

# Ueber Adenin und Hypoxanthin.

Von

G. Bruhns und A. Kossel.

(Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.)

(Der Redaction zugegangen am 1. August 1891.)

## 1. Das Molekulargewicht des Adenins

von A. Kossel.

Auf Grund der Analysen des Adenins, seiner Salze und seiner Verbindungen mit Metalloxyden, mit Alkohol- und Säureradicalen habe ich die Formel  $C_5H_5N_5$  für diese Base aufgestellt. Es schien mir zur Vervollständigung meiner früheren Angaben wünschenswerth, diese Annahme durch eine der neueren Methoden zur Molekulargewichts-Bestimmung zu controlliren und insbesondere die Formel  $C_{10}H_{10}N_{10}$  oder ein anderes Multiplum auszuschliessen.

Die Untersuchungen wurden nach dem von Beckmann beschriebenen Verfahren<sup>1)</sup> der Siedemethode ausgeführt; als Lösungsmittel diente Eisessig. Die ersten Versuche hatten den Zweck, die von Beckmann bereits festgestellte molekulare Siedepunktserhöhung mit den von uns benutzten Reagentien und Apparaten zu prüfen.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd. 4, S. 532.

Es ergaben sich folgende Werthe für die beiden zur Untersuchung verwandten Sorten A und B:

Eisessig A.		Eisessig B.	
Angewandte Substanz:	Gefundene molekulare Erhöhung:	Angewandte Substanz:	Gefundene molekulare Erhöhung:
Benzoësäure . . . . .	25,5	Benzoësäure . . . . .	26,7
» . . . . .	26,3	» . . . . .	27,2
» . . . . .	25,9	» . . . . .	27,4
Anthracen . . . . .	26,7	Salicylsäure . . . . .	28,5
» . . . . .	26,9	» . . . . .	28,7
» . . . . .	26,3	» . . . . .	28,8
		» . . . . .	28,8
		Benzil . . . . .	29,2
		» . . . . .	28,7
		» . . . . .	28,0
		» . . . . .	27,6

Die gefundenen Werthe stimmen mit den von Beckmann gewonnenen Zahlen, sowie mit der berechneten molekularen Erhöhung 25,3 hinreichend überein.

Die Untersuchungen von Adenin ergaben bei Annahme einer molekularen Erhöhung von 25,3 folgende Resultate:

Eisessig A.			Eisessig B.		
I.			III.		
Menge d. Eisessigs	Substanzmenge:	Gefundene Erhöhung:	Menge d. Eisessigs	Substanzmenge:	Gefundene Erhöhung:
49,1 gr.			47,4 gr.		
Bar. 762,5.			Bar. 763,5.		
		Gefundenes Molekulargewicht:			Gefundenes Molekulargewicht:
1. 0,7415	0,324	118	4. 0,3380	0,168	107,4
			5. 0,7250	0,348	111,3
			6. 1,2305	0,580	113,3
II.			IV.		
Menge d. Eisessigs			Menge d. Eisessigs		
46,6 gr.			45,45 gr.		
Bar. 762,5.			Bar. 750.		
		Gefundenes Molekulargewicht:			Gefundenes Molekulargewicht:
2. 0,5660	0,269	114,3	7. 0,4485	0,209	119,4
3. 1,0065	0,480	113,8			

Das nach der Formel  $C_8H_8N_2$  berechnete Molekulargewicht ist 135. Die gefundenen Zahlen stehen diesem Werth hinreichend nahe, um ihn als den richtigen erscheinen zu lassen, und schliessen insbesondere die Annahme der Formel  $C_{10}H_{10}N_{10}$  aus.

Die Abweichung des gefundenen von dem berechneten Molekulargewicht ist wohl in ähnlicher Weise aufzufassen,

wie die von Beckmann bei der Untersuchung des Natriumacetats beobachtete Differenz.

## 2. Ueber die Einwirkung von Aethylchlorocarbonat auf Hypoxanthin

von A. Kossel.

Die Constitution der Harnsäure, des Xanthins und seiner natürlich vorkommenden Derivate (Theobromin, Theophyllin und Caffein) ist vornehmlich durch Oxydationsversuche erschlossen worden, welche den charakteristischen, in diesen Körpern enthaltenen «Alloxankern» enthüllten. Im Gegensatz dazu setzt das Hypoxanthin und das Adenin (welche keine Xanthinderivate sind und daher auch nicht mit dem Namen «Xanthinkörper» bezeichnet werden dürfen) den Oxydationsmitteln einen kräftigen Widerstand entgegen, so dass das Vorhandensein einer Alloxangruppe in den genannten Körpern noch zweifelhaft ist.

Zur Entscheidung dieser wichtigen Frage habe ich verschiedene Derivate des Hypoxanthins und Adenins dargestellt, da ich hoffte, durch Einführung saurer Gruppen in das Molekül leichter oxydirbare Verbindungen zu erhalten. Für diesen Zweck untersuchte ich auch die Einwirkung von Aethylchlorocarbonat auf Hypoxanthin.

4 gr. reines salzsaures Hypoxanthin wurden mit 3 gr. Natronhydrat und 5 gr. Aethylchlorocarbonat allmähig unter fortwährendem Umschütteln versetzt und nach 24 Stunden der abgeschiedene Niederschlag abfiltrirt. Derselbe wurde sodann aus heissem Wasser umkrystallisirt und in Form schiefwinkliger, langgestreckter Tafeln von ca. 7 mm. Länge und 1 mm. Breite erhalten. Dieselben lassen häufig einen Winkel von  $50^\circ$  erkennen, die Auslöschungsrichtung ist einem der Schenkel dieses Winkels parallel. Die Krystalle schmolzen unscharf zwischen  $185$  und  $190^\circ$ .

Die Substanz ist unlöslich oder schwer löslich in kaltem oder heissem Alkohol, in Aether und in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, in Natronlauge und in Salzsäure.

\*

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_5H_3N_4O - CO_2 - C_2H_5$ :	Gefunden:
C	46,15	46,24
H	3,84	4,20
N	26,90	26,84

Der analysirte Körper ist demnach als Urethan des Hypoxanthins zu betrachten.

Für die Oxydationsversuche erwies sich die Substanz nicht als brauchbar. Ich habe die Versuche in dieser Richtung aufgegeben, da ich fand, dass man sich dem Ziel auf anderem Wege nähern kann. Ich machte die Beobachtung, dass man beim Eindampfen von Adenin mit Bromwasser und Salpetersäure auf dem Wasserbade einen Rückstand erhält, welcher sich mit Alkalien roth färbt. Diese Reaction kann zur Erkennung des Adenins und Hypoxanthins unter Umständen Verwendung finden, da sie schon durch geringe Mengen der Basen hervorgerufen wird. Beim Eindampfen mit Salpetersäure allein zeigen die Basen diese Erscheinung nicht.

Da ich nach diesem Verhalten vermuthete, dass die Einführung des Broms in das Adeninmolekül dieses für die Einwirkung der Oxydationsmittel zugänglich macht, so habe ich Herrn Dr. G. Bruhns aufgefordert, die Bromderivate des Adenins darzustellen und zu untersuchen. Die Resultate dieser Untersuchung sind in der folgenden Mittheilung enthalten. Die Versuche werden in der von mir angedeuteten Richtung von Herrn Dr. M. Krüger im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Herrn Dr. M. Krüger, dessen werthvolle Hülfe ich bei den mitgetheilten Untersuchungen genoss, statue ich meinen besten Dank ab.

### 3. Ueber ein Bromirungsproduct des Adenins von Gustav Bruhns.

Da ich durch Veränderung meiner Verhältnisse gehindert bin, meine Untersuchungen über das Adenin und Hypoxanthin, welche ich in dieser Zeitschrift, Bd. XIV, S. 533, veröffent-

lichte, fortzusetzen, so theile ich im Folgenden die mit dem dort erwähnten Bromadenin angestellten Versuche mit.

Uebergiesst man scharf getrocknetes Adenin mit trockenem Brom, so bildet sich nach kurzer Zeit unter Erwärmung des Gemisches, die sich bei grösseren Mengen bis zum Sieden des überschüssigen Broms steigern kann, ein schwerer dunkelrother Körper.

- I. 5 gr. Adenin lieferten 22,9 gr. dieses Körpers (nachdem derselbe durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade vom mechanisch anhaftenden Brom befreit worden war).
- II. 4,1 gr. Adenin lieferten 18,8 gr., durch 24stündiges Liegen an der Luft vom überschüssigen Brom befreit.
- III. 6,042 gr. Adenin gaben 27,86 gr.

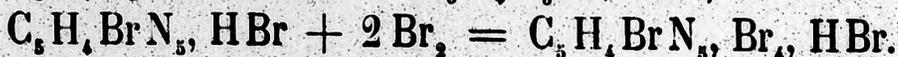
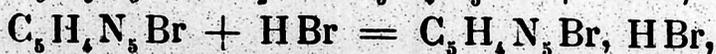
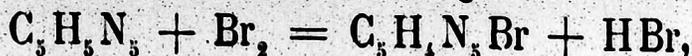
Da bei der Reaction kein Bromwasserstoff entweicht, so muss das Product hinsichtlich seiner empirischen Zusammensetzung als Adenin + Brom betrachtet werden können. Hiernach habe ich die Anzahl der aufgenommenen Bromatome zu 6 für jede Molekel Adenin berechnet. Für den Körper  $C_5H_5N_5Br_6$  ergeben sich die Ausbeuten aus den angewandten Mengen Adenin zu I. 22,8 gr., II. 18,7 gr. und III. 27,5 gr. Das im Vergleich zu der durch jedes neu hinzutretende Bromatom verursachten Gewichtsvermehrung nur unbedeutende Plus der thatsächlichen Ausbeuten rührt davon her, dass der Körper einen kleinen Rest von Brom ziemlich lange mechanisch zurückhält.

Bei sehr langem Liegen an der Luft, schneller beim Erhitzen auf 100 bis 120°, wird der rothe Körper hellgelb und verliert stark an Gewicht. Es entweicht dabei Brom, anfangs in der Hitze sichtbar, später nur durch den Geruch bemerkbar. Der gelblich gefärbte Rückstand ist ein Gemisch des Körpers  $C_5H_5N_5Br$ , also eines Bromadenins, mit dessen bromwasserstoffsauem Salz  $C_5H_4BrN_5, HBr$ . Hiermit stimmt die Ausbeute überein; denn die im Versuch I erhaltenen 22,9 gr. des Reactionsproductes lieferten nach 15stündigem Erwärmen auf 90 bis 120° bis zur eintretenden Gewichtsconstanz 10,7 gr. Rückstand, während aus 5 gr. Adenin 7,93 gr.  $C_5H_5N_5Br$  oder 10,92 gr. reines  $C_5H_5N_5Br, HBr$  erhalten werden sollten.

Schneller lässt sich das Bromadenin durch die Einwirkung von Natriumbisulfit aus dem rothen Körper erhalten<sup>1)</sup>. Trägt man diesen in eine gesättigte Lösung des Salzes ein, so wird er sofort entfärbt und löst sich dann vollständig auf. Aus der Flüssigkeit lässt sich das Bromadenin durch Versetzen mit Ammoniak bis zur neutralen Reaction gegen Lackmus fast quantitativ in Gestalt eines weissen, undeutlich krystallinischen Niederschlages ausfällen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak ist der Körper völlig rein.

In dieser Art wurden die obigen Versuche II und III zu Ende geführt und lieferten 6,2 und 9,4 gr. rein weisses Bromadenin, während sich 6,5 und 9,58 gr. berechnen.

Aus der Zerlegung ergibt sich für die chemische Natur des rothen Körpers mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass derselbe ein bromwasserstoffsäures Bromadenintetrambromid ist und die Reaction in folgenden drei Phasen verläuft:



In einer vorläufigen Mittheilung<sup>2)</sup> habe ich ihn kurz als «Adeninbromid» bezeichnet, dieser Name wäre dann natürlich durch den etwas unbequemereren, aber genaueren zu ersetzen.

Endlich würde die Fähigkeit des Adenins, vier Atome Brom zu addiren, auf das Vorhandensein zweier doppelten Bindungen in seiner Molekel hindeuten.

Das Bromadenin stellt, aus Wasser umkrystallisirt, mikroskopische Nadeln und sehr dünne Blättchen vor und nimmt beim Trocknen an der Luft häufig lebhaften Seidenglanz an. Aus verdünntem Ammoniak krystallisirt es in grösseren, sternförmig gruppirten Nadeln.

<sup>1)</sup> Später habe ich die Umwandlung noch vortheilhafter durch Ammoniak ausgeführt, in welchem sich der Körper unter heftigem Zischen farblos auflöst.

<sup>2)</sup> Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. 23, S. 229.

Je nachdem die Krystallisation bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur vor sich geht, ist das resultirende Product mehr oder weniger krystallwasserhaltig. Der höchste beobachtete Gewichtsverlust bei der Erhitzung auf  $120^{\circ}$  betrug  $12,98\%$ , während sich für die Formel  $C_5H_4BrN_5 + 2H_2O$   $14,4\%$  Wasser berechnen. Beginnt die Krystallisation schon oberhalb  $60^{\circ}$ , so ist der Körper nahezu wasserfrei und von feinpulverig krystallinischer Structur.

Bei  $120^{\circ}$  getrocknet, besitzt das Bromadenin die Zusammensetzung  $C_5H_4BrN_5$ .

- I. 0,2183 gr. gaben nach der Carius'schen Methode 0,1919 gr. AgBr.
- II. 0,2032 gr. von einer anderen Darstellung lieferten beim Schmelzen mit Soda und Salpeter und Ausfällung mit  $AgNO_3$  0,1776 gr. AgBr.
- III. 0,1207 gr. von einer dritten Darstellung gaben beim Kochen mit  $AgNO_3$  und  $HNO_3$  0,1055 gr. AgBr.
- IV. 0,1271 gr. lieferten 35,9 cbcm. N bei  $15^{\circ}$  und 756 mm. ( $20^{\circ}$ ).
- V. 0,2591 gr. gaben 0,2655 gr.  $CO_2$  und 0,0487 gr.  $H_2O$ .

	Berechnet f. d. Formel $C_5H_4BrN_5$ :	Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	28,04	—	—	—	—	27,93
H	1,87	—	—	—	—	2,09
Br	37,38	37,39	37,20	37,20	—	—
N	32,72	—	—	—	32,9	—

Das Bromadenin ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich (500 cbcm. bei mittlerer Temperatur gesättigt hinterliessen 0,0503 gr., demnach rund 1 : 10000), in siedendem nur etwa doppelt so stark, sehr leicht aber in Ammoniak und in fixen Alkalien. Verdünnte Mineralsäuren lösen es ziemlich leicht, besonders beim Erwärmen, und es bilden sich dabei Salze, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, bei Gegenwart überschüssiger Säure aber etwas leichter. Ich analysirte dieselben in der Weise, dass ich sie zunächst in möglichst wenig Ammoniak vollständig löste, dann den Ueberschuss desselben durch Verdunstung an der Luft oder über Schwefelsäure vollständig entfernte (bis zur neutralen Reaction gegen Lackmus) und das hierbei krystallisirt ausgeschiedene Bromadenin bei  $120^{\circ}$  trocknete. Im Filtrat (welches nur noch Spuren der

Base enthielt) konnte die Säure auf dem gewöhnlichen Wege bestimmt werden.

Das schwefelsaure Bromadenin entspricht der Formel  $(C_5H_4BrN_5)_2, H_2SO_4 + 6H_2O$ .

- I. 0,7191 gr. (lufttrocken) verloren bei  $120^\circ$  0,1224 gr. Wasser.  
 II. 0,3094 gr. des hierbei erhaltenen Präparates gaben 0,2509 gr. Bromadenin und 0,1361 gr.  $BaSO_4$ .

	Berechnet f. d. Formel $(C_5H_4BrN_5)_2, H_2SO_4$ :	Gefunden:
2 $C_5H_4BrN_5$	81,37	81,06
$H_2SO_4$	18,63	18,49
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,55

Salzsaures Bromadenin:  $C_5H_4BrN_5, HCl$  (bei  $120^\circ$ ).  
 0,2394 gr. gaben 0,2039 gr. Bromadenin und 0,1394 gr.  $AgCl$ .

	Berechnet f. d. Formel $C_5H_4BrN_5, HCl$ :	Gefunden:
$C_5H_4BrN_5$	85,43	85,18
$HCl$	14,57	14,81
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,99

Salpetersaures Bromadenin:  $C_5H_4BrN_5, HNO_3$   
 (bei  $110^\circ$ ).

0,4246 gr. gaben 0,3249 gr. Bromadenin.

	Berechnet f. d. Formel $C_5H_4BrN_5, HNO_3$ :	Gefunden:
$C_5H_4BrN_5$	77,25	76,50

Das pikrinsaure Bromadenin ist dem pikrinsauren Adenin in seinen Eigenschaften ausserordentlich ähnlich und fällt unter denselben Bedingungen als Niederschlag aus. Es entspricht der Formel  $C_5H_4BrN_5, C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$ , zeigt fast dieselbe Löslichkeit in kaltem Wasser (250 cbcm. bei  $15-20^\circ$  gesättigt enthielten 0,0776 gr., also 1 : 3220) und ebenfalls die Eigenschaft, durch Natriumpikratlösung fast vollständig ausgefällt zu werden. Unter dem Mikroskop lässt es sich jedoch leicht vom pikrinsauren Adenin unterscheiden, da es keine deutlichen Krystalle, sondern ganz charakteristische Büschel von fadenförmig dünnen Nadeln bildet, die selbst bei stärkerer Vergrößerung keine messbare Breitendimension besitzen. Wegen dieser feinen Zertheilung ist das Salz noch

voluminöser, als das Adeninpicrat, und nimmt beim Absaugen der Mutterlauge leicht eine kittartige Beschaffenheit an.

- I. 0,2614 gr. (lufttrocken) verloren bei  $110^{\circ}$  0,0103 gr. Wasser = 3,94%  
 Berechnet für 1 Mol. Krystallwasser: 3,91%  
 II. 0,1520 gr. (bei  $110^{\circ}$  getrocknet) gaben 0,0645 gr. AgBr.  
 III. 0,2520 gr. gaben 0,2744 gr.  $\text{CO}_2$  und 0,0385 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 IV. 0,1505 gr. gaben 33,8 chem. N bei 762,5 mm. und  $23^{\circ}$ .

	Berechnet f. d. Formel	Gefunden:		
		II.	III.	IV.
	$\text{C}_5\text{H}_4\text{BrN}_5, \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ :			
C	29,80	—	29,69	—
H	1,58	—	1,70	—
N	25,28	—	—	25,43
Br	18,06	18,06	—	—

Die Metallderivate des Bromadenins erwiesen sich, soweit ich sie bis jetzt untersucht habe, durchaus denen des Adenins analog. Mit ammoniakalischer Silberlösung erhält man Producte, deren Silbergehalt sie als Gemische der Verbindungen  $\text{C}_5\text{H}_3\text{AgBrN}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Ag}_2\text{BrN}_5, \text{H}_2\text{O}$  charakterisirt. Neutrale oder salpetersaure Silbernitratlösung erzeugt in der Kälte einen gelatinösen Niederschlag, der ebenso wenig, wie das Adeninsilbernitrat, von constanter Zusammensetzung ist, da sein Silbergehalt 3 bis 6% höher liegt, als der für die Formel  $\text{C}_5\text{H}_4\text{BrN}_5, \text{AgNO}_3$  berechnete. Durch vorsichtiges Erwärmen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 lässt er sich in Nadeln krystallisirt erhalten, die ganz der bromfreien Verbindung ähnlich sind; längere Zeit mit Salpetersäure gekocht, zersetzt er sich jedoch unter Abscheidung von Bromsilber.

Ferner liefert das Bromadenin in ganz analoger Weise wie das Adenin Niederschläge mit Quecksilberchlorid, Cadmiumchlorid, Kaliumwismuthjodid u. s. w., deren Zusammensetzung ich aber noch nicht ermittelt habe. —

Die Zurückführung der Bromadenins in Adenin gelingt sehr leicht und glatt durch Behandlung mit Natriumamalgam in der Kälte, oder durch mehrstündiges Kochen mit Zinkstaub. Ein Auftreten von Azulmsäure<sup>1)</sup> habe ich hierbei

<sup>1)</sup> Vergl. die Behandlung von Adenin mit sauren Reductionsmischungen: Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 12, S. 241.

nicht beobachten können, im Gegentheil ist die Regeneration des Adenins eine völlig quantitative.

0,1050 gr. Bromadenin, mit 5 gr. Natriumamalgam und 10 ccm. Wasser bis zum Aufhören der Gasentwicklung stehen gelassen, lieferten 0,1700 gr. pikrinsaures Adenin<sup>1)</sup> und 0,0925 gr. AgBr.

	Berechnet f. d. Formel	Gefunden:
	$C_5H_4BrN_5$ :	
$C_5H_5N_5$	63,09	62,95
Br	37,38	37,48

Durch Eisenpulver wird das Bromadenin nicht angegriffen. —

Ich habe nun, in der Absicht, auf demselben Wege vorzugehen, den E. Fischer beim Caffein mit so grossen Erfolge einschlug<sup>2)</sup>, auf das Bromadenin alkoholisches oder wässriges Kali, sowie alkoholisches Ammoniak einwirken lassen, sah mich aber völlig getäuscht in der Erwartung, etwa ein Oxyadenin (oder Aethoxyadenin) resp. Amidoadenin zu erhalten. Das Bromadenin blieb bei dieser Behandlung unverändert; Gewicht und Bromgehalt des wiedergewonnenen Productes waren die gleichen wie beim angewandten Material, und ich habe daher die Bemühungen, in dieser Richtung weiter zu arbeiten, aufgegeben, besonders da sich durch eine andere Reaction des Bromadenins eine günstigere Perspective eröffnete.

Unterwirft man den Körper nämlich der sog. Xanthinprobe, indem man ihn mit starker Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und den erkalteten gelb bis röthlich gefärbten Rückstand mit Alkalien befeuchtet, so stellt sich sofort mit Natronlauge eine blauviolette, mit Ammoniak eine purpurrothe, mit Barytwasser eine rein violette Färbung ein. Diese Anzeichen einer vorgegangenen Spaltung

<sup>1)</sup> Die sorgfältige mikroskopische Prüfung dieses Niederschlages ergab völlige Reinheit desselben; selbst Spuren von pikrinsaurem Bromadenin würden (wie mich die Erfahrung gelehrt hat) leicht darin zu erkennen gewesen sein.

<sup>2)</sup> Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. 14, S. 637, 1905; Bd. 15, S. 29, 453; Annalen der Chemie, Bd. 215, S. 253.

der Molekel des Adenins treten bekanntlich bei gleicher Behandlung reinen Adenins nicht auf<sup>1)</sup>, und das Bromadenin ist daher als die erste Etappe auf dem Wege zur Ermittlung der Constitution dieses merkwürdigen Körpers zu betrachten.

Da jedoch die weitere Untersuchung, welche sich natürlich auf die Darstellung der Spaltungsproducte in Substanz zu concentriren hätte, voraussichtlich einen relativ grossen Aufwand von Material erfordern wird<sup>2)</sup>, und ausserdem zum Unglück fast der ganze Rest meines Vorrathes an Adenin durch Behandlung mit nicht völlig reinem Brom (Spur Chlor?) in ein Product übergeführt worden ist, das bei der Analyse einen um 2% zu hohen Stickstoff- und einen um 4% zu niedrigen Bromgehalt zeigt und bisher auf keine Weise zu reinigen war — so bin ich zu meinem Bedauern gezwungen, an der Schwelle des interessantesten Theiles der Untersuchungen über das Adenin stehen zu bleiben.

In der Meinung, dass die Verunreinigung des letzt-erwähnten Präparates vielleicht von Chloradenin herrühren könnte (womit jedoch nicht alle an demselben gemachten Erfahrungen übereinstimmen), habe ich versucht, ein solches chlorirtes Product auf analogem Wege herzustellen, wie E. Fischer und L. Reese<sup>3)</sup> es mit Leichtigkeit aus dem Caffein erhielten. Doch stiess ich auch hier auf unerwartete und mit dem wenigen übrig gebliebenen Material nicht zu überwindende Schwierigkeiten. In der Kälte und selbst bei 100° wirkt übergeleitetes Chlor auf trockenes Adenin nicht ein, und ebenso wenig, wenn man es lange Zeit in eine Suspension von Adenin in siedendem Chloroform einleitet.

Endlich liess ich Phosphorpentachlorid mehrere Stunden bei 160—170° auf Adenin im zugeschmolzenen Rohre einwirken. Es trat nun eine Reaction unter theilweiser Verflüssigung des Rohrinhalts (Bildung von  $\text{PCl}_3$ ?), Bräunung

<sup>1)</sup> Kossel, diese Zeitschrift, Bd. X, S. 255.

<sup>2)</sup> Bekanntlich ist auch die Darstellung von Alloxan und Parabansäure aus Harnsäure oder Xanthin mit schlechter Ausbeute verknüpft.

<sup>3)</sup> Annalen der Chemie, Bd. 215, S. 253; Bd. 221, S. 336.

des Adenins und Entwicklung von Chlorwasserstoff ein, beim Auflösen des Gemisches in Wasser stellte sich jedoch heraus, dass ein hellbrauner Körper ausfiel, der sich in verdünnten Säuren nicht löste. Diese Eigenschaft kann man, nach der Analogie schliessend, unmöglich dem Chloradenin zutrauen. An der weiteren Behandlung dieses Productes hinderte mich leider ebenfalls der Mangel an Material.

Das Hypoxanthin und die Harnsäure lassen sich durch trockenes Brom selbst im zugeschmolzenen Rohre bei 100° nicht bromiren oder zersetzen.

Azulmsäure dagegen (durch freiwillige Zersetzung von Blausäure erhalten) reagirt mit trockenem Brom bei gewöhnlicher Temperatur fast ebenso lebhaft wie Adenin. Es entsteht dabei ein schweres braunschwarzes Pulver, dessen Gewicht bei langem Liegen an der Luft beträchtlich abnimmt. Vielleicht ist also der Process ein analoger wie beim Adenin, da die Azulmsäure mit dem letzteren in gewissem Zusammenhange zu stehen scheint (siehe über Entstehung aus Adenin durch Reduction mit Zink und Salzsäure: Kossel, diese Zeitschrift, Bd. XII, S. 248).

### Anhang.

**Adenindichromat.** Wird Adeninlösung mit Chromsäurelösung im Ueberschusse versetzt, so scheiden sich nach einigen Stunden wohlausgebildete gelbrothe Krystalle aus, welche der Formel  $(C_5H_5N_5)_2H_2Cr_2O_7$  entsprechen.

I. 0,3100 gr. gaben 0,4145 gr.  $PbCrO_4$  und 0,4574 gr. pikr. Ad. = 0,1697 + 0,0020 = 0,1717 gr. Adenin.

II. 0,2012 gr. anderer Darstellung gaben 0,2712 gr.  $PbCrO_4$  und 0,2957 gr. pikr. Ad. = 0,1097 + 0,0020 = 0,1117 gr. Adenin.

Berechnet f. d. Formel		Gefunden:	
$(C_5H_5N_5)_2H_2Cr_2O_7$ :		I.	II.
2 $C_5H_5N_5$	55,28	55,40	55,52
2 Cr	21,38	21,57	21,87

Auch mit Ferridcyankaliumlösung scheidet Adenin braungrüne Nadeln ab, deren Zusammensetzung jedoch nicht ermittelt worden ist.