gelöst. Zu der noch warmen Lösung wurde alsdann 1 Mol.-Gew. Anilin (4.5 g anstatt 3.7 g) hinzugegeben und das Ganze, obwohl schon nach ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde Erstarren eintrat, 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die weitere Verarbeitung erfolgte wie oben und gab 6 g, entsprechend 80 pCt., Cumarincarbonsäure vom Schmp. 186—187°.

3. Salicylaldehyd und saures malonsaures Anilin.

1 Mol.-Gew. Malonsäure (4.3 g anstatt 4.1 g) wurde in Alkohol eben gelöst, 1 Mol.-Gew. Anilin (3.9 g anstatt 3.7 g) hinzugegeben, sogleich 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd (4.8 g) zugefügt und bis zur Verdunstung des Alkohols auf dem Wasserbade erhitzt. Des Weiteren wurde wie oben verfahren und dabei eine Ausbeute von 5.8 g, entsprechend ungefähr 78 pCt., Cumarincarbonsäure erhalten. Schmelzpunkt des Rohproductes 184—185°.

Erhitzt man bei den unter 1, 2 und 3 angeführten Versuchen längere Zeit auf dem Wasserbade, so wird die Ausbeute scheinbar besser. Bei einigen Versuchen wurden 6.5 und 7.4 g fester Producte mit Salzsäure abgeschieden; aber diese schmolzen wesentlich niedriger als Cumarincarbonsäure, im ersten Falle bei 152—157° und im zweiten sogar bei 129° und waren Beide stark stickstoffhaltig.

4. Salicylaldehyd, Malonsäure und Ammoniak.

1 Mol.-Gew. Malonsäure wurde in Alkohol gelöst, durch Einleiten von Ammoniakgas neutralisirt, 1 Mol. Salicylaldehyd hinzugegeben und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Auch so entstand Cumarincarbonsäure, deren Ausbeute nicht genau ermittelt wurde, zumal auch hier oft zu niedrig schmelzende, stickstoffhaltige Producte beobachtet wurden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

442. Emil Fischer: Verhalten des 2-Amino-6-8-dioxypurins gegen Chlorphosphor.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 24. October.)

Bevor die Synthese des Chlorguanins aus dem Trichlorpurin gelungen war, habe ich versucht, das 2-Amino-6.8-dioxypurin, dessen Bildung aus dem Bromguanin früher von mir beschrieben wurde¹⁾, wieder in Chlorguanin und Guanin zurück zu verwandeln. Obschon das Ziel nicht erreicht wurde, will ich doch den Versuch mittheilen, weil das Resultat, im Vergleich mit den sonstigen Beobachtungen in der Puringruppe, auffällig ist.

¹⁾ Diese Berichte 30, 572.

Durch Phosphorpentachlorid wird nämlich das 2-Aminodioxypurin verhältnissmässig leicht in eine mit dem Chlorguanin isomere Verbindung verwandelt, welche wahrscheinlich die Structur:

hat und demnach als 2-Amino-8-oxy-6-chlorpurin zu bezeichnen wäre. Aber diese Verbindung zeigt ein merkwürdiges Verhalten gegen concentrirten Jodwasserstoff. Sie wird davon beim Kochen nicht wie die übrigen gechlorten Purine in die entsprechende Wasserstoffverbindung, d. h. das 2-Amino-8-oxypurin, verwandelt, sondern liefert eine Jodverbindung:

welche wohl als das 2-Amino-8-oxy-6-jodpurin zu betrachten ist. Diese ist gegen rauchenden Jodwasserstoff bei 100° noch ganz beständig, und es ist mir auch durch andere Reductionsmittel nicht gelungen, daraus das Jod ohne tiefergreifende Zersetzung des Moleküls zu eliminiren.

2-Amino-8-oxy-6-chlorpurin.

Kocht man 2 g feingepulvertes 2-Amino-6.8-dioxypurin mit 100 g Phosphoroxychlorid und 10 g Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler, so löst es sich in etwa 15 Minuten völlig und die Flüssigkeit färbt sich gleichzeitig stark roth. Nachdem das Phosphoroxychlorid im Vacuum verdampft ist, versetzt man den Rückstand, der noch Pentachlorid enthält, mit etwa 50 ccm Wasser, wobei unter Erwärmung zunächst eine klare Lösung entsteht. Dieselbe lässt beim Kühlen in Eis ein hellgelbes Pulver fallen, dessen Menge ungefähr die Hälfte des Ausgangsmaterials beträgt. Dasselbe wird in 100 ccm Wasser und 20 ccm Ammoniak warm gelöst, mit Thierkohle bis zur fast vollständigen Entfärbung behandelt, und das Filtrat zur Entfernung des Ammoniaks unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Dabei fällt das Aminooxychlorpurin in feinen, vielfach büschelförmig vereinten, mikroskopischen Nadeln aus, welche für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

0.1710 g Sbst.: 0.2028 g CO₂, 0.0358 g H₂O.

0.1966 g Sbst.: 0.1551 g AgCl.

0.1549 g Sbst.: 49.3 ccm N (14°, 764 mm).

C₅H₄N₅OCl. Ber. C 32.35, H 2.2, N 37.7, Cl 19.1.

Gef. » 32.3, » 2.3, » 37.65, » 19.5.

Die Verbindung zersetzt sich erst bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Sie löst sich sehr schwer in heissem Wasser und noch weniger in Alkohol. Dagegen wird sie verhältnissmässig leicht von

warmen verdünnten Mineralsäuren aufgenommen. 1 g löst sich ferner in ca. 100 ccm siedendem Wasser, wenn man demselben 4 ccm Ammoniak vom spec. Gewicht 0.925 zufügt.

Dass die Verbindung ohne tiefergreifende Veränderung des Moleküls aus dem 2-Aminodioxypurin entstanden ist, beweist ihre Rückverwandlung in dieses durch Erhitzen mit starker Salzsäure. 1 g des 2-Aminooxychlorpurins wurde mit 30 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) im geschlossenen Rohr zuerst auf 130° erhitzt und häufig geschüttelt. Als nach 15 Minuten klare Lösung eingetreten war, wurde die Temperatur auf 120° erniedrigt und die Operation nach 2 Stunden fortgesetzt. Schon in der Wärme begann die Krystallisation des schwerlöslichen salzsauren 2-Aminodioxypurins. Dasselbe wurde nach dem Erkalten filtrirt und auf die früher beschriebene Weise in das freie 2-Aminodioxypurin verwandelt. Die Ausbeute an letzterem betrug ungefähr die Hälfte des Chlorkörpers. Die Analyse ergab:

0.2034 g Sbst.: 0.2653 g CO₂, 0.0599 g H₂O.

C₅H₅N₅O₂. Ber. C 35.9, H 3.0.

Gef. » 35.6, » 3.3.

2-Amino-8-oxy-6-jodpurin.

Das 2-Amino-8-oxy-6-chlorpurin wird von rauchendem Jodwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in den Jodkörper verwandelt. Zur Vervollständigung der Reaction wurde aber das feingepulverte Product mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gewicht 1.96 unter Zusatz von Jodphosphonium im geschlossenen Rohr 4 Stunden auf 100° erwärmt, wobei keine völlige Lösung, aber trotzdem die beabsichtigte Verwandlung der Substanz eintritt.

Der Rohrinhalt wird jetzt zur Trockne verdampft und der Rückstand in heissem, stark verdünntem, wäserigem Ammoniak gelöst. Beim Wegkochen der Base fällt das Aminooxyjodpurin als farbloses, körniges, aber nicht deutlich krystallisirtes Pulver aus. Zur Analyse wurde dasselbe nochmals in 140 Theilen heissem Wasser durch Zusatz von 14 Theilen heissem Ammoniak (spec. Gewicht 0.925) gelöst, durch Wegkochen der Base gefällt und bei 100° getrocknet.

0.1822 g Sbst.: 0.1451 g CO₂, 0.0254 g H₂O.

0.1798 g Sbst.: 0.1498 g AgJ.

0.1624 g Sbst.: 35.4 ccm N (16°, 751 mm).

C₅H₄N₅OJ. Ber. C 21.7, H 1.4, N 25.3, J 45.8.

Gef. » 21.7, » 1.5, » 25.1, » 45.0.

Die Verbindung hat ähnliche Eigenschaften, wie der Chlorkörper, ist aber schwerer löslich und nicht so schön krystallisirt.

Bei obigen Versuchen hat mich Hr. Dr. Pinkus unterstützt, wofür ich ihm bestens danke.