

## Zur Kenntniss des Adenins.

Von

**Dr. Martin Krüger.**

---

(Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.)  
(Der Redaction zugegangen am 13. October 1891.)

---

Durch Herrn Professor K o s s e l bin ich veranlasst worden, die von ihm schon vor längerer Zeit angefangenen Versuche zur Ermittlung der Constitution des Adenins und Hypoxanthins, welche damals wegen Mangel an Material und Uebernahme anderer Arbeiten abgebrochen werden mussten, fortzusetzen. Die von Professor K o s s e l an sehr kleinen Mengen von Adenin ausgeführten Experimente hatten zunächst den Zweck, das Verhalten der Base gegen spaltende, oxydirende und reducirende Mittel kennen zu lernen, um auf diese Weise einen bequemen Weg zur Lösung der gestellten Frage zu finden. Die erhaltenen Resultate, welche die Grundlage für die weitere Untersuchung bilden sollen, sind zum Theil schon früher<sup>1)</sup> mitgetheilt, und ich werde den mir gütigst zur Verfügung gestellten Rest an den geeigneten Stellen zur Kenntniss bringen. Herrn Professor K o s s e l bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und vor Allem für die Ueberlassung dieses interessanten Themas zu grossem Danke verpflichtet.

Die Kenntniss der Basen der Harnsäuregruppe, Guanin, Xanthin, Adenin und Hypoxanthin, beansprucht in neuerer Zeit vom physiologischen Standpunct ein erhöhtes Interesse, seitdem A. K o s s e l die grosse Bedeutung gezeigt hat, welche

---

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 12, S. 248.

dieselben für die physiologischen Functionen der Zellkerne haben müssen. Die genannten, von Kossel als Nucleinbasen bezeichneten, Substanzen sind von ihm zuerst als Zerfallproducte der Nucleine erkannt worden, und in der letzten Zeit ist ihm der Nachweis gelungen, dass dasjenige Zerfallsproduct der Nucleine, welches man als Nucleinsäure bezeichnet, als Mutter-substanz der erwähnten Basen anzusehen ist<sup>1)</sup>. Die Untersuchungen über die Mengenverhältnisse und die Verbreitung der Nucleinbasen haben den Zusammenhang mit dem Zellkern durchaus bestätigt. Xanthin und Guanin sind nun besonders durch die Untersuchungen von E. Fischer als nahe Verwandte der Harnsäure erkannt worden; mithin müssen die Untersuchungen von Kossel als eine Grundlage für die weitere Forschung über die Bildung der Harnsäure im thierischen Organismus angesehen werden. Der vermuthete genetische Zusammenhang zwischen Harnsäure und Nucleinbasen würde eine wesentliche Stütze erhalten, falls es gelingen sollte, auch Adenin und Hypoxanthin als Angehörige der Harnsäuregruppe zu erkennen.

Da für die Untersuchung des Adenins und Hypoxanthins voraussichtlich grosse Mengen der Körper nöthig sein werden, so musste von vornherein von einer Darstellung des Hypoxanthins, für welches ein geeignetes Ausgangsmaterial fehlt, Abstand genommen werden, und es blieb nur übrig, Adenin in grösseren Mengen darzustellen, welches ja nach Kossel in der Theelauge in ziemlich bedeutender Menge vorhanden ist, etwa 3—6 gr. in einem Liter. Das Theeextract wurde von Herrn Dr. Fr. Witte in grossen Mengen zur Verfügung gestellt.

Zur Isolirung des Adenins aus dem Theeextract habe ich die frühere Methode<sup>2)</sup> modificirt und ein Verfahren eingeschlagen, nach welchem das Trocknen des Silberniederschlags auf porösen Thonplatten und das Umkrystallisiren desselben aus heisser Salpetersäure vermieden wird. Je 1 Liter

<sup>1)</sup> E. du Bois-Reymond's Arch. f. Physiologie. Physiol. Abth., 1891. S. 1881.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 10, S. 251 u. 262.

des Extractes wird zunächst, wie früher, mit Wasser auf das 5fache Volumen verdünnt und zur Ausfällung der Huminstoffen mit  $\frac{1}{2}$  Liter Schwefelsäure (1 Theil conc.  $H_2SO_4$  und 5 Theile  $H_2O$ ) versetzt. Der innerhalb mehrerer Stunden sich gut absetzende Niederschlag wird von der Hauptmenge der überstehenden Flüssigkeit durch Abgiessen, von dem Reste durch Filtriren befreit. Aus dem mit Ammoniak stark alkalisch gemachten Filtrate werden die Basen durch ammoniakalische Silberlösung ausgefällt. Der ausserordentlich voluminöse Niederschlag wird nach 24 Stunden durch Faltenfilter aus starkem Papier filtrirt (Colirtücher empfehlen sich nicht), zunächst mit kaltem, dann mit heissem Wasser gewaschen, bis die Filtrate nur noch gelb gefärbt sind. Man lässt die Niederschläge noch längere Zeit, etwa 1—2 Tage, auf den Filtern, um sie dann besser und vollständiger abnehmen zu können. Die so erhaltenen, noch stark feuchten Silberverbindungen werden jetzt mit Salzsäure<sup>1)</sup> zersetzt. Man erwärmt zu dem Zwecke in grossen, etwa 2 Liter fassenden Bechergläsern 100 ccm. Wasser mit der zur Zersetzung nöthigen Menge an Salzsäure und trägt in kurzen Zwischenräumen unter Umrühren die Silberverbindungen ein. Nach wenigen Minuten Erwärmens in heissem Wasserbade ist die Umsetzung beendet, und die salzsaure Lösung der Basen lässt sich sehr gut vom  $AgCl$ -Niederschlag abgiessen. Zur Wiedergewinnung des Silbers für weitere Fällungen reducirt man das Chlorsilber am besten durch Zink und Salzsäure. Die stark gefärbte Lösung der Basen wird nach Neutralisation mit Natronlauge durch Thierkohle, so weit es geht, entfärbt und eingedampft. Der in der Kälte sich ausscheidende Krystallbrei wird mit Hilfe einer Saugvorrichtung abfiltrirt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Auf diese Weise wurden aus 50 Litern Theeextract 361 gr. Rohproduct erhalten. Die mit Ammoniak schwach alkalisch gemachten Mutterlaugen setzten nach einiger Zeit 59 gr. an freier Base ab und lieferten nach derselben Methode, wie das ursprüngliche Extract behandelt, noch weitere 78 gr. salzsaure Salze, so dass im Ganzen 498 gr. Rohproduct erhalten wurden.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift. Bd. 14, S. 533.

welches im Wesentlichen aus Adeninchlorhydrat bestand, unreinigt durch Huminsubstanzen und Kochsalz. Ferner müssen in dem Präparat die salzsauren Salze der übrigen im Thee-extract vorhandenen und durch Silbernitrat fällbaren Basen vorhanden sein.

Zur weiteren Verarbeitung des Rohproductes empfiehlt es sich, je 100 gr. in einem Liter verd. Salzsäure (900 Theile Wasser und 100 Theile 10procentige Salzsäure) zu lösen. Aus der durch Thierkohle entfärbten Lösung scheidet sich beim Erkalten fast reines salzsaures Adenin ab; die durch Eindampfen der Filtrate gewonnenen 2. und 3. Krystallisationen enthalten gleichfalls bis zu 96% Adeninchlorhydrat. Die Adeninbestimmungen wurden nach der von A. Kossel angegebenen, von G. Bruhn's<sup>1)</sup> durch quantitative Analysen erprobten Methode mit Hilfe von Natriumpikrat ausgeführt. Das salzsaure Adenin wurde dann weiter in heissem Wasser gelöst, und die heisse Lösung mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Das freie Adenin scheidet sich zum grössten Theil sofort als rein weisses krystallinisches Pulver aus, welches sich gut zu Boden setzt. Nach 24 Stunden wurden die Krystalle abfiltrirt und nochmals mit heissem ammoniakalischen Wasser behandelt. Aus den 500 gr. Roh-product wurden so 250 gr. vollkommen reines wasserfreies Adenin erhalten.

Die weiteren Krystallisationen der salzsauren Lösung des Rohproductes, welche sich unter dem Mikroskope als Gemenge verschiedener Salze erwiesen, wurden in Wasser gelöst, und aus dieser Lösung das Adenin mittels Natriumpikrat in der Wärme ausgefällt. Zur Isolirung des Adenins aus grossen Mengen seines Pikrates empfiehlt sich weder die Extraction der Pikrinsäure durch Aether, noch Fällung des Adenins aus ammoniakalischer Lösung des Pikrates mittels Silbernitrat. Am einfachsten gelangt man zum Ziele, wenn man das Pikrat in heissem verd. Ammoniak löst und nach dem Erkalten durch ammoniakalische Kupfersulfatlösung die Hauptmenge der

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 14, S. 533.

Pikrinsäure ausfällt. Das Filtrat wird zur Vertreibung des Ammoniaks zur Trockne verdunstet, und der Rückstand in verd. Schwefelsäure gelöst. Nach Entfernung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff concentrirt man das Filtrat, entfernt, wenn nöthig, die letzten Mengen der Pikrinsäure mit Aether und reinigt das schwefelsaure Adenin durch Umkrystallisiren. Aus diesem wird in der beim salzsauren Salze angegebenen Weise die freie Base gewonnen; die Menge derselben betrug noch 30 gr., so dass im Ganzen aus 50 Litern Theeextract 280 gr. reines Adenin erhalten wurden. Die Mengen an Hypoxanthin und Theophyllin sollen später bestimmt werden.

Die quantitativen Bestimmungen des Adenins mit Hilfe von Natriumpikrat, sowie die Elementaranalysen des erhaltenen Präparates erwiesen die vollkommene Reinheit desselben. Die N-Bestimmungen wurden nach der Kjeldahl-Wilfarth'schen Methode ausgeführt, welche bei so stickstoffreichen Körpern, wie Adenin, die volumetrische Methode an Genauigkeit übertrifft. Die N-Bestimmungen ergaben:

Für 0,2112 gr. Adenin wurden verbraucht	78,02	chem. $\frac{1}{10}$ -N.-Oxalsäure.
» 0,2121 » » » » »	78,22	» » »
» 0,2109 » » » » »	77,89	» » »

	Gefunden:			Berechnet für $C_5H_5N_3$
N =	51,72%	51,63%	61,63%	51,85%

### Eigenschaften des Adenins.

Ausser den von Kossel<sup>1)</sup> gefundenen, 3 Molecüle Wasser enthaltenden, Krystallen habe ich das Adenin auch wasserfrei in den unten beschriebenen Formen erhalten.

Das Adenin fällt beim Uebersättigen concentrirter Lösungen seines salzsauren Salzes mit Ammoniak wasserfrei in mikroskopisch kleinen wetzsteinartigen Krystallen aus. Das oben erhaltene Präparat zeigte durchgehends diese Beschaffenheit. Aus heissem Wasser umkrystallisirt erscheint es in etwas grösseren, regelmässig ausgebildeten vierseitigen Pyramiden, welche einzeln liegen oder zu stechapfelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Die Krystalle zeigen häufig Zwillinge-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 10, S. 252.

bildung nach der Basis, seltener sind sie durchwachsen. Die an der Oberfläche sich ausscheidenden Krystalle sind gewöhnlich nur einseitig ausgebildet; sie erscheinen an der Basis durchbrochen und häufig reihenweise, mit der Spitze nach einer Seite liegend, angeordnet. Das Adenin löst sich, wie bekannt, sehr leicht in Alkalien, in Ammoniak schwieriger wie Hypoxanthin. Aus diesen Lösungen fällt es beim Neutralisiren mit Essigsäure oder beim Einleiten von Kohlensäure wieder aus. Im letzteren Falle erhält man die schönsten und grössten Krystalle des wasserfreien Adenins.

Von weiteren Reactionen des Adenins, welche zur Ergänzung der früher mitgetheilten dienen, seien die folgenden erwähnt:

Wässrige 0,5procentige Lösungen von Adenin geben mit Ferro- und Ferricyankalium auch nach längerer Zeit keinen Niederschlag; nach Zusatz von Essigsäure scheidet sich dagegen innerhalb kurzer Zeit im ersteren Falle ein in dünnen Blättchen krystallisirender Niederschlag aus, im letzteren Falle erscheinen hellbraune zu Drusen vereinigte, zweiflächig zugeschärfte Krystalle.

Eisenchlorid färbt wässrige Adeninlösungen der angegebenen Concentration intensiv roth; beim Erwärmen zeigt die Flüssigkeit keine Veränderung.

Kupfersulfat erzeugt einen amorphen Niederschlag von graublauer Farbe; derselbe löst sich leicht in verd. Säuren und in Ammoniak; seine hellblaue Lösung in fixen Alkalien scheidet beim Erwärmen allmählig Kupferoxyd aus. Zur Analyse wurde eine Kupferverbindung verwendet, welche aus 2 gr. in heissem Wasser gelösten Adenins durch Versetzen mit Kupfersulfat im Ueberschuss erhalten war; der entstandene Niederschlag wurde nach dem Abfiltriren mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen. Die Analyse ergab:

0,382 gr. bei 110° getrocknete Substanz gaben 0,1115 Cu<sub>2</sub>S. und 0,1642 gr. BaSO<sub>4</sub>.

0,4059 gr. über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vacuum getrocknete Substanz nahmen bei 110° ab um 0,0107 gr. und gaben 0,5548 gr. Adenin-Pikrat.

Gefunden: 2,63% H<sub>2</sub>O.

52,72% Adenin, 23,31% Cu, 14,76% SO<sub>3</sub> (für wasserfreie Substanz).

Die Verbindung enthält auf 2 Atome Cu 1 Molecül  $\text{SO}_3$ . Nach den Ergebnissen der Analyse lässt sich für dieselbe keine bestimmte Formel berechnen; jedenfalls ist es ein Gemenge von Adenin-Kupfer mit Adenin-Kupfersulfat.

#### Adeninbichromat.

Adenin mit wässriger Chromsäurelösung gekocht geht leicht in Lösung, wird aber selbst nach langem Erwärmen nicht verändert. Dagegen scheidet sich in der Kälte ein in 6flächigen Tafeln krystallisirendes Salz, dessen Zusammensetzung der von Bruhns<sup>1)</sup> angegebenen Formel entspricht. Die Analyse ergab:

0,4376 gr. gaben mit conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verascht und geglüht 0,1365  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   
0,3018 gr. gaben 0,2721 gr.  $\text{CO}_2$  und 0,0809 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden:	Berechnet für $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :
21,39% Cr.	21,44% Cr.
24,58% C.	24,55% C.
2,98% H.	2,46% H.

Die gelbrothen Krystalle des Adeninbichromats lösen sich leicht in heissem Wasser, schwieriger in kaltem. Bis 150° erwärmt bleiben sie unverändert; auf dem Platinblech erwärmt verglimmen sie unter Funkensprühen.

#### Chloressigsäures Adenin.

Aus einer heissen wässrigen Lösung von Adenin und überschüssiger Chloressigsäure scheidet sich beim Erkalten das chloressigsäure Adenin in rechteckigen Blättchen und in vierseitigen, zu sternförmigen Aggregaten vereinigten Prismen ab. Das Salz ist in Wasser und in heissem wässrigen Alkohol leicht, schwer in kaltem Alkohol löslich. Dieselbe Verbindung entsteht beim Zusammenschmelzen von Adenin und Chloressigsäure auf dem Wasserbade; es findet hierbei keine Abspaltung von Salzsäure statt.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 16, S. 12.

Die Analyse ergab:

0,3137 gr. Substanz gaben	0,3447 gr. Adenin-Pikrat.
0,2269 »	0,2516 »
0,2471 »	0,2779 »
0,2778 »	0,3060 »
0,3593 »	0,3209 » AgCl.
0,2335 »	0,2080 »

Gefunden:				Berechnet für
41,53,	42,43,	42,44,	42,11 % Adenin.	$C_5H_5N_5 \cdot (ClCH_2 \cdot COOH)_2$
22,09,	22,03 % Cl.			41,67 % Adenin.
				21,91 % Cl.

Die Verbindung schmilzt bei 162—163° unter reichlicher Abspaltung von Salzsäure zu einer gelbrothen Flüssigkeit, welche sich allmählig intensiv roth färbt.

### Spaltung des Adenins durch Salzsäure.

Die früher von A. Kossel ausgeführten Versuche hatten ergeben, dass Adenin bei mehrtägigem Erwärmen mit verd. Salzsäure auf etwa 135° vollständig gespalten wird. Beim Uebersättigen des Reaktionsgemisches mit Alkalien entwichen Ströme von Ammoniak und es war mit Hilfe der Isonitrilreaction nachgewiesen, dass Methylamin im alkalischen Destillate nicht vorhanden war.

Es schien von Wichtigkeit, die weiteren Spaltungsproducte bei dieser Einwirkung kennen zu lernen und dieselben womöglich quantitativ zu bestimmen. Denn ebenso wie die von Schmidt und Pressler<sup>1)</sup> angeführten Zersetzungen des Caffeins, Theobromins und Xanthins durch Salzsäure einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Fischer'schen Formeln erbracht haben, konnte andererseits die Kenntniss der Spaltungsproducte des Adenins — falls dieselben ähnlicher Art sind, wie bei den genannten Basen — wenn auch nicht zur Aufstellung einer bestimmten Adeninformel führen, so doch wenigstens eine grosse Reihe der möglichen Adeninformeln ausschliessen.

Um eine schnellere Zersetzung des Adenins zu erzielen, wurde dasselbe mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 auf 180—200°

<sup>1)</sup> Ann. der Chem. und Pharm., Bd. 217.



erwärmt; die Spaltung war regelmässig nach 12—14 Stunden vollendet. Bei jedem Versuche wurden nur 0,5—0,7 gr. Adenin mit 10 ebem. Salzsäure eingeschlossen; bei grösseren Mengen verursacht der hohe Druck leicht ein Zerspringen der Röhren.

Nach dem Erkalten zeigten sich im Reactionsproducte Krystalle von Ammoniumchlorid in grosser Menge. Die Röhren öffneten sich unter starkem Druck und entliessen ein mit bläulicher Flamme brennendes Gas, welches aus Kohlensäure und Kohlenoxyd bestand. Der Nachweis der Kohlensäure geschah in der üblichen Weise; um das Kohlenoxyd nachzuweisen, wurden die Gase über Wasser aufgefangen und nach Absorption des Chlorwasserstoffgases mit Palladiumchlorür geschüttelt; es erfolgte sofort reichliche Ausscheidung von metallischem Palladium.

Durch die weitere Untersuchung sollte zunächst festgestellt werden, wieviel Atome N aus dem Adenin in Form von Ammoniak, resp. Aminen, abgespalten werden. Zu dem Zwecke wurde das Reactionsproduct gewogener Mengen Adenins auf ein bestimmtes Volumen gebracht, aus gemessenen Theilen desselben durch Natronlauge die Basen übergetrieben und im Destillate durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -N.-Oxalsäure und  $\frac{1}{10}$ -N.-NaOH bestimmt.

Versuche: I. 0,5519 gr. Adenin wurden mit 10 ebem. HCl zersetzt und das Gemisch auf 250 ebem. gebracht.

II. 0,5544 gr. Adenin in gleicher Weise behandelt.

1. 50 ebem. von I. mit NaOH destillirt; das Destillat gebrauchte 32,91 ebem.  $\frac{1}{10}$ -N.-Oxalsäure zur Neutralisation.
2. 50 ebem. von I. ebenso behandelt; verbraucht 32,72 ebem.  $\frac{1}{10}$ -N.-Oxalsäure.
3. 50 ebem. von II. ebenso behandelt; verbraucht 33,16 ebem.  $\frac{1}{10}$ -N.-Oxalsäure.

Es waren demnach abgespalten aus:

0,1104 gr. Adenin	46,12 mgr. N	=	41,77%	N.
0,1104 »	45,81 »	=	41,49 »	»
0,1109 »	46,42 »	=	41,86 »	»

Diese Werthe entsprechen genau 4 Atomen N im Adeninmolecül, berechnet 41,48%. Von den 5 Atomen N des Adenins

werden daher 4 in Form von Ammoniak, resp. Aminbasen, abgespalten.

Zur Bestimmung des Verhältnisses von Ammoniak zu Aminbasen wurden die aus bestimmten Theilen der obigen Lösungen (I und II) überdestillirten Basen in Salzsäure aufgefangen, zur Trockne verdunstet und der Rückstand gewogen. Zur Controlle wurde derselbe quantitativ in die Platindoppelsalze übergeführt und in diesen endlich eine Platinbestimmung gemacht.

1. 50 ccm. von II. gaben 0,1779 gr. salzsaure Salze; aus diesen wurden erhalten 0,7394 gr. Platindoppelsalze.
2. 0,1959 gr. salzsaure Salze aus einer anderen Portion gaben 0,8118 gr. Platindoppelsalze; von diesen enthielten 0,6957 gr. 0,3048 gr. Pt.

Nimmt man an, dass die 4 Atome des Adenins in Form von Ammoniak abgespalten werden, so hätte man aus 50 ccm. von No. II (entsprechend 0,1109 gr. Adenin) 0,1758 gr.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhalten müssen (gefunden sind 0,1779 gr.). Ferner hätten 0,1779 gr.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  geben müssen 0,7374 gr. Ammonplatinchlorid (gef.: 0,7394). Für 0,1959  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ist berechnet 0,8120 gr. Ammonplatinchlorid (gef.: 0,8118 gr.). Ammonplatinchlorid verlangt ( $\text{Pt} = 194,5$ ) 43,86% Pt (gef.: 43,81%).

Es ergibt sich demnach als unzweifelhaft, dass die 4 Atome N in Form von Ammoniak abgespalten werden und in dem Adeninmolecül keine Methylamingruppe vorhanden ist.

Die oben angeführten, auffallend gut stimmenden N-Bestimmungen lassen auf eine vollkommen glatte Spaltung des Adenins durch Salzsäure schliessen. Es wurde daher versucht, durch einfache Bestimmung der Gesamtmenge der nicht flüchtigen Zersetzungsproducte einen Aufschluss über die neben Ammoniak gebildeten Substanzen zu erhalten.

1. 100 ccm. von No. I, entsprechend 0,2208 gr. Adenin, wurden in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdunstet, zunächst bei  $100^\circ$ , dann bei  $125^\circ$  getrocknet und gewogen; der Rückstand wog 0,5494 gr.
2. 100 ccm. von No. II, entsprechend 0,2218 gr., gaben 0,5443 gr. Rückstand.
3. 0,6315 gr. Adenin gaben nach der Zersetzung durch  $\text{HCl}$  1,5173 gr. Rückstand.

Berechnet man aus diesen Zahlen die Summe der Moleculargewichte der Zersetzungsproducte nach der Gleichung (0,2208 etc.) : (0,5494 etc.) = 135 : x, so ergibt sich aus 1. 336, 2. 331, 3. 324,3.

In den erhaltenen Rückständen müssen nun nach den obigen Versuchen 4 Atome N = 16,67% des Rückstandes in Form von Ammoniak enthalten sein. Eine Cl-Bestimmung in den 0,5494 gr. Rückstand aus Versuch 1 ergab ferner 1,1991 gr. AgCl = 53,94% Cl; somit kommen auf 4 Molecüle Ammoniak genau 5 Molecüle Salzsäure. Nach Abrechnung der Summe dieser Molecüle 250,5 von den erhaltenen Zahlen 336 etc. ergeben sich die Werthe 85,5, 80,5 und 73,8, welche annähernd mit dem Moleculargewicht des Glykokolls zusammenfallen. Die höheren Werthe 85,5 und 80,5 erklären sich leicht daraus, dass bei den ersten beiden Versuchen No. I und II die Zeit der Einwirkung der Salzsäure länger war und die Zersetzung bei höherer Temperatur, 240°, stattgefunden hatte; weshalb wohl geringe Mengen der Bestandtheile des Natronglases aufgelöst wurden, welche die Menge des Verdampfungsrückstandes und damit das Moleculargewicht der Zersetzungsproducte erhöhen mussten.

Zum Nachweis des Glykokolls wurde die salzsaure Lösung der Zersetzungsproducte von 3,8 gr. Adenin zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und so lange mit Bleioxyd in der Wärme unter Durchleiten eines heftigen Luftstromes digerirt, bis keine ammoniakalischer Dämpfe mehr entwichen. Nach dem Erkalten des Gemisches wurde von dem Niederschlage abfiltrirt und aus dem Filtrate durch frisch gefälltes Silberoxyd der Rest der Salzsäure und der in Lösung gegangene Theil des Bleis ausgefällt. Aus der abermals filtrirten Flüssigkeit wurde das Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt. Nach dem Eindampfen hinterliess die Flüssigkeit einen syrupartigen, allmähig krystallinisch erstarrenden Rückstand von deutlich süßem Geschmack, welcher die charakteristischen Reactionen des Glykokolls zeigte, Rothfärbung mit Eisenchlorid etc. In Wasser aufgenommen und mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat in der Wärme digerirt,

resultirte eine tief lasurblau gefärbte Flüssigkeit, aus welcher nach hinreichender Concentration durch Alkohol eine in blauen Nadeln krystallisirende Kupferverbindung erhalten wurde.

Das Kupfersalz zeigt beim Trocknen nicht die in Fehling's Handwörterbuch der Chemie angegebenen Eigenschaften des Glykokollkupfers, welches bei  $100^{\circ}$  leicht ein Molecül Wasser abgeben soll, indem es sich gleichzeitig grün färbt.

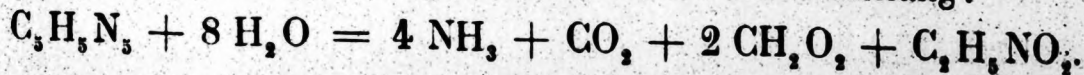
Die erhaltene Kupferverbindung gibt erst nach langem Trocknen bei  $145-150^{\circ}$  die einem Molecül entsprechende Wassermenge ab, behält aber selbst bei dieser Temperatur ihre blaue Farbe. Doch lässt die Analyse derselben keinen Zweifel über ihre Identität mit Glykokollkupfer zu.

1. 0,3710 gr. über  $H_2SO_4$  im Vacuum getrocknete Substanz nahm bei  $145-150^{\circ}$  ab um 0,0296 gr.  $H_2O$  und gab 0,2798 gr.  $CO_2$  und 0,1284 gr.  $H_2O$ .
2. 0,2504 gr. Substanz nahm ab um 0,0203 gr.  $H_2O$  und gab 0,1875 gr.  $CO_2$  und 0,0846 gr.  $H_2O$ .
3. 0,2931 gr. über  $H_2SO_4$  getrocknete Substanz gab 0,1017 gr.  $Cu_2S$ .

Berechnet für	Gefunden:	
$C_2H_5NO_2 + H_2O$ :		
$H_2O = 7,85\%$	7,98%	8,11%
$C = 20,92\%$	20,53%	20,42%
$H = 3,49\%$	3,85%	3,75%
$Cu = 27,64\%$	27,71%	

Unter den Zersetzungsproducten des Adenins konnte Oxalsäure niemals nachgewiesen werden.

Die Spaltung des Adenins unter dem Einfluss der Salzsäure erfolgt demnach quantitativ nach der Gleichung:



Die Ameisensäure als solche nachzuweisen gelang nicht; man muss annehmen, dass sie unter der Wirkung der starken Säure, des Druckes und der hohen Temperatur vollständig in  $CO$  und  $H_2O$  gespalten ist.

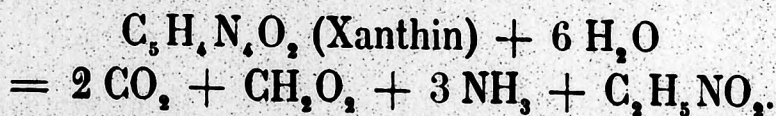
Hypoxanthin, welches wegen seiner leichten Darstellung aus Adenin<sup>1)</sup> durch salpetrige Säure dieselbe Atomgruppierung

<sup>1)</sup> Kossel, diese Zeitschrift, Bd. 10, S. 258.

haben muss, wird bei gleicher Behandlung auch dieselben Producte, wie Adenin, liefern müssen:



Vergleicht man mit diesem Resultate die von Schmidt<sup>1)</sup> für die Zersetzung des Xanthins angegebene Gleichung, so ergibt sich ohne Weiteres die nahe Beziehung, welche zwischen Hypoxanthin und Xanthin, Adenin und Guanin stattfindet:



Hypoxanthin und Xanthin liefern qualitativ dieselben Zersetzungsproducte; quantitativ unterscheiden sie sich nur dadurch, dass beim ersteren das Verhältniss von  $\text{CO}_2 : \text{CH}_2\text{O}_2 = 1 : 2$ , beim letzteren das umgekehrte ist.

Zum Schluss will ich noch bemerken, dass auch die Harnsäure<sup>2)</sup> unter dem Einfluss conc. Jodwasserstoffsäure bei  $160\text{--}170^\circ$  in Glykokoll, Kohlensäure und Ammoniak gespalten wird.

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie u. Pharmacie. Bd. 217, S. 311.

<sup>2)</sup> Strecker, Annal. der Chem. u. Pharm., Bd. 146, S. 142.