

# Die Constitution des Adenins und Hypoxanthins.

Von

**Martin Krüger.**

(IV. Mittheilung.)

(Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.)  
(Der Redaction zugegangen am 7. September 1893.)

Die Constitution der Harnsäure, des Xanthins und seiner Homologen muss nach den umfangreichen bekannten Untersuchungen, namentlich E. Fischer's, als vollständig abgeschlossen betrachtet werden. Bei der Formel des Guanins, welches aus dem Xanthin durch Umwandlung einer Carbonyl- in eine Carbimidgruppe entstanden zu denken ist, ist höchstens noch zweifelhaft, an welcher Stelle sich diese Carbimidgruppe befindet. Ueber die Constitution des Hypoxanthins hingegen weiss man aus den früheren Untersuchungen noch nichts. Nur soviel muss man mit Sicherheit annehmen, dass es zweifellos zu den Basen der Harnsäuregruppe gehört: einmal weil eine grosse Anzahl seiner Reactionen mit denen der genannten Körperklasse übereinstimmt, dann auch weil das Molecül des Hypoxanthins dieselbe Anzahl von C- und N-Atomen enthält, wie die des Xanthins und der Harnsäure und sich nur durch einen Mindergehalt von einem, resp. zwei Sauerstoffatomen von letzteren unterscheidet.

Die letztere Beziehung des Hypoxanthins zur Harnsäure und zum Xanthin musste den Versuch anregen, die 3 Körper

durch Reduction oder Oxydation in einander überzuführen. So wollte Strecker<sup>1)</sup> durch Oxydation des Hypoxanthins mit Salpetersäure Xanthin erhalten haben; ebenso sollte, durch Einwirkung von natriumarmen Natriumamalgam auf Harnsäure<sup>2)</sup> nach Versuchen von Rheineck, die auf Veranlassung Strecker's ausgeführt sind, Xanthin und sogar Hypoxanthin erhalten worden sein. Die Resultate des ersten Versuches sind von A. Kossel<sup>3)</sup> und später von E. Fischer<sup>4)</sup> widerlegt worden. Als ebenso unrichtig erwies sich nach Angabe des letzteren die Reduction der Harnsäure zu Xanthin und Hypoxanthin.

Ich habe auf anderem Wege, nämlich durch Einwirkung feuchten Broms bei höheren Temperaturen, versucht, Hypoxanthin in Xanthin überzuführen. Um die genau berechnete Menge an Wasser dem Brom hinzusetzen zu können, wurde ein krystallwasserhaltiges Salz, nämlich  $\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ , gewählt. Eine gewogene Menge Hypoxanthins wurde mit der für 1 Mol. Wasser berechneten Menge Natriumbromids und einem Ueberschuss an Brom während 8 Stunden auf  $150-160^\circ$  erwärmt. Die Röhren öffneten sich nach dem Erkalten unter starkem Druck und liessen grosse Mengen an Bromwasserstoffsäure entweichen. Es wurden aber bei weiterer Verarbeitung des Rückstandes nur bromhaltige Producte von verschiedenem N-Gehalte gefunden, welche bei ihrer leichten Löslichkeit in Wasser und verd. Säuren weder Xanthin noch Bromxanthin enthalten konnten.

Wären die Strecker'schen Versuche von den späteren Autoren bestätigt worden, so wäre damit das Wesentliche an der Constitution des Hypoxanthins, nämlich die Gruppierung der N- und C-Atome, festgestellt worden, und es würde nur noch die Vertheilung der H- und des O-Atomes übrig geblieben sein. Die Gruppierung der C- und N-Atome hätte

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 108, S. 156.

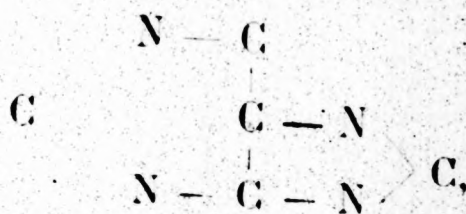
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 131, S. 121.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschr., Bd. 6, S. 426.

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges., 1884, S. 329.



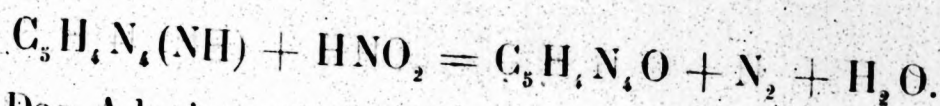
dann in derselben Weise gedacht werden müssen, wie sie beim Xanthin und der Harnsäure ist:



und die Beziehung des Hypoxanthins zum Xanthin würde dann, wie E. Fischer<sup>1)</sup> sagt, am Einfachsten verständlich sein, wenn man im Hypoxanthin an Stelle eines Harnstoffrestes des Xanthins die Atomgruppe  $\text{N} = \text{CH} - \text{N}$  annimmt, unter welcher Voraussetzung sich 3 Formeln für Hypoxanthin ergeben würden.

Nach Widerlegung der Strecker'schen Versuche fehlt jedoch bisher jeder experimentelle Beweis für den zweifellos bestehenden Zusammenhang zwischen Hypoxanthin, Xanthin und der Harnsäure.

Dasselbe gilt von Adenin, welches nach A. Kossel<sup>2)</sup> durch Behandlung mit salpetriger Säure in Hypoxanthin umgewandelt wird:



Das Adenin enthält also eine Imidgruppe dort, wo das Sauerstoff-Atom des Hypoxanthins sich befindet. Da Hypoxanthin nur ein Sauerstoff-Atom besitzt, so muss mit Kenntniss der Constitution des einen der beiden Körper auch die des anderen aufgeschlossen sein.

Die umfassenden Versuche E. Fischer's<sup>3)</sup> über das Caffein schienen einen geeigneten Weg zur Ermittlung der Constitution des Adenins und Hypoxanthins anzugeben; doch versagte schon der erste Schritt auf diesem Wege, da es nicht gelang weder im Bromadenin<sup>4)</sup> noch im Bromhypoxanthin<sup>5)</sup> das Brom durch Hydroxyl oder Amidogruppen zu ersetzen.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges., 1882, S. 455.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr., Bd. 18, S. 258.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 215, S. 253.

<sup>4)</sup> Diese Zeitschr., Bd. 16, S. 10.

<sup>5)</sup> Ebendasselbst, Bd. 18, S. 448.

Die bisherigen über Adenin und Hypoxanthin erhaltenen Resultate sind, soweit sie für die Ermittlung der Constitution der genannten Körper von Wichtigkeit sind, die folgenden:

1. Adenin<sup>1)</sup> gibt, ebenso wie Xanthin, Guanin und Caffein, ein Monobromderivat, dessen bromwasserstoffsäures Salz noch 4 Atome Brom zu addiren vermag. Dieselben Eigenschaften zeigt Hypoxanthin<sup>2)</sup>. Adenin und Hypoxanthin enthalten demnach 2 doppelte Bindungen, welche durch Anlagerung von Brom in einfache übergeführt werden können. Jedenfalls ist auch bei diesen beiden, wie bei den übrigen Monobromderivate liefernden Körpern der Harnsäuregruppe, das durch Brom ersetzbare Wasserstoffatom in Form einer CH-(Methenyl)-gruppe vorhanden.

2. Die Existenz des Dimethylhypoxanthins<sup>3)</sup>, welches mit dem Caffein in allen Eigenschaften übereinstimmt, beweist, dass Hypoxanthin und Adenin 2 durch Metalle und Alkyle vertretbare Imidgruppen enthalten. Das Adenin enthält ausserdem noch eine 3. Imidgruppe, welche dem O-Atom des Hypoxanthins entspricht.

3. Bei der Oxydation des Bromadenins<sup>4)</sup> und Bromhypoxanthins<sup>5)</sup> mit Salzsäure und chlorsaurem Kali entsteht Alloxan neben grösseren Mengen von Harnstoff. Hiermit ist bewiesen, dass Adenin und Hypoxanthinkern einen Alloxankern enthalten; ob ausserdem ein Harnstoffkern vorhanden ist, ist noch zweifelhaft.

4. Bei der Zersetzung des Hypoxanthins und des Adenins<sup>6)</sup> durch conc. Salzsäure entstehen qualitativ dieselben Producte, wie bei der Spaltung des Xanthins und der Harnsäure.

5. Durch Einwirkung conc. Salzsäure auf Monomethyladenin<sup>7)</sup> wird die Methylgruppe als Methylamin abgespalten.

<sup>1)</sup> L. c.

<sup>2)</sup> L. c.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschr., Bd. 18, S. 436.

<sup>4)</sup> Ebendasselbst, Bd. 16, S. 333.

<sup>5)</sup> Ebendasselbst, Bd. 18, S. 450.

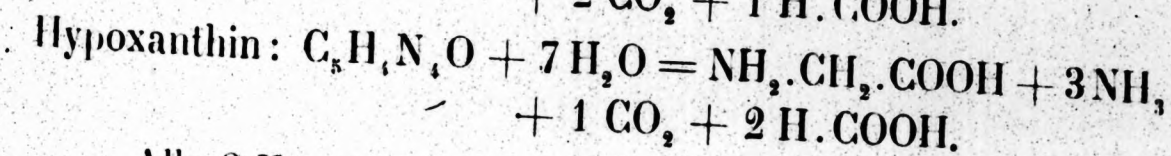
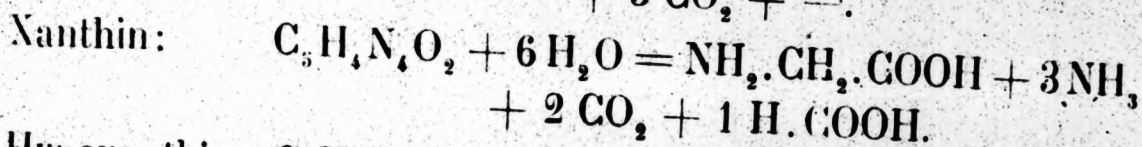
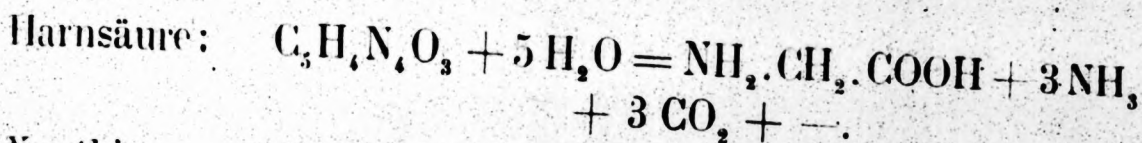
<sup>6)</sup> Ebendasselbst, Bd. 16, S. 167.

<sup>7)</sup> Ebendasselbst, Bd. 18, S. 455.



6. Aus Dimethylhypoxanthin<sup>1)</sup> entsteht bei derselben Behandlung Methylamin und Methylglycocoll.

Für die Constitution des Hypoxanthins und Adenins wichtige Aufschlüsse und mannigfache Beziehungen zur Harnsäure und zum Xanthin hat namentlich die Spaltung durch Salzsäure gegeben. Die Spaltung des Hypoxanthins beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180—200° muss nach den beim Adenin und Dimethylhypoxanthin erhaltenen Resultaten nach der folgenden Gleichung erfolgen, welche mit den Zersetzungsgleichungen für Harnsäure und Xanthin zusammengestellt werden soll:



Alle 3 Körper liefern bei der Spaltung 3 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Glycocoll. Nur das Verhältniss von Kohlensäure zu Ameisensäure ist entsprechend dem O-Gehalte der Ausgangsmaterialien verschieden. Die Anzahl der CO<sub>2</sub>-Mol. entsprechen den O-Atomen der gespaltenen Körper.

Eine bemerkenswerthe Beziehung findet ausserdem zwischen der Anzahl der O-Atome und der Anzahl der vertretbaren Imidgruppen statt:

Harnsäure enthält 3 O-Atome und 4 Imidgruppen:

Xanthin » 2 O-Atome » 3 Imidgruppen.

Hieraus wird man schliessen können, dass das nur 1 O-Atom enthaltende Hypoxanthin auch nur 2 Imidgruppen enthält. In der That ist ja das Dimethylhypoxanthin als vollkommen methylyirtes Hypoxanthin aufzufassen.

Es war oben gesagt worden, dass die Anzahl der CO<sub>2</sub>-Molecüle den O-Atomen der zersetzten Körper entsprechen. Da nun in letzteren die O-Atome stets in Form von Carbonyl-

<sup>1)</sup> L. c.

(CO)-Gruppen vorhanden sind, so entspricht jedes Molecül  $\text{CO}_2$  auch je einer Carbonylgruppe. Ebenso zeigt sich beim Vergleich der aus Xanthin erhaltenen Spaltungsproducte mit der Constitutionsformel des letzteren (siehe unten), dass das Mol. Ameisensäure aus der Methenyl(CH)-Gruppe des Xanthins entstanden ist.

Dementsprechend darf man folgern, dass das Molecül des Hypoxanthins 1 CO-Gruppe und 2 CH-Gruppen enthält. Der Beweis für das Vorhandensein einer CO-Gruppe ist durch die Ueberführung des Adenins in Hypoxanthin gegeben.

Den beiden letzten Folgerungen, dass Hypoxanthin 2 CH-, 2 NH- und 1 CO-Gruppe enthält, wird vollkommen Genüge gethan, wenn man sich Hypoxanthin aus Xanthin durch Umwandlung einer CO- in eine CH-Gruppe entstanden denkt. Das Xanthin enthält 2 Harnstoffreste; ersetzt man nun die Carbonylgruppe des einen oder des anderen durch eine Methenylgruppe, so nehmen sie folgende Gestalt an:



Bei dieser Umwandlung geht gleichzeitig eine vertretbare Imidgruppe verloren.

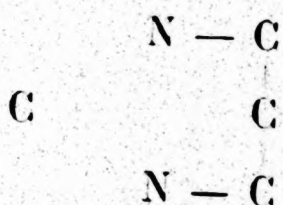
Die Uebereinstimmung der experimentell erhaltenen Resultate und der beim Vergleich des Hypoxanthins mit Xanthin und Harnsäure gemachten Schlussfolgerungen geben der Vermuthung, dass Hypoxanthin in der gedachten Weise aus Xanthin herzuleiten ist und dass es demnach dieselbe Gruppierung der C- und N-Atome, wie Xanthin und Harnsäure enthält, grosse Wahrscheinlichkeit.

Weitere Gründe für die Richtigkeit dieser Ansicht ergeben sich aus folgender Betrachtung.

Nach dem Auftreten des Alloxans bei der Oxydation des Bromadenins und Bromhypoxanthins mit Salzsäure und chloresäurem Kali muss im Adenin und Hypoxanthin die



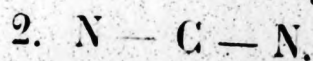
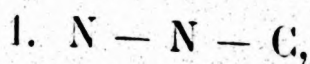
folgende ringförmige Bindung zwischen 2 N- und 3 C-Atomen angenommen werden:



Um das Skelett des Hypoxanthin-Molecöles zu erhalten, bleibt nur noch die Vertheilung von 2 N- und 1 C-Atom übrig.

Die ausserordentliche Beständigkeit des Adenins wie Hypoxanthins gegen oxydirende Mittel, wie Kaliumpermanganat, chlorsaures Kali, welche die des Xanthins und der Harnsäure gegenüber den gleichen Reagentien bei Weitem übertrifft, schliesst die Bindung der genannten Atome an den Alloxankern in Form offener Seitenketten vollständig aus. Sie müssen vielmehr ebenso wie bei der Harnsäure und bei dem Xanthin mit den C-Atomen des Alloxankerns ringförmig verbunden sein.

Für die gegenseitige Bindung der beiden N- und des einen C-Atomes sind die beiden folgenden Fälle möglich:

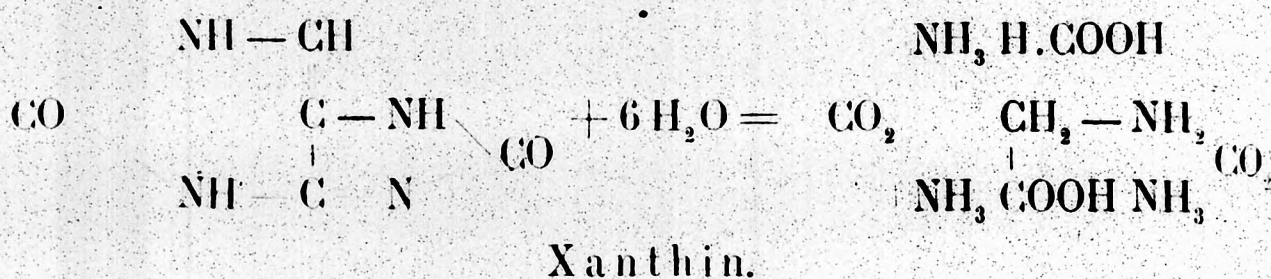
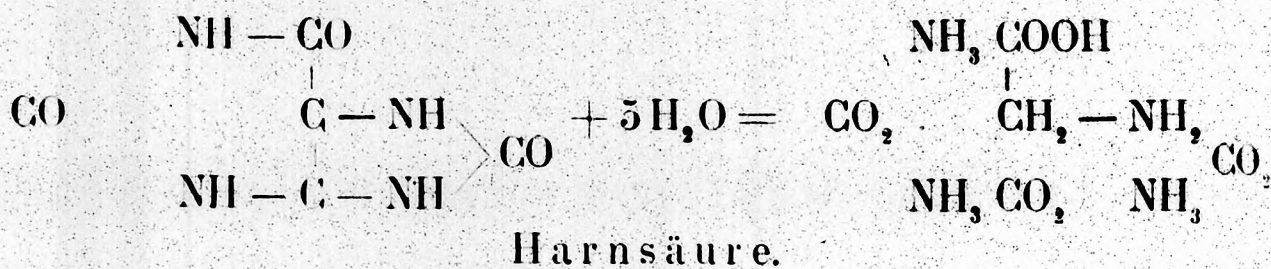


Wäre das Erste der Fall, so müsste bei der Spaltung des Hypoxanthins durch Salzsäure entweder die Bindung zwischen den beiden N-Atomen erhalten bleiben, oder es müsste an das eine N-Atom Wasserstoff, an das 2. N-Atom eine Hydroxylgruppe sich anlagern und so Hydroxylamin entstehen, welches sich weiter in Ammoniak, Stickstoff und Stickoxyd zersetzen würde. Beide Möglichkeiten sind auf Grund der experimentell festgestellten Spaltung, wie sie obige Gleichung angibt, ausgeschlossen, d. h. eine Bindung zwischen 2 N-Atomen kann überhaupt nicht im Mol. des Adenins und Hypoxanthins vorhanden sein.

Es bleibt nur noch übrig, festzustellen, mit welchen von den 3 benachbarten C-Atomen des Alloxankerns die beiden N-Atome der Gruppe  $\text{N} - \text{C} - \text{N}$  verbunden sind, ob mit einem, mit 2 benachbarten oder den beiden endständigen C-Atomen.

Hierüber gibt das Auftreten des Glycocolls unter den Spaltungsproducten bei Einwirkung von Salzsäure Aufschluss.

Die Art und Weise der Zersetzung der Harnsäure und des Xanthins durch Salzsäure wird am Besten durch Vergleichung der Spaltungsproducte mit den Constitutionsformeln der Körper klar.



Die unter Aufnahme von Wasser erfolgende Spaltung verläuft in der Weise:

1. Die einfache Bindung zwischen zwei C-Atomen bleibt bestehen;

2. die doppelte Bindung zwischen 2 C-Atomen wird gelöst, indem H<sub>2</sub> an das eine, O an das andere C-Atom tritt;

3. die einfachen und doppelten Bindungen zwischen C- und N-Atomen werden gelöst; es tritt H, resp. H<sub>2</sub> an das N-Atom, OH, resp. O an das C-Atom.

4. Nur in einem Falle bleibt eine einfache Bindung zwischen C und N bestehen, wie das Auftreten von Glycocoll bei der Spaltung beweist.

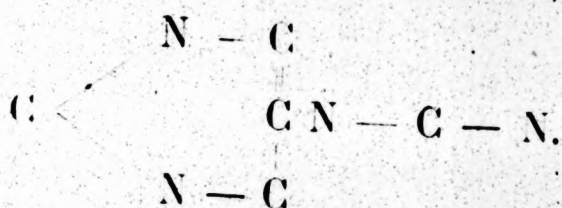
Die Entstehung dieses Körpers setzt im Mol. der Harnsäure und des Xanthins zunächst ein C-Atom voraus, welches mit einem N- und einem C-Atom durch einfache Bindung im Zusammenhang steht. Ferner muss aber das mit dem N verbundene C-Atom auch noch mit einem 2. C-Atom durch doppelte Bindung vereinigt sein, um eine Anlagerung von 2 H-Atomen, wie es für die Bildung des Glycocolls erforderlich ist, zu ermöglichen.



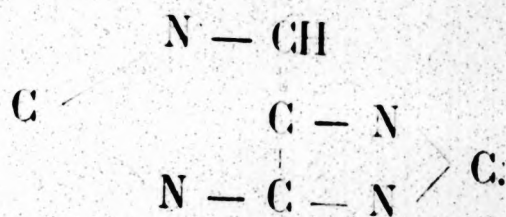
Die Entstehung des Glycocolls ist also an das Vorhandensein folgenden Atomcomplexes gebunden,  $C - C = C$ , welcher

in der That im Mol. der Harnsäure und des Xanthins vorhanden ist und im Mol. des Hypoxanthins nicht fehlen darf.

Die 3 C-Atome des genannten Atomcomplexes müssen mit den 3 benachbarten C-Atomen des Alloxankernes identisch sein, so dass in Verbindung mit dem vorher Gesagten folgende Atomgruppe im Hypoxanthin angenommen werden muss:



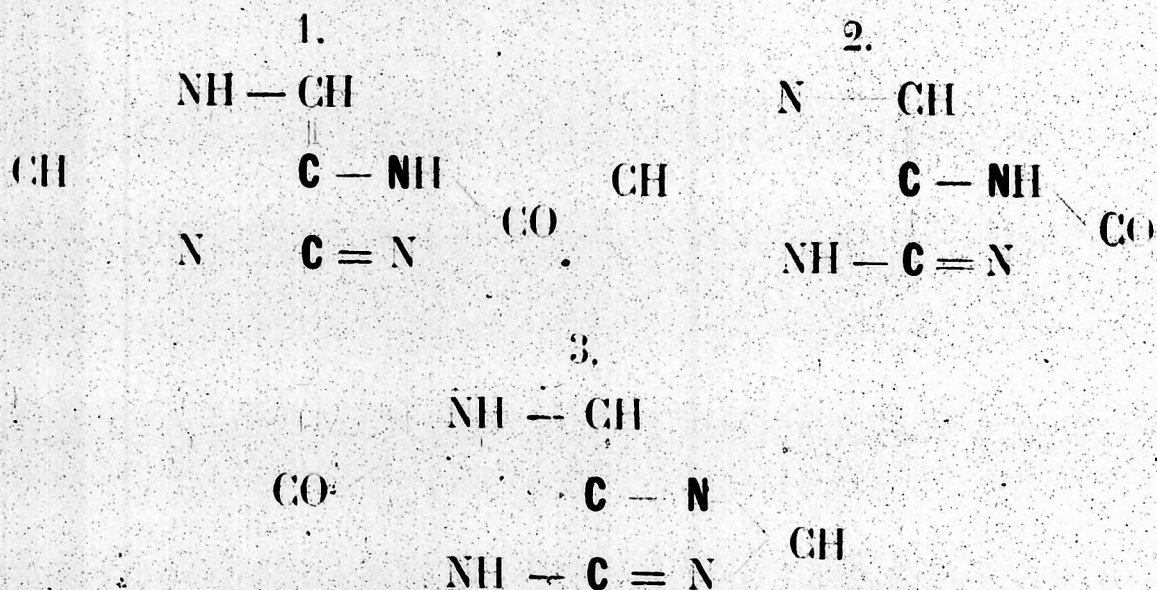
Das mittlere C-Atom des Mesoxalsäurerestes ( $C = C - C$ ) ist gesättigt, und es kann daher das endständige N-Atom der Seitenkette  $N - C - N$  nur noch mit einem der beiden äusseren C-Atome verbunden sein. Berücksichtigt man nun, dass Adenin und Hypoxanthin ebenso wie Guanin und Xanthin Monobromderivate liefern, so wird man annehmen können, dass bei allen 4 Körpern auch dieselbe Methenylgruppe vorhanden ist, durch deren Anwesenheit die Bildung der genannten Derivate bedingt ist. Das endständige N-Atom der Seitenkette muss alsdann mit dem unteren C-Atom des Mesoxalsäurekernes verbunden sein:



Auch diese Auseinandersetzung hat daher die oben ausgesprochene Ansicht von der Identität der Gruppierung der C- und N-Atome im Hypoxanthin und Xanthin bestätigt. Führt man jetzt die Vertheilung der zur Vervollständigung der Constitutionsformel des Hypoxanthins noch fehlenden H- und O-Atome aus unter Berücksichtigung der Thatsache, dass 2 Imidgruppen und 1 CO-Gruppe vorhanden sein müssen, so ergibt sich mit Evidenz, dass Hypoxanthin aus dem Xanthin

nur durch Umwandlung einer CO- in eine CH-Gruppe entstanden ist.

Xanthin enthält 2 CO-Gruppen; je nachdem man nun die eine oder die andere durch eine CH-Gruppe ersetzt, ergeben sich 3 Formeln für Hypoxanthin:



Durch die Stellung der CO-Gruppen ist gleichzeitig die der einen CH-Gruppe und der NH-Gruppen gegeben. Formel 1 und 2 enthalten je eine NH-Gruppe im Alloxankern und Harnstoffkern, Formel 3 enthält beide NH-Gruppen im Alloxankern.

Um die wirkliche Stellung der NH-Gruppe im Hypoxanthin zu ermitteln, hat man nur nöthig, in letzteres 2 Methylgruppen einzuführen und das so erhaltene Dimethylhypoxanthin der Oxydation mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zu unterwerfen.

Leitet sich das Dimethylhypoxanthin von der Formel 1 oder 2 ab, so müssten bei der Oxydation Monomethylalloxan und Monomethylharnstoff entstehen, ist es dagegen ein Derivat von Formel 3, so würden Dimethylalloxan und Harnstoff erhalten werden müssen.

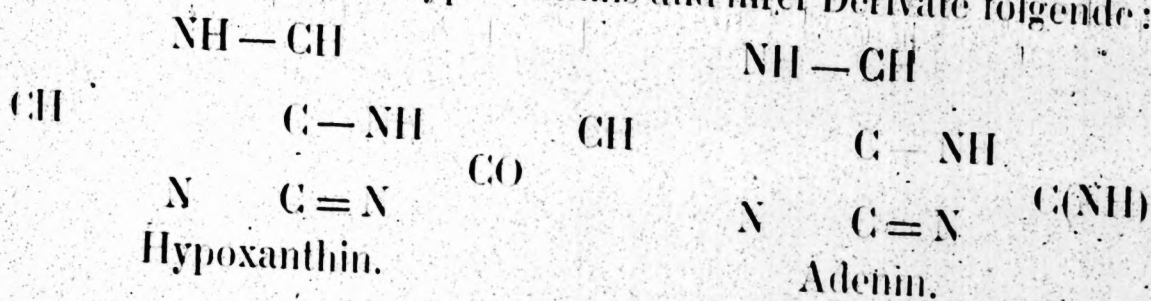
Da jedoch die Ausbeute an Alloxan bei der Oxydation des Bromadenins und Bromhypoxanthins nur eine geringe war, so wurde von der Ausführung dieser Oxydation beim Dimethylhypoxanthin Abstand genommen, zumal die Spaltung desselben durch Salzsäure, welche Operation nur geringe Mengen an Substanz erfordert, die Frage in gleicher Weise beantworten musste.



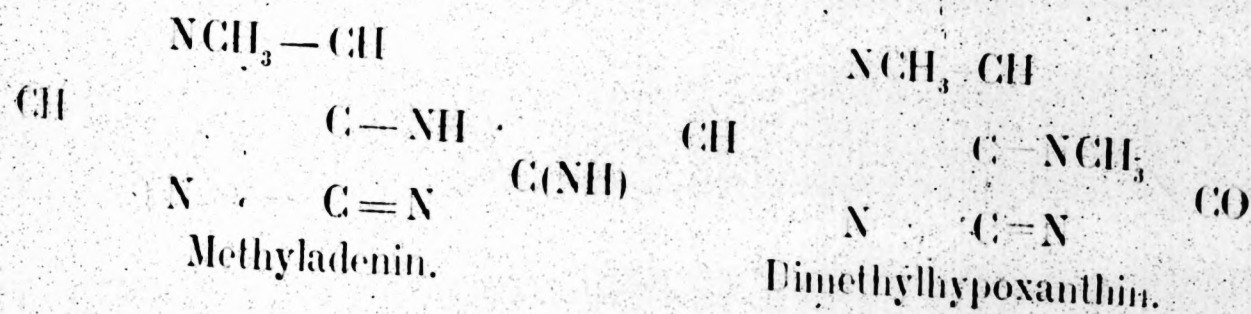
Die beiden C-Atome und das eine N-Atom, welche bei der Behandlung mit conc. Salzsäure als Glycocoll abgespalten werden müssen, sind in den 3 Formeln durch starken Druck gekennzeichnet. In den beiden ersten Formeln ist dasselbe N-Atom gleichzeitig mit einem durch Alkyle vertretbaren H-Atom verbunden. Das von diesen sich ableitende Dimethylhypoxanthin wird daher bei der Spaltung durch Salzsäure die eine Methylgruppe in Form von Methylamin, die 2. als Glycocoll abspalten, während aus dem Dimethylhypoxanthin nach Formel 3 Methylamin (2 Mol.) und Glycocoll entstehen wird.

Die Spaltung des Dimethylhypoxanthins, bei welcher Methylamin und Methylglycocoll erhalten wurde, hat man zu Gunsten der beiden ersten Formeln entschieden, zwischen denen eine engere Wahl zu treffen nicht gelungen ist, da das Dimethylhypoxanthin, gleichgültig ob es sich von Formel 1 oder 2 ableitet, sowohl bei der Spaltung durch Salzsäure, als auch bei der Oxydation mit chlorsaurem Kali dieselben Produkte geben muss. Uebrigens zeigen beide Formeln nur eine geringe Verschiedenheit; die bisherigen Resultate lassen nur noch zweifelhaft, welches der beiden N-Atome des Alloxankerns mit der Methenylgruppe zweifach verbunden ist.

Nehmen wir eine der beiden Formeln, etwa 1, als die dem Hypoxanthin zukommende an, so sind die Constitutionsformeln des Adenins, Hypoxanthins und ihrer Derivate folgende:



Da Methyladenin die Methylgruppe in Form von Methylamin abspaltet, muss es die CH<sub>3</sub>-Gruppe im Alloxankern enthalten.

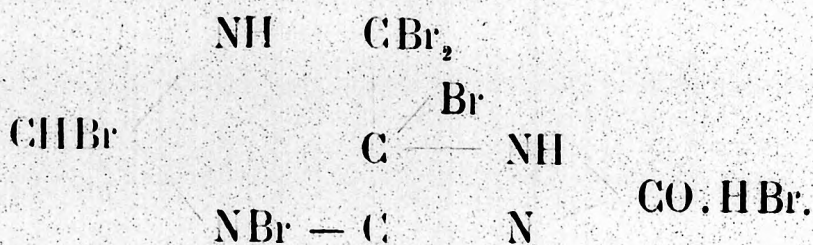


Entsprechend dem Bromxanthin, Bromguanin kommen dem Bromadenin und Bromhypoxanthin die folgenden Formeln zu:



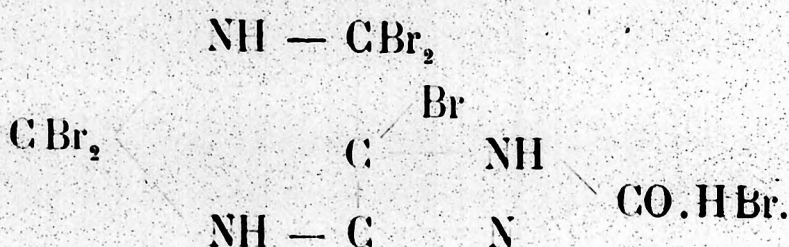
Das Wasserstoffatom der 2. CH-Gruppe durch Brom zu ersetzen, ist mir nicht gelungen; Brom wirkt auf freies Bromadenin selbst über 100° nicht substituierend ein.

Von den 2 doppelten Bindungen, welche im Molecül des Hydroxycaffeins vorkommen, wird nur die eine nach den Untersuchungen E. Fischer's (l. c.) durch Anlagerung von Brom in eine einfache verwandelt; eine Anlagerung von 4 Atomen Brom, wie sie beim Bromadenin und Bromhypoxanthin vorkommen, ist beim Hydroxycaffein nicht bemerkt worden. Hiernach scheint die doppelte Bindung zwischen dem N-Atom des Harnstoffkerns und dem C-Atom des Alloxankerns nicht durch Aufnahme von Brom vereinfacht werden zu können, nimmt man dasselbe beim Adenin und Hypoxanthin an, so können den Tetrabromiden ihrer Bromderivate nur die folgenden Formeln zukommen:



Bromhydrat des Bromhypoxanthin-Tetrabromides.

Vielleicht findet auch eine Umlagerung zwischen einem H- und einem Brom-Atom statt.





Beide Formeln für Adenin und Hypoxanthin, zwischen denen noch eine engere Wahl zu treffen ist, genügen allen auf experimentellem Wege ermittelten Eigenschaften der Basen und erklären in ungezwungener Weise die Art und Weise der Zersetzung durch Salzsäure und der Oxydation mit chlor-saurem Kali. Sie erhalten 2 vertretbare Imidgruppen, 2 CH- und 1 CO-, resp. C(NH)-Gruppe.

Die Entstehung von Bromsubstitutions- und Brom-additionsproducten wird ebenso leicht wie beim Xanthin und dessen Homologen veranschaulicht. Die Spaltung des Adenins und Hypoxanthins und ihrer Homologen durch Salzsäure muss nach den obigen Formeln so verlaufen, wie es der Versuch ergeben hat. Vor Allem geben die Formeln eine gute Erklärung dafür, dass bei der Oxydation des Bromadenins und Bromhypoxanthins nur geringe Mengen Alloxan erhalten wurden. An der Stelle der doppelten Bindung zwischen der CH-Gruppe und dem N-Atom muss es nämlich leicht durch Aufnahme der Bestandtheile des Wassers zu einer Sprengung des Alloxankerns kommen, so dass die Entstehung von Alloxan oder Parabansäure nur eine beschränkte sein kann. Viel eher wird eine vollständige Oxydation des Alloxankernes bis zu Kohlensäure und Oxalsäure, welche letztere ja auch bei der Oxydation des Bromadenins nachgewiesen wurde, erfolgen.

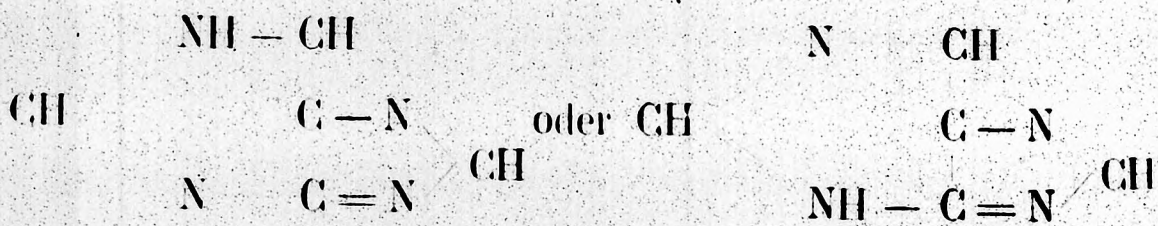
Da die Stelle der leichten Spaltbarkeit des Alloxankerns sich im Harnstoffkern desselben befindet, so kann die verhältnissmässig grosse Menge an Harnstoff, welche bei der Oxydation des Bromadenins und Bromhypoxanthins erhalten wurde, nicht von einer Zersetzung des Alloxankerns herrühren; es muss vielmehr neben dem letzteren noch ein Harnstoffkern angenommen werden.

Weiteren Versuchen soll es vorbehalten bleiben, festzustellen, ob zwischen den Formeln 1 und 2 für Hypoxanthin noch eine engere Wahl getroffen werden kann. W. von Mach<sup>1)</sup> hat festgestellt, dass nach Verfütterung von Hypoxanthin die Harnsäureausscheidung bei Hühnern vermehrt wird: Adenin

<sup>1)</sup> Arch. f. exp. Path. u. Pharmak., Bd. 23, S. 148.

und Xanthin werden sich vermuthlich ähnlich verhalten. Werden diese Körper durch Oxydation ohne vorherige Spaltung in Harnsäure übergeführt, so darf man erwarten, nach Verfütterung der Methylderivate der genannten Basen zu entsprechend methylylten Harnsäuren zu kommen. Wird also nach Verfütterung von Methyladenin und Dimethylhypoxanthin Monomethyl-, resp. Dimethylharnsäure ausgeschieden und findet bei dieser Umwandlung keine Veränderung der Stellung der Methylgruppen statt, was durch Controllversuche mit Caffein, Theobromin, Theophyllin festgestellt werden soll, so würde es sich nur noch um die Bestimmung der Lage der Methylgruppen in den erhaltenen homologen Harnsäuren handeln, um die Constitution des Adenins und Hypoxanthins endgiltig angeben zu können. Die Ausführung dieser Bestimmung kann bei der Reactionsfähigkeit der Harnsäure und ihrer Homologen nicht schwierig sein. Die im Vorhergehenden angedeuteten Versuche anzustellen möchte ich mir vorbehalten.

Zum Schluss möchte ich mir noch eine Bemerkung darüber erlauben, ob mit der Entdeckung des Adenins die Reihe der sog. Xanthinbasen abgeschlossen ist. Es ist möglich, dass ebenso wie Hypoxanthin aus Xanthin, so auch aus Hypoxanthin durch Umwandlung der CO- in eine CH-Gruppe eine neue Base,  $C_5H_4N_4$ , welche mit dem von Kossel Adenyl genannten Radical isomer ist, entsteht. Diese Base kann ihrer Ableitung nach nur folgende Constitution haben:



Sie enthält nur noch CH-Gruppen, keine CO-Gruppen mehr, ferner enthält sie nur noch eine substituierbare Imidgruppe. Sie wird ebenso wie Xanthin und Hypoxanthin ein Monobromderivat und wahrscheinlich ein Hexabromadditionsproduct liefern müssen. Bei der Spaltung durch Salzsäure muss sie nach folgender Gleichung zersetzt werden.

