

das β - und γ -Bromderivat zeigten die Erscheinung, ebensowenig *N*-Methylchinolon, sowie seine *para*-, *ana*-, γ - und β -Bromderivate, die *para*- und *ana*-Nitroderivate, das α -Nitro-*p*-brommethylchinolon oder das Methylacridon. Es scheint also dies Leuchten eine speciell structurelle Function zu sein. Uebrigens ist das Aethylchinolon seiner leichten Zugänglichkeit wegen für Demonstrationen des Leuchtens unter dem Einflusse mechanischer Einwirkung geeignet.

Diese Beobachtung ist im Moskauer Universitätslaboratorium, Abth. des Hrn. Prof. Markownikoff, gemacht worden.

Berlin, Juli 1900.

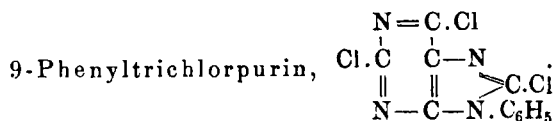
361. Emil Fischer und W. v. Loeben: Ueber das 9-Phenylpurin.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 23. Juli.)

Dasselbe Verfahren, welches von der 9-Methylharnsäure zum entsprechenden Methylpurin führt, lässt sich auch auf die 9-Phenylharnsäure anwenden. Wie bereits mitgetheilt ist¹⁾, wird dieselbe durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 140° in das Phenyloxydichlorpurin verwandelt. Letzteres verliert bei der gleichen Temperatur, wenn es der combinirten Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid unterliegt, auch das letzte Sauerstoffatom und geht über in Phenyltrichlorpurin. Daraus entsteht beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser ein Phenylmonochlorpurin, welches beim Schütteln mit starker Jodwasserstoffsäure sich in die entsprechende Jodverbindung umwandelt. Wird endlich die Letztere von Neuem in heisser, wässriger Lösung mit Zinkstaub behandelt, so resultirt das 9-Phenylpurin. Dasselbe ist trotz des elektronegativen Phenyls eine ausgesprochene Base, welche beständige Salze liefert.

Von den beiden Methylpurinen unterscheidet es sich durch die viel geringere Löslichkeit in Wasser. Das ist beachtenswerth, weil bei der Phenylharnsäure die Löslichkeit auffallender Weise viel grösser ist, als die der entsprechenden Methylverbindung.



10 g Phenyloxydichlorpurin wurden mit 100 g Phosphoroxychlorid und 25 g Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr im

¹⁾ Diese Berichte 33, 1707.

Oelbad 18 Stunden auf 140° erhitzt. Im Anfang ist es vorthellhaft zu schütteln, bis Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten scheidet sich aus der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit ein dicker Brei von Krystallen ab, welcher grösstentheils aus Phosphorpentachlorid und unverändertem Phenyl oxydichlorpurin besteht. Derselbe wird abgesaugt und zur Zerstörung des Pentachlorids in etwa $\frac{1}{2}$ L Wasser, welches reichlich mit Eis vermischt ist, eingetragen. Das Filtrat, welches den grössten Theil des Phenyltrichlorpurins enthält, wird durch Verdampfen im Vacuum möglichst vollständig von Phosphor oxychlorid befreit, und der braune, feste Rückstand ebenfalls mit Eiswasser behandelt, um den Rest der Phosphorchloride zu zerstören. Die beiden, in Wasser unlöslichen Rückstände, welche das Phenyltrichlorpurin enthalten, werden nach dem Filtriren vereinigt und zur Entfernung des unveränderten Phenyl oxydichlorpurins mit eiskalter, sehr verdünnter Natronlauge sorgfältig verrieben. Das alkalische Filtrat giebt beim Ansäuern das Phenyl oxydichlorpurin zurück, welches für eine neue Operation dienen kann. Seine Menge beträgt durchschnittlich 40 pCt. des angewandten Materials.

Das in Alkali unlösliche Phenyltrichlorpurin, dessen Menge ungefähr 60 pCt. des Ausgangsmaterials beträgt, wird im Vacuum getrocknet und aus heissem Essigester umkrystallisirt, wobei nur ein geringer Verlust eintritt. Die Verbindung ist im reinen Zustande ganz farblos, gewöhnlich aber hat sie einen Stich in's Gelbe. Für die Analyse wurde sie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2117 g Sbst.: 0.3430 g CO_2 , 0.0341 g H_2O . — 0.2159 g Sbst.: 33.6 ccm N (16° , 768 mm). — 0.2254 g Sbst.: 0.3280 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{N}_4\text{Cl}_3$. Ber. C 44.08, H 1.67, N 18.70, Cl 35.56.

Gef. » 44.19, » 1.70, » 18.34, » 35.52.

Sie schmilzt bei $210\text{--}211^{\circ}$ (corr.). Sie löst sich leicht in heissem Alkohol, heissem Essigester und in Chloroform, schwerer in Aether und ausserordentlich schwer in Wasser. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich leicht. Erwärmt man diese Lösung etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade, so entwickelt sie viel Chlorwasserstoff und scheidet beim Verdünnen mit Wasser eine weisse Masse ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig durch den Schmelzpunkt und die Löslichkeit in Alkali als Phenyl oxydichlorpurin erkannt wurde.

9-Phenylmonoehlorpurin.

Wegen der geringen Löslichkeit der Trichlorverbindung in heissem Wasser ist es nöthig, verdünnten Alkohol anzuwenden, wodurch allerdings die Reduction verzögert wird. Man löst 6 g Phenyltrichlorpurin in 2 L siedendem, 50-procentigem Alkohol, fügt

30 g Zinkstaub zu, kocht 8 Stunden am Rückflusskühler und verdampft die heiss filtrirte Flüssigkeit im Vacuum auf dem Wasserbade, bis die Krystallisation der Monochlorverbindung beginnt. Man lässt erkalten, filtrirt und verdampft bis zu erneuter Krystallisation. Die Ausbeute beträgt ungefähr 80 pCt. der Theorie. Zur Reinigung wird das Rohproduct in heissem Alkohol gelöst und mit Wasser von 80° bis zur beginnenden Krystallisation versetzt, wobei die Verbindung in langen, farblosen, biegsamen Nadelchen ausfällt. Für die Analyse wurde wiederum im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1483 g Sbst.: 31.2 ccm N (20°, 764 mm). — 0.1706 g Sbst.: 0.1050 g AgCl.

$C_{11}H_7N_4Cl$. Ber. N 24.30, Cl 15.40.

Gef. » 24.18, » 15.24.

Die Substanz schmilzt bei 162°—163° (corr.). Von kochendem Wasser verbraucht sie etwa 600 Theile zur Lösung. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, in Petroläther und Benzol schwerer. Ueber die Stellung des Halogens liegt keine entscheidende Beobachtung vor. Nach Analogie mit dem auf ähnliche Art erhaltenen 7-Methyl-2-chlorpurin darf es aber als wahrscheinlich gelten, dass auch hier das Halogen sich in Stellung 2 befindet.

9-Phenyljodpurin.

Schüttelt man das feingepulverte Monochlorphenylpurin mit der 15-fachen Menge farbloser Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.96 bei gewöhnlicher Temperatur 15—20 Stunden, so geht nur der kleinere Theil in Lösung, welche gleichzeitig eine braune Färbung annimmt, während der Rückstand sich in goldgelbe Blättchen verwandelt. Verdünnt man schliesslich die Lösung ungefähr mit der 6-fachen Gewichtsmenge Wasser, so scheiden sich diese Blättchen in grösserer Menge ab, aber fast gleichzeitig nimmt der Niederschlag eine tief dunkle Farbe an, welche wahrscheinlich von der Bildung eines Perjodids herrührt; denn durch schweflige Säure wird das Product in farbloses Phenyljodpurin verwandelt. Um das zu erreichen, ist es allerdings rathsam, die dunkle Masse erst abzufiltriren, mit gesättigter, schwefliger Säure sorgfältig zu verreiben und dann zu erwärmen. Da die Verbindung sowohl in Wasser, wie in verdünnten Säuren sehr schwer löslich ist, so resultirt sie bei dieser Operation als grün gefärbte Masse, welche nach dem Erkalten filtrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 pCt. der Theorie. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.2218 g Sbst.: 0.3362 g CO_2 , 0.0481 g H_2O . — 0.2646 g Sbst.: 0.1911 g AgJ.

$C_{11}H_7N_4J$. Ber. C 40.99, H 2.17, J 39.44.

Gef. » 41.34, » 2.41, » 39.03.

Die Verbindung bildet farblose, lange Nadeln, welche bei 165—166° (corr.) schmelzen und sich bei höherer Temperatur unter Jodabscheidung zersetzen. Sie ist schwerer löslich als das Chlorderivat; so verlangt sie von heissem Wasser etwa 1500 Theile, und in kaltem Alkohol ist sie ebenfalls ziemlich schwer löslich.

9-Phenylpurin.

1 Theil feingepulvertes Phenyljodpurin wird mit 5 Theilen Zinkstaub und 1500 Theilen Wasser 3 Stunden am Rückflusskühler zu lebhaftem Sieden erhitzt und dann filtrirt. Die Lösung wird im Vacuum eingedampft und der Rückstand mit heissem Chloroform ausgelaugt. Beim Verdampfen des Chloroforms bleibt das Phenylpurin als braungefärbte, krystallinische Masse zurück, welche mit wenig warmem Wasser digerirt, nach dem Erkalten filtrirt und bei 100° getrocknet wird. Die Reinigung gelingt am raschesten durch Sublimation bei etwa 0.5 mm Druck in einem mit Anilin beschickten Victor Meyer'schen Luftbade. Man erhält so das Phenylpurin in schönen, farblosen, prismatischen Nadeln, welche aber zur völligen Reinigung noch aus heissem Wasser umkrystallisirt werden müssen. Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.1580 g Sbst.: 0.3915 g CO₂, 0.0604 g H₂O. — 0.1248 g Sbst.: 31.6 cem N (22°, 757 mm).

C₁₁H₈N₄. Ber. C 67.34, H 4.08, N 28.57.

Gef. » 67.56, » 4.24, » 28.56.

Das 9-Phenylpurin schmilzt bei 162—163° (corr.). Es löst sich in 86 Theilen siedendem Wasser und krystallisirt daraus in der Kälte in langen Nadeln aus. In Alkohol ist es leicht löslich. Als Base löst es sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und wird daraus durch Alkalien oder Ammoniak gefällt. Das Hydrochlorat scheidet sich aus der nicht zu verdünnten, warmen, wässrigen Lösung in glänzenden Blättchen und das Nitrat in derberen, wenig charakteristischen Krystallen ab. Das Chloroplatinat fällt als schwach gelber, aus sehr feinen Nadelchen bestehender Niederschlag und ist auch in heissem Wasser sehr schwer löslich. Goldchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung zuerst einen gelben, harzigen Niederschlag, welcher nach einiger Zeit krystallinisch wird. Das Salz krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, in gelben, verfilzten Nadelchen.