Glühen den Silbergehalt bestimmt und stets zu hohe Werthe gefunden, deren Mittel man ungefähr auf $36,5\%$ festsetzen kann. Allerdings giebt die Glühmethode etwas höhere Werthe, als die Bestimmung in Form von Schwefelsilber oder Chlorsilber, doch beträgt die Differenz höchstens $0,1\%$, und

¹⁾ Strecker erhielt allerdings zweimal $35,4\%$, Neubauer führt nur eine Analyse, mit $35,6\%$, an.

²⁾ Das Silber als Schwefelsilber, das Hypoxanthin als Hypoxanthinsilberpikrat bestimmt; über letzteres siehe weiter unten!

ausserdem habe ich mich stets von der Gewichtsconstanz des Silbers nach wiederholtem längerem Glühen überzeugt, sowie zuweilen Doppelanalysen ausgeführt.

Auch konnte ich öfter bei Krystallisationen des Körpers aus heisser Salpetersäure mit Silbernitratzusatz bemerken, dass es sehr lange dauerte, bis das Waschwasser völlig neutral reagierte, was bei der krystallinischen Beschaffenheit des Niederschlages nicht wohl von mechanisch zurückgehaltener Salpetersäure herrühren kann. In solchen Fällen enthielt das Waschwasser auch stets noch Spuren von Silber.

Dagegen blieben alle verschiedenen Fällungen von Hypoxanthinsilbernitrat constant im Gewicht, wenn man sie im lufttrocknen Zustande auf 100 bis 120° erhitzte. Hierbei tritt demnach keine Zersetzung ein. Auch wenn man ein so behandeltes Präparat mehrmals mit Wasser befeuchtet und wieder schnell trocknet, verändert es nicht sein Gewicht.

Zwei Löslichkeitsbestimmungen des Hypoxanthinsilbernitrats in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 bei Gegenwart von Silbernitrat gaben ein genau mit den Neubauer'schen Zahlen¹⁾ übereinstimmendes Resultat. Hierbei liess ich aber die vorangeschickte Fällung mit ammoniakalischer Silberlösung fort und löste die abgewogene Menge reinen Hypoxanthins direct in der Säure vom spec. Gew. 1,1. Die zuerst mit der Base sich vereinigende Säuremenge wird ja durch das Silbernitrat wieder in Freiheit gesetzt, und die erste Fällung ist daher überflüssig.

- I. 0,0495 gr. Hypoxanthin lieferten mit 100 cbcm. Säure und 0,5 gr. festem Silbernitrat nach 24stündigem Stehen 0,1062 gr. Fällung, welche nach der Formel $C_5H_4N_4O, AgNO_3$ berechnet 0,0472 gr. Hypoxanthin entsprechen. Minus 2,3 mgr. (Neubauer fand 2,1 bis 2,2 mgr.). Das Product enthielt aber 38,1% Ag.
- II. 0,0528 gr. Hyp. gaben 0,1136 gr. = 0,0505 gr. Hyp. Minus 2,3 mgr. Silbergehalt 37,4%.

Löst man anstatt des reinen Hypoxanthins dessen Silbernitrat-Verbindung (ich benutzte ein Präparat mit

¹⁾ A. a. O.

35,60% Ag), so erhält man ganz hiermit übereinstimmende Resultate:

- I. 0,1487 gr. in 100 cbcm. HNO_3 (von 1,1 spec. Gew.) heiss gelöst, 0,3 gr. AgNO_3 zugesetzt und 24 Stunden stehen gelassen, schieden 0,1426 gr. aus. Minus 6,1 mgr., entsprechend 2,7 mgr. Hypoxanthin. (Silbergehalt 36,17%.)
- II. 0,1693 gr. ebenso behandelt gaben 0,1637 gr. Minus 5,6 mgr. = 2,5 mgr. Hypoxanthin. (Silbergehalt 36,6%.)

Aehnliche Versuche, die Neubauer angestellt hat, weichen allerdings in ihren Ergebnissen von diesen etwas ab. —

Bei der Behandlung mit Ammoniak verliert das Hypoxanthinsilbernitrat, wie bekannt, nicht allein die Salpetersäure, sondern auch die Hälfte des Hypoxanthins, und es entsteht die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_2\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}$, $3\text{H}_2\text{O}$. Ich habe mehrfache Versuche angestellt, durch die Einwirkung von Alkalien oder kohlen-sauren Alkalien zu einer Verbindung $\text{C}_5\text{H}_3\text{AgN}_4\text{O}$ zu gelangen, jedoch vergebens. Immer bildet sich Hypoxanthin und der Körper mit zwei Silberatomen in der Molekel, eine Thatsache, die bei der sonstigen Analogie zwischen den Hypoxanthin- und Adeninverbindungen von Interesse ist.

Im Uebrigen verläuft die Umwandlung durch Ammoniak schon in der Kälte ziemlich leicht und glatt und wenn man das erhaltene Hypoxanthinsilber bei 120° trocknet, zeigt es stets sehr nahe den aus der Formel $2\text{C}_5\text{H}_2\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ sich berechnenden Silbergehalt von 60,2%. Fügt man bei der Digestion überschüssiges Silbernitrat hinzu, so wird auch die zuerst in Freiheit gesetzte Hälfte des Hypoxanthins in dieselbe Verbindung übergeführt, und es gelingt also auf diesem Wege, das nicht ganz constant zusammengesetzte Hypoxanthinsilbernitrat in eine völlig constante Verbindung quantitativ überzuführen.

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ habe ich angegeben, dass der höhere Silbergehalt des Hypoxanthinsilbernitrats, wenn dasselbe aus einem Gemenge mit Chlorsilber durch

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 23, S. 228.

kochende Salpetersäure ausgezogen wird, wahrscheinlich von beigemengtem Chlorsilber herrühre. Diese Annahme wird jedoch durch die oben angeführten Thatsachen berichtigt, und ich habe mich durch besondere Versuche davon überzeugt, dass die verdünnte Salpetersäure auch bei Gegenwart von Hypoxanthinsilbernitrat nur ganz geringe Mengen von Chlorsilber beim Kochen aufnimmt, die sich dann allerdings der auskrystallisirenden Verbindung beimischen, aber deren Gewicht nicht merklich vermehren.

Dagegen vermag Chlorsilber, wenn es zugleich mit Hypoxanthinsilber ausgefällt, also innig mit diesem gemengt ist, beim Auskochen mit Salpetersäure eine nicht unbeträchtliche Menge desselben zurückzuhalten, wahrscheinlich weil es sich in der Siedehitze zu festeren Klumpen zusammenballt und dabei jenes vollständig einhüllt.

- I. 0,0527 gr. Hypoxanthin, in 1 cbcm. starker Salzsäure gelöst, verdünnt, mit Silbernitrat vollständig ausgefällt, ausgewaschen und mit 50, 20 und 3×10 cbcm. HNO_3 (von 1,1 sp. G.) ausgekocht, lieferten 0,1114 gr. Fällung, entsprechend 0,0495 gr. Hypoxanthin. Minus für 100 cbcm. Säure 3,2 mgr. (ohne Chlorsilber 2,2 mgr.).
- II. 0,0499 gr. Hyp. ebenso behandelt, lieferten 0,1037 gr., entsprechend 0,0461 gr. Hyp. 120 cbcm. HNO_3 . Minus 3,8 mgr.
- III 0,0619 gr. Hyp. gaben 0,1312 gr. = 0,0583 gr. Hyp. 120 cbcm. HNO_3 . Minus 3,6 mgr.

Mittel demnach: 3,1 mgr. Verlust für 100 cbcm. Säure.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, dass das Hypoxanthinsilbernitrat (wie überhaupt alle Silberverbindungen der stickstoffreichen Basen) ebenso leicht durch sehr verdünnte Salzsäure, wie durch Schwefelwasserstoff, vom Silber befreit werden kann.

Diese Art der Zerlegung empfiehlt sich gegenüber der bisher üblichen durch grössere Schnelligkeit bei gleicher Genauigkeit; ein Zusatz von Salzsäure ist bei den Guaninverbindungen wegen der Unlöslichkeit der Base in Wasser ohnehin nothwendig, und andererseits liegt in der gleichzeitigen Anwesenheit von Salzsäure und Salpetersäure, wenn nur ein gewisser Verdünnungsgrad innegehalten wird, keine

Gefahr, dass ein Theil der Basen durch Oxydation zerstört oder selbst nur Adenin in Hypoxanthin, resp. Guanin in Xanthin übergeführt werde.

Durch eine Reihe von quantitativen Bestimmungen nach beiden Methoden habe ich dies festgestellt.

- I. a) 0,1923 gr. Hypoxanthinsilbernitrat, dessen Silbergehalt durch Glühen zu 35,27% gefunden wurde, gaben 0,0778 gr. Ag_2S = 35,24% Ag und 0,1872 gr. Hypoxanthinsilbernitrat = 0,0832 + 0,0024 (100 ccm. HNO_3) = 0,0856 gr. Hyp. = 44,51% Hypoxanthin.
- b) 0,2305 gr. desselben Präparats, mit 1 ccm. Salzsäure und 50 ccm. Wasser 10 Minuten auf dem Wasserbae digerirt, lieferten 0,1078 gr. AgCl = 35,20% Ag und 0,2243 gr. Hyp.-Silb.-Nitr. = 0,0997 + 0,0031 (100 ccm. HNO_3 , bei Gegenwart von Chlorsilber) = 0,1028 gr. Hyp. = 44,60% Hypoxanthin.
- II. a) 0,2153 gr. Hypoxanthinsilbernitrat von 36,50% Silbergehalt (durch Glühen bestimmt) gaben 0,0901 gr. Ag_2S = 36,45% Ag und 0,2068 gr. Hyp.-Silb.-Nitr. = 0,0919 + 0,0026 (120 ccm. HNO_3) = 0,0945 gr. Hyp. = 43,89% Hypoxanthin.
- b) 0,2249 gr. desselben Präparats ebenso wie bei I. mit Salzsäure behandelt gaben 0,1088 gr. AgCl = 36,41% Ag und 0,2147 gr. Hyp.-Silb.-Nitr. = 0,0954 + 0,0031 = 0,0985 gr. = 43,80% Hypoxanthin.

Adeninsilbernitrat.

Während das Hypoxanthinsilbernitrat bisher für eine stets constant zusammengesetzte Verbindung galt, ist die Inconstanz des Adeninsilbernitrats schon von Kossel¹⁾ hervorgehoben worden. Ich habe diesem Körper trotzdem einige Aufmerksamkeit gewidmet, um den Grund der Veränderlichkeit in seiner Zusammensetzung zu erforschen. Kossel vermuthete denselben darin, dass die Verbindung durch Waschen mit Wasser, vielleicht auch beim Erhitzen auf 100°, Salpetersäure verliert. Hierfür scheint die Thatsache zu sprechen, dass zuweilen, besonders wenn der Körper bei Gegenwart überschüssigen Silbernitrats aus Salpetersäure umkrystallisirt wurde, das Waschwasser sehr lange saure Reaction gegen Lackmuspapier zeigt. Es enthält dann aber auch immer

¹⁾ Diese Zeitschrift. Bd. 10, S. 248.

zugleich noch Spuren von Silber. Mittels Methylorangepapier (welches durch Silbernitrat nicht geröthet wird) liess sich nun nachweisen, dass die Reaction auf Lackmus, welche nach längerem Waschen noch bestehen blieb, nicht von freier Salpetersäure, sondern von Silbernitrat herrührte. Ich bemerkte auch in einem Falle, dass der Silbergehalt des Präparats bei fortgesetztem Waschen nicht stieg, sondern sich verminderte (zuerst 39,82%, später 39,67%).

Die Producte enthielten im Allgemeinen um so mehr Silber, je mehr überschüssiges Silbernitrat bei der Fällung oder Krystallisation zugegen war. Aber selbst bei Ueberschuss von Adenin sank der Gehalt höchstens auf 36,7% (für $C_5H_5N_3$, $AgNO_3$ berechnet sich 35,4%), während er im entgegengesetzten Falle leicht bis auf 39,8% stieg.

Ferner zeigten einige quantitative Fällungen, dass man aus reinem Adenin grössere Mengen der bei 110° getrockneten Verbindung erhält, als sich nach der Formel ergeben sollten.

I. 0,0620 gr. Adenin lieferten, in 100 ccm. harnstoffhaltiger Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 gelöst und mit 1 gr. festen Silbernitrats bis zur völligen Lösung gekocht, nach 24stündigem Stehen 0,1468 gr. Fällung (bis zur neutralen Reaction gegen Lackmus ausgewaschen, bei 110° getrocknet). Berechnet 0,1401 gr. Silbergehalt 37,62%.

II. 0,0559 gr. Adenin, ebenso behandelt, aber mit 1,5 gr. Silbernitrat, lieferten 0,1374 gr. von 39,25% Silbergehalt. Berechnet 0,1263 gr.

Hierbei ist ausserdem noch zu berücksichtigen, dass das Adeninsilbernitrat ungefähr ebenso viel in der Säure löslich ist, wie das Hypoxanthinsilbernitrat.

Am auffallendsten ist schliesslich die Thatsache, dass sämtliche untersuchten Präparate viel weniger Adenin enthielten, als die erwähnte Formel anzeigt (44,26%). Ich führe nur zwei Beispiele an:

I. 0,1452 gr., lufttrocken, gaben 0,0754 gr. $AgCl = 39,08\%$ Ag und 0,1348 gr. pikrinsaures Adenin = $0,0500 + 0,0025 = 0,0525$ gr. = 36,16% Adenin. Im Filtrat war kein Hypoxanthin nachweisbar. Dass durch die Zerlegung mit verdünnter Salzsäure kein Adenin zerstört worden war, beweist ein Controlversuch mittels Schwefelwasserstoff, welcher 39,15% Ag und 36,06% Adenin ergab.

II. 0,1443 gr. (anderer Darstellung, bei 120° getrocknet) lieferten 0,0747 gr. AgCl = 38,96% Ag und 0,1395 gr. pikrinsaures Adenin = 0,0518 + 0,0025 = 0,0543 gr. = 37,63% Adenin. Das Filtrat enthielt kein Hypoxanthin. Ein Controlversuch mit H₂S ergab 38,90% Ag und 37,70% Adenin.

(Nebenbei zeigen diese Versuche, dass auch hier die Zerlegung durch Salzsäure für die quantitative Analyse anwendbar ist.)

Die angeführten Thatsachen führen zu dem Schluss, dass die bisher dargestellten Präparate von Adeninsilbernitrat, sowie auch diejenigen von Hypoxanthinsilbernitrat mit höherem Silbergehalt, Gemenge der Verbindungen mit einer Molekel Silbernitrat und mit zwei Molekeln sind. Die theoretische Zusammensetzung ist:

für C ₅ H ₅ N ₅ , AgNO ₃ :			für C ₅ H ₅ N ₅ , 2AgNO ₃ :		
C ₅ H ₅ N ₅	135	44,26	C ₅ H ₅ N ₅	135	28,42
Ag	108	35,41	2 Ag	216	45,47
NO ₃	62	20,32	2 NO ₃	124	26,11
	305	99,99		475	100,00

Die gefundenen Werthe liegen sämmtlich zwischen diesen beiden Extremen.

Adenin und Hypoxanthin bilden demnach auch Verbindungen mit zwei Molekeln Silbernitrat, die aber sehr unbeständig sind und theilweise schon durch verdünnte Salpetersäure, noch stärker durch Wasser in Silbernitrat und die einfacheren Verbindungen zerlegt werden. Die Adeninverbindungen namentlich liefern einen nicht uninteressanten Fall der Massenwirkung und des chemischen Gleichgewichtes zwischen Adenin, Silbernitrat, Salpetersäure und Wasser¹⁾.

¹⁾ Ob es sich mit dem Xanthinsilbernitrat ähnlich verhält, von welchem Strecker (Ann., Bd. 108, S. 149) allerdings beiläufig erwähnt, dass es durch Auswaschen mit Wasser schliesslich sämmtliche Salpetersäure verliert, habe ich aus Mangel an Material leider nicht untersuchen können. Doch ist es sehr wahrscheinlich nach einer Bemerkung Neubauer's (Zeitschr. f. analyt. Chemie, Bd. 6, S. 34), wonach das Waschwasser des Xanthinsilbernitrats « unendlich lange sauer reagirt und Salzsäure fortwährend starke Trübung bewirkt ». Also auch hier wird nicht Salpetersäure, sondern Silbernitrat ausgewaschen.

Durch Ammoniak wird dem Adeninsilbernitrat die Salpetersäure ebenso leicht entzogen, wie der entsprechenden Hypoxanthinverbindung, und es bildet sich dabei ein je nach der Zusammensetzung des Ausgangsproductes wechselndes Gemisch von $C_5H_4AgN_5$ und $C_5H_3Ag_2N_5 + H_2O$. Bei Anwendung einer mässigen Quantität Ammoniak geht keine merkliche Menge in Lösung.

Hypoxanthinsilberpikrat.

Versetzt man eine siedende Lösung von Hypoxanthin-pikrat (oder von -nitrat bei Gegenwart überschüssigen Natriumpikrats) mit neutraler oder nur schwach salpetersaurer Silbernitratlösung, so bildet sich allmählich (bei grösserer Concentration sofort) ein citronengelber körniger Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus Aggregaten feiner kurzer Nadeln besteht. Er ist in heissem Wasser ein wenig, in kaltem gar nicht löslich und entspricht stets genau der Formel $C_5H_3AgN_4O$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

- I. 0,2519 gr. bei 120° getrocknet gaben 0,0764 gr. AgCl und 0,1560 gr. Hyp.-Silb.-Nitr. (= 0,0693 + 0,0030 = 0,0723 gr. Hypoxanthin).
 II. 0,2792 gr. von einer anderen Darstellung gaben 0,0846 gr. AgCl und 0,1748 gr. Hyp.-Silb.-Nitr. (= 0,0777 + 0,0030 = 0,0807 gr. Hyp.)

	Berechnet für obige Formel:	Gefunden:	
		I.	II.
$C_5H_4N_4O$	28,82	28,70	28,90
Ag	22,88	22,82	22,83

Die Ausfällung des Hypoxanthins in Form dieser Verbindung ist, wie die folgenden Versuche zeigen, eine nahezu vollständige, und der Körper erweist sich auch durch seine übrigen Eigenschaften als sehr brauchbar für die quantitative Bestimmung der Base.

- I. 0,0483 gr. Hypoxanthin¹⁾ wurden in etwas verdünnter Salpetersäure gelöst, ein Ueberschuss von Natriumpikratlösung zugesetzt, zum Sieden erhitzt und mit Silbernitrat gefällt. Nach dem Erkalten

¹⁾ Es versteht sich von selbst, dass zu den Versuchen immer ganz reines und bei 120° getrocknetes Material verwandt wurde.

wurde sogleich abfiltrirt, bis zur Farblosigkeit des Filtrats gewaschen und bei 100° getrocknet. Erhalten: 0,1661 gr., welche nach obiger Formel 0,0479 gr. Hypoxanthin entsprechen. Minus 0,4 mgr. Hypoxanthin in 150 chem. Flüssigkeit. Das Product enthielt 22,91% Ag (durch Glühen bestimmt).

II. 0,0490 gr. Hypoxanthin gaben bei gleicher Behandlung 0,1691 gr. Pikrat, entsprechend 0,0487 gr. Minus 0,3 mgr. 150 chem. Flüssigkeit. 22,88% Silber.

Einige fernere Versuche stimmten hiernit völlig überein.

Durch wässriges Ammoniak wird der Verbindung die Pikrinsäure leicht und vollständig entzogen. Der Rückstand besteht aus Hypoxanthinsilber, welches durch eine Spur von Pikrinsäure gelb gefärbt ist; die Hälfte des Hypoxanthins findet sich in der Lösung.

Adeninsilberpikrat.

Das Adeninpikrat giebt in kalter wässriger Lösung mit Silbernitrat sofort einen amorphen voluminösen gelben Niederschlag. Bei Ueberschuss der Silberlösung bleibt keine nachweisbare Menge Adenin in der Flüssigkeit, und diese ist nur schwach gelblich gefärbt.

I. 0,1400 gr. des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Niederschlages lieferten beim Glühen 0,0318 gr. Silber.

Fällt man dagegen eine siedende Lösung von Adeninpikrat mit Silberlösung, so wird der anfangs voluminöse Niederschlag bald krystallinisch (unter dem Mikroskop keine sehr deutlich ausgebildeten Formen sichtbar) und setzt sich schnell zu Boden. Lufttrocken entspricht er dann der Formel $C_5H_4AgN_5$, $C_6H_5(NO_2)_3OH + H_2O$ und verliert sein Krystallwasser bei 120°.

II. 0,2085 gr. lufttrocken gaben 0,0452 gr. Silber.

III. 0,2611 gr. von einer anderen Darstellung, bei 120° getrocknet, gaben 0,0776 gr. AgCl und 0,1872 gr. pikrinsaures Adenin = 0,0694 + 0,0030 = 0,0724 gr. Adenin.

IV. 0,1711 gr. bei 120° getrocknet gaben 0,0384 gr. Silber.

V. 0,3096 gr. (lufttrocken) verloren, bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0,0112 gr. Wasser.

Der amorphe Niederschlag verliert beim Erhitzen auf 120° nur unbedeutend an Gewicht.

Berechnet für die Formel		Gefunden:		
$C_5H_4AgN_5, C_6H_2(NO_2)_3OH$:		I.	III.	IV.
$C_5H_5N_5$	28,66	—	27,74	—
Ag	22,93	22,68	22,37	22,44

Berechnet für die Formel		Gefunden:	
$C_5H_4AgN_5, C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$:		II.	IV.
Ag	22,09	21,68	—
H_2O	3,68	—	3,62

Die Zusammensetzung des Körpers scheint nach diesen Analysen nicht so völlig constant zu sein, wie diejenige der entsprechenden Hypoxanthinverbindung.

Durch Ammoniak wird ihr die Pikrinsäure entzogen, und es bleibt durch rückständige Spuren derselben gelb gefärbtes Adeninsilber ($C_5H_4AgN_5$) übrig.

Quantitative Bestimmung des Hypoxanthins.

Nachdem das Adenin in der beschriebenen Weise durch Natriumpikrat ausgefällt worden ist, bereitet die Bestimmung des Hypoxanthins im Filtrate keine weiteren Schwierigkeiten, wenn Salzsäure und andere Säuren, deren Silbersalze in Ammoniak sich nicht ganz leicht lösen, abwesend sind. Man braucht nur mit Ammoniak schwach zu übersättigen, mit Silbernitrat in der Siedehitze auszufällen und den schwach gelb gefärbten Niederschlag mit heissem Wasser bis zur Farblosigkeit des Filtrats auszuwaschen und 2—3 Stunden bei 120° zu trocknen. Er besteht dann aus der Verbindung $2 C_5H_4Ag_2N_4O + H_2O$, enthält aber Spuren von Pikrinsäure und etwas Adeninsilber, herrührend von dem in Lösung gebliebenen pikrinsauren Adenin. Berechnet man daher aus seinem Gewicht nach obiger Formel die entsprechende Menge Hypoxanthin, so ergibt sich eine etwas zu hohe Zahl.

No.	Angewandtes Hypoxanthin. gr.	Berechnetes Hypoxanthin. gr.	Plus. mgr.
XIII. ¹⁾	0,0920	0,0932	1,2 ²⁾
XIV.	0,0432	0,0464	3,2
XV.	0,0121	0,0151	3,0
XVI.	0,0387	0,0414	2,7
XVII.	0,0597	0,0627	3,0

Es ist also erforderlich, die berechnete Hypoxanthinmenge ungefähr um 3,0 mgr. zu vermindern, um ein der Wahrheit sehr nahe kommendes Resultat zu erzielen. Da der Niederschlag in Wasser unlöslich ist, so spielt hier die Flüssigkeitsmenge keine Rolle. Ein unnöthig grosser Zusatz von Ammoniak ist zu vermeiden.

Bei einem Versuch, das Hypoxanthin aus der pikrinsäurehaltigen Flüssigkeit ohne Uebersättigung mit Ammoniak (also als Hypoxanthinsilbernitrat) zu fällen, fand ich das Hypoxanthinsilberpikrat. Durch Zusatz von Salpetersäure lässt sich dieser Körper nur schwer in reines Hypoxanthinsilbernitrat verwandeln; andererseits wurde aber auch durch die schon früher angeführten Versuche ermittelt, wie vortrefflich sich das Pikrat zur quantitativen Bestimmung eignet.

Es musste nun durch einige Versuche festgestellt werden, was für eine Einwirkung der in Lösung gebliebene Antheil von Adenin auf das Resultat hat, wenn man das Hypoxanthin in dieser Form fällt. Ich versetzte dabei die Lösung der Basen in Salpetersäure (welche hier nur einen geringen Säureüberschuss enthalten darf und daher mit Na_2CO_3 unter Zusatz eines Tropfens wässriger Methylorangelösung fast zu neutralisieren ist) mit einem starken Ueberschuss von Natriumpikrat.

¹⁾ Die Nummern stimmen mit denjenigen in den Adeninfällungstabellen überein.

²⁾ Viel Ammoniak zugesetzt.

filtrirte den Adenniederschlag ab, erhitzte das Filtrat zum Sieden und setzte allmählich eine ausreichende Menge Silberlösung zu. Nach dem Erkalten wurde noch mit etwas Silbernitrat auf Vollständigkeit der Fällung geprüft, filtrirt, mit kaltem Wasser bis zur Farblosigkeit des Filtrats ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

XXVIII. 0,0291 gr. Hypoxanthin lieferten 0,1043 gr. Pikrat, entsprechend 0,0301 gr. Hyp. Plus: 1,0 mgr.

XXIX. 0,0501 gr. gaben 0,1767 gr. = 0,0509 gr. Hyp. Plus: 0,8 mgr.

XXX. 0,0725 gr. gaben 0,2550 gr. = 0,0735 gr. Hyp. Plus: 1,0 mgr.

Die Correctur des Resultats besteht also hier in einem Abzug von 1,0 mgr.

Diese Methode kann ich gegenüber der Fällung in ammoniakalischer Lösung als bequemer empfehlen. --

Etwas umständlicher wird die Bestimmung des Hypoxanthins bei Gegenwart von Salzsäure u. s. w., weil das durch Silbernitrat zugleich gefällte Chlorsilber von der Hypoxanthinverbindung getrennt werden muss. Ich habe versucht, diese Schwierigkeit durch Verwendung irgend einer andern unlöslichen Metallverbindung des Hypoxanthins zur Fällung zu umgehen, konnte aber bisher keine auffinden, die ebenso genaue Resultate ermöglicht hätte.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht nun derart, dass man das Filtrat vom Adeninpikrat mit Ammoniak übersättigt, mit Silberlösung vollständig ausfällt, den Niederschlag mit heissem Wasser auswäscht (auf eine ganz vollständige Elution kommt es hierbei nicht an) und ihn dann mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 mehrmals auskocht. Die Säure wird jedesmal schnell durch ein Filter von dem im Becherglase zurückzulassenden Rückstande abgegossen. Bei den folgenden Versuchen habe ich meistens viermal (mit 50, 20, 10 und 10 cbcm. Säure) gekocht und zum Schluss das Filter noch mit 10 cbcm. heißer Säure ausgewaschen. Die vereinigten sauren Filtrate blieben unter Zusatz von ca. 0,25 gr. Silbernitrat 24 Stunden stehen. Der Niederschlag wurde bei 100° getrocknet.

No.	Ange- wandtes Hypo- xanthin. gr.	Er- haltenes Hypo- xanthin. gr.	Minus. mgr.	Säure- menge. cbcm.	Minus für 100 cbcm. Säure. mgr.	Bemerkungen.
IX.	0,1089	0,1011	7,8	150	5,2	} Mit viel AgCl; bei X. 0,5 gr. NaCl zuge- setzt.
X.	0,280	0,225	5,5	100	5,5	
XI.	0,453	0,411	4,2	100	4,2	
XII.	0,122	0,085	3,7	90	4,1	
XVIII.	0,261	0,230	3,1	100	3,1	
XIX.	0,555	0,519	3,6	110	3,3	
XX.	0,218	0,188	3,0	100	3,0	
XXI.	0,529	0,497	3,2	100	3,2	
XXII.	0,493	0,462	3,1	100	3,1	
XXIII.	0,250	0,220	3,0	100	3,0	

Der grössere Verlust an Hypoxanthin erklärt sich nach dem schon oben Angeführten aus der Gegenwart des Chlorsilbers und richtet sich daher nach der Menge des letzteren. Ist sehr viel Salzsäure zugegen, so braucht man übrigens die Silberfällung nicht ganz zu Ende zu führen, da das Hypoxanthinsilber vor dem Chlorsilber ausfällt. Man setzt dann etwas mehr Ammoniak zu, so dass sich ein Theil des Chlorsilbers löst (Hypoxanthinsilber geht in diesem Falle nicht in Lösung) und prüft auf die Vollständigkeit der Ausfällung des Hypoxanthins dadurch, dass man einige Tropfen des Filtrats mit Salpetersäure übersättigt; hierbei muss sich eine nicht zu geringe Ausscheidung von Chlorsilber bilden. Bei einiger Uebung gelingt die fractionirte Fällung leicht, wie die in dieser Weise ausgeführten Versuche XXII und XXIII zeigen.

Als Correcturzahl möchte ich deswegen unter Weglassung der Versuche IX bis XII 3,1 mgr. annehmen. —

Ich habe diese Versuchsreihe besonders im Hinblick darauf ausgearbeitet, dass man das bei dem Neubauer-Kossel'schen analytischen Verfahren erhaltene Gemisch von Adenin- und Hypoxanthinsilbernitrat sehr bequem mittels Salzsäure zerlegen kann. Man versetzt es zuerst in der Kälte

mit wenigen Cubikcentimetern Wasser und fügt unter häufigem Umschütteln tropfenweise Salzsäure hinzu, bis die leicht mit dem Auge zu verfolgende Umwandlung vollständig erscheint. Dann verdünnt man auf das 5- bis 10fache Volumen, erwärmt 10 Minuten auf dem Wasserbade, filtrirt und zieht den Rückstand noch zweimal mit heissem Wasser und je einem Tropfen Salzsäure aus.

Eine Anzahl von Versuchen, bei welchen ich wegen der inconstanten Zusammensetzung der Silbernitratverbindungen von abgewogenen Mengen Adenin und Hypoxanthin ausging, die ich zunächst in schwach salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat ausfällte und dann durch Salzsäure aus dem abfiltrirten Niederschlage wieder auszog, ergab völlig mit den obigen übereinstimmende Resultate, und ich will daher die näheren Daten der Kürze halber fortlassen.

Die hiermit beschriebene Trennungs- und Bestimmungsmethode für die beiden Basen kann sich hinsichtlich ihrer Genauigkeit mit den besseren analytischen Methoden vergleichen und dürfte besonders dem Physiologen in manchen Fällen nützlich sein.

II.

Einige weitere Verbindungen der beiden Basen.

Adenin-Hypoxanthin.

Der im Anfang dieser Abhandlung erwähnte amorphe Körper, welcher aus Adenin und Hypoxanthin besteht, ist das erste Object gewesen, auf welches die beschriebene Trennungsmethode eine praktische Anwendung fand.

Das Auftreten des Körpers ist schon früher von Kossel mehrmals beobachtet worden. Krystallisirt man grössere Mengen hypoxanthinhaltiges Adenin in der Weise um, dass man es mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser erwärmt, die Flüssigkeit heiss filtrirt, nach dem Erkalten und Ausscheiden des Adenins dieselbe Flüssigkeit wieder zum

Lösen neuer Portionen des Adenins benutzt und so fort, so erscheint der Körper in den späteren Fractionen, während die ersten ganz reine Adeninkrystalle liefern. Häufig erscheint er in Gestalt einer Schleimsäule in der Flüssigkeit, die unten auf breiter Basis ruht, in der Mitte eingezogen ist und nach der Oberfläche zu sich wieder verbreitert. Bei grösserer Concentration und längerem Stehen scheiden sich dicke, stärkekleisterartige Klumpen aus, die oft die ganze Flüssigkeit anfüllen, wegen ihrer halb durchsichtigen Beschaffenheit aber zuweilen erst beim Neigen des Gefässes ordentlich sichtbar werden. Nach längerem Verweilen in der Flüssigkeit werden sie zum Theil weiss und gleichen dann geschabter Kreide.

Vom Adenin lässt sich der Körper ziemlich gut durch Umkrystallisiren trennen. Ich füllte den durch die Ausscheidung gebildeten klumpigen Brei in Reagensröhrchen und tauchte diese in siedendes Wasser, um ihren Inhalt möglichst schnell und gleichmässig zu erwärmen. Hierbei löst sich der eigenthümliche Körper ziemlich schnell auf, während die Adeninkrystalle bei 53° wasserfrei werden¹⁾ und dann nur sehr langsam löslich sind. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation zeigt die mikroskopische Untersuchung der Ausscheidung gewöhnlich, dass keine Adennädelchen mehr darin enthalten sind; die Anwesenheit von Hypoxanthin ist dagegen schwerer zu constatiren.

Eine derartig gereinigte Probe des amorphen Körpers lieferte beim Auflösen in Salzsäure und Verdunsten auf einem Objectglas ausser den schon früher erwähnten charakteristischen Krystallen seines salzsauren Salzes nur ganz vereinzelte Krystalle von salzsaurem Hypoxanthin. Dasselbe Product wurde nun (bei 110° getrocknet) der Elementaranalyse unterworfen:

0,1433 gr. gaben 0,2329 gr. CO_2 (Wasserstoffbestimmung verloren).

0,1185 gr. gaben 48,5 cbem. N bei 752 mm. und $20,1^{\circ}$ C.

¹⁾ Kossel, a. a. O.

Kossel¹⁾ hat schon früher bei der Analyse eines ähnlichen Körpers folgende Zahlen erhalten:

0,2412 gr. lieferten 0,3927 gr. CO₂ und 0,0808 gr. H₂O.

0,1105 gr. lieferten 43,7 cbcm. N bei 756 mm. und 23,3°.

Die Zahlen beider Analysen liegen zwischen denen des Hypoxanthins und des Adenins.

	Hypoxanthin:	Amorpher Körper		Adenin:
		Kossel:	Brühns:	
C	44,12	44,40	44,32	44,45
H	2,94	3,72	—	3,70
N	41,18	44,23	46,38	51,85
O	11,76	(7,65)	—	—
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00		

Ich habe nun den amorphen Körper, der nach den schon früher erwähnten Zerlegungen durch fractionirte Krystallisation des schwefelsauren oder salpetersauren Salzes nur aus Adenin und Hypoxanthin besteht, der Analyse nach der von mir ausgearbeiteten Methode unterworfen, und hierbei lieferten 0,0949 gr. desselben (bei 100° getr.) 0,1203 gr. pikrinsaures Adenin = 0,0446 + 0,0024 = 0,0470 gr. Adenin und 0,1328 gr. Hypoxanthinsilberoxyd = 0,0507 — 0,0030 = 0,0477 gr. Hypoxanthin.

Der Körper besteht also aus gleichen Molekeln beider Basen (berechnet: 0,0473 gr. Adenin und 0,0476 gr. Hypoxanthin). Hiermit stimmt das Resultat der angeführten Elementaranalyse gut überein.

	Berechnet für C ₅ H ₅ N ₅ + C ₅ H ₄ N ₄ O:	Gefunden:
C	44,28	44,32
H	3,32	—
N	46,52	46,38
O	5,88	—
	<hr/> 100,00	

Derselbe amorphe Körper liess sich durch Zusammenbringen gleicher Gewichtstheile der beiden Basen in heisser

¹⁾ Nach einer mir gütigst zur Verfügung gestellten Mittheilung.

wässriger Lösung bei der Abkühlung erhalten. Später gelang es mir auch, ihn durch Auflösen in stark verdünntem Ammoniak und freiwillige Verdunstung krystallisirt darzustellen: er bildet perlenartige Aggregate von sehr kleinen, radial gestellten Nadeln, enthält Krystallwasser und verwittert ein wenig an der Luft.

- I. 0,8541 gr. 24 Stunden an der Luft getrocknet verloren bei 100° 0,1236 gr. an Gewicht.
 II. 0,9125 gr. desgl. verloren 0,1329 gr.
 III. 0,7185 gr. von einer anderen Darstellung zwischen Filtrirpapier sorgfältig abgepresst und sofort gewogen verloren 0,1300 gr.

	Berechnet für die Formel			Gefunden:		
	$C_5H_5N_5, C_5H_4N_4O + 3H_2O:$			I.	II.	III.
H_2O	16,62			14,47	14,56	18,10

- IV. 0,0994 gr. des bei 100° getrockneten krystallisirten Products lieferten 0,1279 gr. pikr. Ad. = $0,0475 + 0,0022 = 0,0497$ gr. Adenin und 0,1379 gr. Hyp.-Silberoxyd = $0,0522 - 0,0030 = 0,0492$ gr. Hypoxanthin.

Das Adenin-Hypoxanthin ist in Wasser leichter löslich als seine Componenten; jedoch stösst eine genaue Löslichkeitsbestimmung insofern auf Schwierigkeiten, als die Abscheidung aus heisser Lösung, wenschon sofort bei der Abkühlung beginnend, noch nach Wochen nicht vollständig beendet ist.

- I. 100 cem. von der amorphen Ausscheidung abfiltrirte Lösung (nach einwöchentlichem Stehen) hinterliessen 0,2228 gr. bei 100° getrockneten Rückstand. Löslichkeit 1 : 449.
 II. Nach weiteren 2 Wochen hatte sich in dem Filtrat abermals eine Ausscheidung gebildet, die nun unter dem Mikroskop äusserst feine Nadeln erkennen liess. 100 cem. der Mutterlauge hinterliessen jetzt nur 0,1619 gr., also war die Löslichkeit 1 : 617. Die Krystallisation war aber vielleicht noch nicht ganz beendet.

Beide Rückstände wurden analysirt und bestanden aus gleichen Gewichtstheilen Adenin und Hypoxanthin.

Dass das Adenin-Hypoxanthin ein einheitliches Chlorhydrat bildet mit besonderer Krystallform, ist eine bei der mikroskopischen Prüfung auf die beiden Basen¹⁾ wohl zu

¹⁾ Nach Kossel, a. a. O.

berücksichtigende Thatsache. Die Verbindung ist jedoch nur eine lockere, denn bei Zusatz von Goldchlorid entsteht sofort das charakteristische Golddoppelsalz des Adenins.

Auch scheinen sich bei Anwendung von Schwefelsäure und Salpetersäure gewöhnlich keine Doppelverbindungen zu bilden; es krystallisirt zuerst das schwerer lösliche Adeninsalz ziemlich rein aus. Nur einmal erhielt ich ein mikroskopisches Präparat der schwefelsauren Salze (aus synthetisch dargestelltem Adenin-Hypoxanthin), in welchem die Formen und Auslöschungsrichtungen der Krystalle von denen des reinen Adenin- und Hypoxanthinsulfats abwichen. Vielleicht aber erklärt sich doch in ähnlicher Weise die von Herrn Prof. Kossel mir gütigst mitgetheilte Beobachtung, dass zwei Proben von Adeninsulfat bei der krystallographischen Untersuchung abweichende Formen zeigten, die sogar verschiedenen Systemen angehörten. Da früher die Prüfung des Adenins auf einen Gehalt an Hypoxanthin sehr schwierig war, könnte die Doppelverbindung der Schlüssel zu dieser ungewöhnlichen Erscheinung sein.

Ueberhaupt scheint die Existenz des Adenin-Hypoxanthins manche Irrthümer und Unklarheiten über die Eigenschaften des Hypoxanthins, sowie auch den Umstand zu erklären, dass das Adenin so lange Zeit bei seinem Vorkommen neben dem Hypoxanthin übersehen werden konnte, da man die Verbindung beider wohl einer gewissen Aehnlichkeit wegen öfter für Hypoxanthin gehalten haben mag.

Scherer und Strecker konnten sich nicht darüber einigen, ob das aus der Milz und anderen Organen dargestellte «Hypoxanthin» des Einen und das aus den Muskeln erhaltene «Sarkin» des Andern identisch wären¹⁾. Scherer sprach zwar die Vermuthung aus²⁾, dass sein Hypoxanthin Xanthin enthielte, was auch durch die Reaction desselben mit Sal-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem., Bd. 70, S. 406; Ann., Bd. 108, S. 429 und 141.

²⁾ Ann., Bd. 107, S. 314.

petersäure bestätigt wird, allein in mancher Hinsicht passen seine Angaben viel besser auf das wirklich reine Hypoxanthin, als diejenigen Strecker's. Letzterer sagt z. B.¹⁾):

«Das Sarkin scheidet sich beim Erkalten der warm gesättigten Lösung in der Regel in weissen Flocken aus, die unter dem Mikroskop als ein Haufwerk feiner Krystallnadeln sich darstellen» . . . «es löst sich in 300 Theilen kaltem Wasser.» Auf Seite 140 findet sich ferner die Bemerkung, dass die feinen Krystallnadeln meist büschelförmig vereinigt sind.

Derartige Flocken und Büschel von mikroskopischen Nadeln habe ich bei reinem Hypoxanthin nie beobachtet: es scheidet sich meist als zusammenhängende Kruste oder «Haut» am Boden oder an den Wänden des Gefässes, sowie an der Oberfläche der Flüssigkeit aus und zeigt unter dem Mikroskop vorherrschend rundliche, aber mit scharfen Ecken versehene Körnchen. Die wenigen gut ausgebildeten Krystalle, häufig Zwillinge, sind quadratischen Oktaedern ähnlich.

Dass das Hypoxanthin sich nur langsam aus verdünnteren wässrigen Auflösungen abscheidet, kann ich bestätigen; aber die Löslichkeit sinkt jedenfalls sofort nach Beginn der Krystallisation bedeutend tiefer als auf 1 : 300. 0,5 gr. reines Hypoxanthin wurden in 300 ccm. Wasser in der Siedehitze gelöst und filtrirt. Die Flüssigkeit war nach 40stündigem ruhigen Stehen noch klar, schied aber dann nach dem Umschütteln krystallinische Körnchen ab. 8 Stunden später enthielten 100 ccm. der Mutterlauge 0,1059 gr., am nächsten Tage 0,0632 gr. und nach weiteren 2 Tagen 50 ccm. 0,0266 gr. Hypoxanthin (bei 120° getrocknet). Hiernach beläuft sich die Löslichkeit auf 1 : 944, 1 : 1582 und 1 : 1880. Scherer giebt für das von ihm untersuchte «Hypoxanthin» 1 : 1090 an. Dagegen stimmen die Beobachtungen Strecker's über die Krystallisation und die Lös-

¹⁾ Ann., Bd. 108, S. 131.

lichkeit seines Sarkins besser mit den Eigenschaften des Adenin-Hypoxanthins überein.

Dieser Fall einer Verbindung zweier Xanthinkörper mit einander ist jedenfalls geeignet, zur Vorsicht bei der Beurtheilung mancher wenig untersuchter Substanzen derselben Gruppe aufzufordern.

Chlorquecksilberadenin $C_5H_4N_5HgCl$.

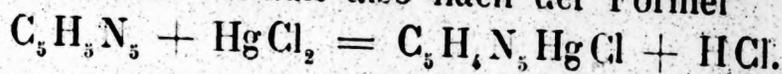
Versetzt man eine siedende wässrige Adeninlösung allmählich mit einer concentrirten Quecksilberchloridlösung, so bildet sich ein weisser feinkörniger Niederschlag, der, heiss abfiltrirt und ausgewaschen, der Formel $C_5H_4N_5HgCl$ entspricht.

I. 0,2087 gr. in verdünnter siedender Schwefelsäure gelöst und mit H_2S gefällt, gaben 0,1316 gr. HgS ; das Filtrat nach annähernder Neutralisation mit Natriumpikrat versetzt, lieferte 0,1989 gr. pikr. Ad. = $0,0738 + 0,0025 = 0,0763$ gr. Adenin; das Filtrat hiervon mit Silberlösung gefällt¹⁾, gab 0,0797 gr. $AgCl$.

II. 0,4024 gr. von einer anderen Darstellung lieferten bei gleicher Behandlung 0,2520 gr. HgS , 0,3862 gr. pikr. Ad. (= $0,1433 + 0,0035 = 0,1468$ gr. Adenin) und 0,1558 gr. $AgCl$.

	Berechnet f. d. Formel $C_5H_4N_5HgCl$:	Gefunden:	
		I.	II.
$C_5H_5N_5$	36,54	36,56	36,50
Hg	54,13	54,36	53,99
Cl	9,61	9,45	9,58
	100,28	100,37	100,07

Die Reaction verläuft also nach der Formel



Dass dabei Salzsäure frei wird, lässt sich durch Methylorange nachweisen, welches durch Adenin oder Quecksilberchlorid allein nicht verändert, beim Vermischen beider Lösungen aber sofort stark geröthet wird. Mit Hülfe dieses Indicators

¹⁾ In der Hitze und mit Salpetersäure stark angesäuert, um die geringe Menge Adeninsilbernitrat in Lösung zu halten.

lässt sich die Säure im Filtrate titrimetrisch bestimmen (unter Zusatz von etwas Harnstoff und Chlornatrium mit Na_2CO_3 titriert), und die erhaltenen Zahlen stimmen mit den aus obiger Formel berechneten überein.

Verbindung $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5\text{Hg}_2\text{Cl}_3$.

Nimmt man die Fällung in der Kälte vor, so entsteht ein flockiger weisser Niederschlag. Auch in diesem Falle wird zugesetztes Methylorange stark geröthet und die Titration ergibt, dass auf eine Molekel Adenin ein Aequivalent Salzsäure freigeworden ist. Der bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Körper ist wasserfrei.

I. 0,3383 gr. lieferten 0,2451 gr. HgS und 0,1864 gr. pikr. Adenin. (= 0,0691 + 0,0025 = 0,0716 gr. Adenin). (Die Chlorbestimmung verunglückte.)

Derselbe Körper bildet sich auch, wenn Adeninelösung mit einem grossen Ueberschuss von Quecksilberchlorid und möglichst wenig Salzsäure bis zur völligen Auflösung gekocht wird. Beim Erkalten scheidet er sich in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln ab, welche bei 110° nicht an Gewicht verlieren.

II. 0,3146 gr. gaben 0,2256 gr. HgS, 0,1727 gr. pikr. Ad. (= 0,0641 + 0,0025 = 0,0666 gr. Adenin) und 0,2073 gr. AgCl.

III. 0,2525 gr. von einer anderen Darstellung lieferten 0,1824 gr. HgS, 0,1424 gr. pikr. Ad. (= 0,0528 + 0,0015 = 0,0543 gr. Adenin) und 0,1699 gr. AgCl.

Endlich entsteht diese Verbindung, wenn die unter dem nachfolgenden Titel beschriebenen Doppelsalze mit Wasser gekocht werden.

IV. 0,1121 gr. eines derart hergestellten Präparats gaben 0,0798 gr. HgS, 0,0607 gr. pikr. Ad. (Correctur + 0,0025 gr.) und 0,0744 gr. AgCl.

Berechnet f. d. Formel		Gefunden:			
$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5\text{Hg}_2\text{Cl}_3$:		I.	II.	III.	IV.
$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5$	21,08	21,13	21,17	21,50	22,30
2 Hg	62,46	62,46	61,81	62,27	61,37
3 Cl	16,63	—	16,30	16,65	16,42
	100,17		99,19	100,42	100,09

Weitere Quecksilberchloridverbindungen des Adenins.

Kocht man Adeninlösung mit grossem Ueberschuss von Quecksilberchlorid und viel Salzsäure bis zur vollständigen Auflösung des anfangs entstandenen Niederschlages, so erhält man beim Erkalten eine sehr reichliche Ausbeute gut krystallisirter Producte, die aber in ihrer Zusammensetzung wechseln und anscheinend auch beim längeren Auswaschen mit Wasser unter Abgabe von Salzsäure und Quecksilberchlorid sich zersetzen. Beim Kochen mit Wasser tritt diese Zersetzung schnell ein, und es bildet sich der zuvor erwähnte Körper $C_5H_5N_5Hg_2Cl_3$.

Diese Verbindungen sind wahrscheinlich Doppelsalze von salzsaurem Adenin und Quecksilberchlorid. Einige Präparate lieferten analytische Daten, die für die Formeln $C_5H_5N_5, HCl, 5 HgCl_2$ und $C_5H_5N_5, HCl, 6 HgCl_2$ nahezu passten. Wenn kein genügender Ueberschuss von Salzsäure zugegen ist, enthält das Product nur 2 Chloratome und selbst noch weniger auf 1 Atom Quecksilber. Die Details der zahlreichen Analysen lasse ich der Kürze halber fort.

Dagegen will ich noch ein Doppelsalz von der Formel $C_5H_5N_5, HCl, HgCl_2 + 2 H_2O$ erwähnen, welches beim Auflösen der Verbindung $C_5H_5N_5HgCl$ in warmer verdünnter Salzsäure und Krystallisirenlassen in langen sternförmig gruppirten seidenglänzenden Nadeln erhalten wurde.

0,2375 gr. (lufttrocken) gaben 0,1173 gr. HgS, 0,1755 gr. pikr. Ad. (Correctur + 0,0020 gr.) und 0,2158 gr. AgCl.

Berechnet für die Formel		Gefunden:
$C_5H_5N_5HCl, HgCl_2 + 2 H_2O:$		
$C_5H_5N_5$	28,21	28,25
(H)	(0,21)	(—)
Hg	41,80	42,58
3 Cl	22,26	22,48
2 H_2O	7,52	(6,48) (Diff.)
	<hr/> 99,79	<hr/> 99,79

Durch Ammoniakwasser wird der Verbindung $C_5H_5N_5HgCl$ das Chlor entzogen, und es entsteht wahrscheinlich der Körper

$C_5H_4N_5HgOH$. Die Analysen gaben aber bisher kein scharfes Resultat, da leicht etwas Adenin in Lösung geht und sich dann zugleich quecksilberreichere Producte bilden.

Chlorquecksilberhypoxanthin $C_5H_3N_4OHgCl$.

Als zu einer siedenden Lösung von 0,4 gr. Hypoxanthin in 250 cbcm. Wasser die äquivalente Menge Quecksilberchlorid gesetzt wurde, entstand nur ein geringer Niederschlag, der sich jedoch beim Erkalten vermehrte. Er zeigte krystallinische Structur.

I. 0,3832 gr. (bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet) verloren bei 110° allmählich 0,0133 gr. Wasser.

II. 0,1990 gr. des hierdurch erhaltenen Products lieferten 0,1239 gr. HgS . Das Filtrat wurde mit Ammoniak versetzt, mit $AgNO_3$ gefällt, Chlor-silber und Hypoxanthinsilber mittels Salpetersäure vom sp. G. 1,1 in bekannter Weise getrennt. Ergab 0,1571 gr. Hyp.-Silb.-Nitr. (= 0,0698 + 0,0031 = 0,0729 gr. Hyp.) und 0,0731 gr. $AgCl$.

	Berechnet f. d. Formel	Gefunden:
	$C_5H_3N_4OHgCl + H_2O$:	I.
H_2O	4,63	3,47
	Berechnet f. d. Formel	Gefunden:
	$C_5H_3N_4OHgCl$:	II.
$C_5H_4N_4O$	36,72	36,60
Hg	54,00	53,65
Cl	9,58	9,09
	<hr/>	<hr/>
	100,30	99,34

(Der bei 110° getrocknete Körper hatte demnach noch nicht sämtliches Krystallwasser verloren.)

Das Filtrat enthielt noch viel Hypoxanthin und schied auf Zusatz von Quecksilberchlorid nach einiger Zeit kuglige Aggregate von mikroskopischen Nadeln aus, die sich bei der Analyse als die gleiche Verbindung in weniger reinem Zustande erwiesen.

Verbindung $C_5H_3N_4OHg_2Cl_3$.

Wenn man zu einer wässrigen Lösung von Hypoxanthin in der Kälte Quecksilberchloridlösung in starkem Ueberschuss zusetzt, so entsteht sofort ein schwerer, körniger, mikro-

krystallinischer Niederschlag. Derselbe verlor bei 110° 0,7% seines Gewichts, erwies sich aber bei der Analyse als noch nicht vollständig vom Krystallwasser befreit:

0,2300 gr. gaben 0,1671 gr. HgS, 0,1481 gr. AgCl und 0,1007 gr. Hyp.-Silb.-Nitr. (entspr. 0,0470 gr. Hyp.).

Berechnet f. d. Formel		Gefunden:
$C_5H_3N_4OHg_2Cl_3$:		
$C_5H_4N_4O$	21,20	20,44
2 Hg	62,35	62,63
3 Cl	16,60	15,93
	100,15	99,00

Er entspricht also wahrscheinlich der Formel $C_5H_3N_4OHg_2Cl_3 + H_2O$ (oder $+ \frac{1}{2} H_2O$).

Verbindung $C_5H_4N_4OHgCl_2 + H_2O$.

Dieselbe entstand, als die vorhergehende mit Wasser unter Zusatz von möglichst wenig Salzsäure bis zur völligen Auflösung gekocht und die Flüssigkeit der Ruhe überlassen wurde. Sie bildet kleine weissliche kuglige Aggregate von blättrigen und nadelförmigen, lebhaft glänzenden Krystallen.

0,2396 gr. (lufttrocken) lieferten 0,1308 gr. HgS, 0,1618 gr. AgCl und 0,1642 gr. Hyp.-Silb.-Nitr. (entspr. 0,0745 Hyp.).

Berechnet f. d. Formel		Gefunden:
$C_5H_4N_4OHgCl_2 + H_2O$:		
$C_4H_4N_4O$	32,00	32,36
Hg	47,06	47,06
2 Cl	16,71	16,71
H_2O	4,23	
	100,00	

Adeninquecksilberpikrat $(C_5H_4N_5)_2Hg, 2 C_6H_2(NO_2)_3OH$.

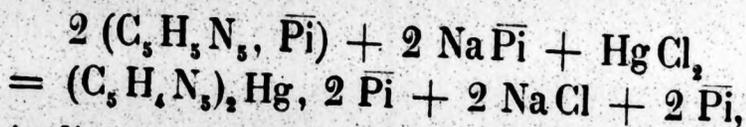
Versetzt man eine heisse concentrirte wässrige Lösung von pikrinsaurem Adenin mit einem Ueberschuss von Natriumpikrat und dann mit Quecksilberchlorid, so entsteht ein gelber körnig-krystallinischer Niederschlag (mikroskopische Nadeln), der schnell zu Boden sinkt und sich bei der Abkühlung vermehrt. Derselbe ist von nicht ganz constanter Zusammensetzung, insofern als er (wahrscheinlich je nach der Temperatur

der Flüssigkeit bei seiner Bildung) 1 bis 2 Molekeln Krystallwasser enthält. Eine derselben entweicht schon bei 100° vollständig, während die zweite erst bei 105—120° ausgeschieden wird. An feuchter Luft nehmen die bei letzterer Temperatur getrockneten Präparate wieder so viel an Gewicht zu, dass sie der Formel mit einer Molekel Wasser ziemlich genau entsprechen. Die Analyse der verschiedenen Präparate ergab 20,43—21,41% Hg, 28,00—28,81% Adenin und 1,74—3,58% Wasser (bei 120°).

Berechnet für die Formel

(C ₅ H ₄ N ₅) ₂ Hg, 2 C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ OH		(C ₅ H ₄ N ₅) ₂ Hg, 2 C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ OH	
+ H ₂ O		+ 2 H ₂ O	
2 C ₅ H ₅ N ₅	28,60		28,07
Hg	21,19		20,79
H ₂ O	1,91	2 H ₂ O	3,74

Der Zusatz von Natriumpikrat bei der Fällung hat den Zweck, die frei werdende Salzsäure, in welcher der Niederschlag ziemlich leicht löslich ist, durch Wechselersetzung zu binden. Der Process verläuft nach der Formelgleichung (Pi — Pikrinsäure):



jedoch ist die Ausfällung des Adenins keine völlig quantitative.

In kalter Adeninpikratlösung erzeugt Quecksilberchlorid einen Niederschlag, der nicht einheitlicher Natur ist. Unter dem Mikroskop zeigt er gelbe und weissliche Körnchen; auch ist er chlorhaltig. Ich halte ihn für ein Gemenge von Adeninquecksilberpikrat mit der Verbindung C₅H₄N₅Hg₂Cl₃, weil durch die Einwirkung der frei werdenden Salzsäure Adeninchlorhydrat und aus diesem durch Quecksilberchlorid der genannte Körper gebildet werden kann. Die abgegossene Flüssigkeit ist stark gelb gefärbt, enthält also beträchtliche Mengen von Pikrinsäure, während das Adenin bis auf Spuren niedergeschlagen ist. Bei Zusatz von Natriumpikrat vor der Fällung entsteht jedoch auch in der Kälte ein gleichförmiger

gelber Niederschlag, wahrscheinlich reines Adeninquicksilberpikrat, weil dann die frei werdende Salzsäure das Natriumpikrat zersetzt.

Adeninquicksilbercyanid.

Eine Mischung heisser Lösungen von Adenin und Quecksilbercyanid schied beim Erkalten sternförmig gruppirte Nadeln und Blätter aus, welche der Formel $(C_5H_5N_5)_2Hg(CN)_2$ entsprechen.

- I. 0,2242 gr. (lufttrocken) gaben 0,0992 gr. HgS und 0,3036 gr. pikr. Ad. (= 0,1126 + 0,0031 = 0,1157 gr. Adenin).
 II. 0,2429 gr. von einer anderen Darstellung gaben 0,1092 gr. HgS und 0,3310 gr. pikr. Ad. (= 0,1228 + 0,0030 = 0,1258 gr. Adenin).

	Berechnet f. d. Formel $(C_5H_5N_5)_2Hg(CN)_2$:	Gefunden:	
		I.	II.
2 $C_5H_5N_5$	51,72	51,61	51,79
Hg	38,31	38,15	38,75
2 CN	9,96	—	—
	99,99		

Was die chemische Constitution der angeführten Quecksilberverbindungen des Adenins und Hypoxanthins anbetrifft, so möchte ich nur auf die strenge Analogie derselben mit den gewöhnlich als «Quecksilberbasen» bezeichneten Ammoniak- oder Ammoniumderivaten hinweisen. Zur weiteren Aufklärung der noch immer zweifelhaften Structur dieser viel besprochenen Körper tragen sie aber, wie mir scheint, Nichts bei, und ich begnüge mich deshalb damit, die Analogie durch die folgende Zusammenstellung zu verdeutlichen:

Ammoniak.	Adenin.	Hypoxanthin.
NH_2HgCl	$C_5H_4N_5HgCl$	$C_5H_3N_4OHgCl(+H_2O)$
$NH_2Hg_2Cl_3$	$C_5H_4N_5Hg_2Cl_3$	$C_5H_3N_4OHg_2Cl_3(+H_2O)$
$(NH_3)_2HgCl_2$	$(C_5H_5N_5)_2Hg(CN)_2$	
	$(C_5H_5N_5)_2HgPi_2$	

In Bezug auf das Adenin geht aber aus der Existenz der entsprechenden Hypoxanthinverbindungen hervor, dass

es nicht die $C = NH$ -Gruppe des wahrscheinlich in demselben enthaltenen Guanidinrestes ist, welche die Bildung der Quecksiberderivate ermöglicht.

Verbindung $C_5H_5N_5$, HJ, $2 BiJ_3 + H_2O$.

Versetzt man eine wässrige Adeninlösung mit Kaliumwismuthjodid, dessen Auflösung freie Jodwasserstoffsäure enthält (dargestellt durch Auflösen von Wismuthnitrat in möglichst verdünnter Salpetersäure und Zufügen von Jodkalium bis zum Verschwinden des anfangs entstehenden Niederschlages), so bildet sich eine starke, dem Kohlenoxyd-Hämoglobin ähnlich gefärbte Fällung, die unter dem Mikroskop aus glänzenden rothen Nadeln besteht. Der Körper lässt sich nicht ganz ohne Zersetzung mit viel Wasser in Berührung bringen; er bildet dann leicht rothgelbe amorphe Flocken. An der Luft getrocknet, nimmt er eine tiefrothe Farbe an, die bei 100° in ein dunkles Braunroth übergeht.

Die Analyse desselben bereitete insofern Schwierigkeiten, als er sich (selbst nachdem er in Salzsäure klar aufgelöst war) durch Schwefelwasserstoff nicht vollkommen zerlegen liess. Der entstehende Niederschlag enthielt stets reichliche Mengen Jod und etwas Adenin. Ich habe die rothe Verbindung deshalb durch Uebergiessen mit einer Lösung von Silbernitrat in verdünnter Salpetersäure zerlegt. Dieselbe entfärbt ihn augenblicklich, und es scheidet sich Jodsilber aus. Durch Erwärmen vervollständigt man die Reaction, fügt reichlich Salpetersäure (von 1,1 spec. Gew.), sowie etwas Harnstoff hinzu, um das gebildete Adeninsilbernitrat zu lösen, und filtrirt heiss vom Jodsilber ab. Aus dem Filtrat scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat das Adenin ab; man zerlegt den abgetrennten Niederschlag mit Salzsäure und fällt das Filtrat vom Chlorsilber mit Natriumpikrat. Aus der obigen salpetersauren Lösung kann endlich das Wismuth durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

- I. 0,3282 gr., bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, lieferten 0,0742 gr. pikr. Ad. (= $0,0275 + 0,0025 = 0,0300$ gr. Adenin).
- II. 0,2741 gr. von einer anderen Darstellung gaben 0,0630 gr. pikr. Ad. (= $0,0234 + 0,0020 = 0,0254$ gr. Adenin).

III. 0,3557 gr. mit rauchender Salpetersäure bis zur Trockne abgedampft, gaben 0,1240 gr. jodfreies Bi_2S_3 .

IV. a) 0,3234 gr. gaben 0,3613 gr. AgJ , 0,1175 gr. Bi_2S_3 und 0,0734 gr. pikr. Ad. (= 0,0272 + 0,0022 = 0,0294 gr. Adenin).

b) 0,5113 gr. verloren bei 100° 0,0064 gr. an Gewicht.

	Berechnet f. d. Formel $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5, \text{HJ}, 2\text{BiJ}_3 + \text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$	9,25	9,14	9,27	—	9,10
H	0,07	—	—	—	—
2 Bi	28,51	—	—	28,32	29,52
7 J	60,93	—	—	—	60,38
H_2O	1,23	—	—	—	1,25
	<hr/> 99,99				

In der vorläufigen Mittheilung¹⁾ habe ich bereits über ein von mir dargestelltes Bromadenin kurz berichtet. Da die mit diesem anzustellenden Versuche jedoch noch nicht zu einem befriedigenden Abschlusse gekommen sind, möchte ich die ausführliche Beschreibung derselben in einer besonderen Abhandlung der vorliegenden erst später folgen lassen.

Herrn Professor Dr. Kossel, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, bin ich für seine Anregung und bereitwillige Unterstützung zu grossem Danke verpflichtet.

¹⁾ A. a. O.