

nilin auf das Chinon im geschlossenen Rohr und auch aus Oxychinon und Nitranilin in essigsaurer Lösung geht die Bildung leicht vor sich.

Wird die Nitroverbindung mit alkoholischem Schwefelammon erwärmt, so resultirt eine dunkelviolette Lösung, welche mit Wasser versetzt schwärzliche Nadeln ausscheidet, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 175—180° schmelzen. Mit Thierkohle oder etwas Eisenchlorid, welches anhaftendes Chinhydron oxydirt, in alkoholischer Lösung erhitzt, erhält man die Verbindung in feinen, rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 175—177°. In Benzin ist die Verbindung schwer löslich, leicht dagegen in Toluol. Dieselbe ist natürlich ein Phenylendiaminnaphtochinon, $C_{10}H_5O_2C_6H_4(NH_2)_2$, sie lieferte bei der Spaltung Oxychinon. Die nämliche Verbindung wurde bei der Reduktion der aus Naphtochinon und Paranitranilin erhaltenen Verbindung gewonnen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	71.54	72.72 pCt.
H	4.78	4.54 -

Auch die Metanitranilinverbindung des Naphtochinons lässt sich bei längerem Kochen des Chinon mit *m*-Nitranilin in alkoholischer Lösung erhalten; die Verbindung gleicht durchaus der *p*-Verbindung, sie ist in Alkohl schwer löslich, lässt sich aus Eisessig umkrystallisiren und schmilzt über 270°.

In ähnlicher Weise wie Naphtochinon oder Oxynaphtochinon geben auch Bichlor- und Bibromnaphtochinon mit primären Aminen charakteristische Verbindungen; ich habe dieselben nicht weiter untersucht, da Herr Plagemann im hiesigen Institut sich mit denselben beschäftigt.

365. Emil Fischer: Ueber das Caffein.

[Zweite Mittheilung.]

(Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 15. August.)

In der ersten Mittheilung¹⁾ habe ich eine Reihe von Derivaten des Caffeins beschrieben, welche durch allmähliche Zufuhr von Sauerstoff und durch successive Abspaltung von Methylamin und Kohlensäure entstehen. Das einfachste derselben war das Hypocaffein, welches die Zusammensetzung $C_6H_7N_3O_3$ besitzt und welches ich für ein Imidoderivat des Dimethylallaxons hielt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 637.

Diese Vermuthung hat sich nicht bestätigt. Alle Zersetzungen der Verbindung deuten vielmehr darauf hin, dass bei ihrer Bildung der Dimethylharnstoffkern des Caffeïns zerstört wird. Dagegen scheint die Substanz die zweite, einfach methyilirte Harnstoffgruppe, welche, wie ich später zeigen werde, in dem Caffeïn vorhanden ist, in unveränderter Form zu enthalten.

Hypocaffeïn.

Die früher zur Darstellung der Verbindung angegebene Methode ist nicht allein sehr umständlich, sondern lässt auch in Bezug auf Ausbeute viel zu wünschen übrig. Inzwischen ist es mir gelungen, dieselbe so zu modificiren, dass man grössere Mengen des Körpers ohne besondere Mühe gewinnen kann. Diese Verbesserung besteht darin, die Umwandlung des Hydroxycaffeïns in den Diäthyläther mittels Brom und Alkohol in einer Operation auszuführen.

Man suspendirt zu dem Zwecke 10 Theile fein zerriebenes Hydroxycaffeïn in 50 Theilen absolutem Alkohol, kühlt stark ab und fügt 12 bis 15 Theile Brom zu. Beim Umschütteln entsteht eine klare Lösung, aus der sich nach einigen Augenblicken das Diäthoxyhydroxycaffeïn als dicker Krystallbrei abscheidet. Das Produkt braucht nur filtrirt und bis zur Entfärbung mit kaltem Alkohol gewaschen zu werden.

Zur Gewinnung des Apocaffeïns wird der so erhaltene Aether direkt mit dem gleichen Gewichte rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdampft.

Versetzt man den Rückstand mit etwa dem gleichen Volumen lauwarmen Wassers, so erstarrt derselbe nach kurzer Zeit krystallinisch. Die salzsaure Mutterlauge wird abfiltrirt und das Apocaffeïn ohne weitere Reinigung in 5 Theilen heissen Wassers gelöst und bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung gekocht.

Aus dieser Lösung scheidet sich in der Kälte das Hypocaffeïn zum grössten Theile in derben Krystallen ab. Dasselbe wird durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser ganz rein erhalten.

Die Ausbeute beträgt etwa 30 pCt. des angewandten Hydroxycaffeïns. Auf die Nebenprodukte werde ich später zurückkommen.

Das Hypocaffeïn besitzt saure Eigenschaften. Sein Barytsalz ist in Wasser ausserordentlich leicht, in Alkohol sehr schwer löslich. Das Silbersalz, welches bei der Behandlung mit Silberoxyd entsteht, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in schönen, weissen Tafeln. Beide Salze haben indess eine complicirte Zusammensetzung.

Gegen Oxydations- und Reduktionsmittel ist das Hypocaffeïn ausserordentlich beständig. Es wird von rauchender Salpetersäure,

Chromsäure, Uebermangansäure und concentrirter Jodwasserstoffsäure selbst bei längerem Erhitzen nicht angegriffen. Um so leichter wird es von starken Basen verändert.

Wie ich früher schon angegeben habe, entweicht beim längeren Kochen der Verbindung mit überschüssigem Baryt ein Gemenge von Ammoniak und Methyamin und es bildet sich ein reichlicher, krystallinischer, stickstofffreier Niederschlag.

Derselbe enthält neben Baryumcarbonat und Baryumoxalat ein Barytsalz, welches Silberlösung stark reducirt und welches ich für eine Verbindung der Mesoxalsäure hielt.

Die Isolirung der Säure ist mir jedoch damals ebenso wenig wie bei neueren Versuchen gelungen. Ihre Menge ist zu gering und die Trennung von der Oxalsäure zu schwierig. Ihre Identität mit Mesoxalsäure bleibt deshalb vorläufig noch zweifelhaft.

Die nähere Untersuchung des Vorgangs hat mir inzwischen gezeigt, dass diese Spaltung des Hypocaffeins in zwei Phasen verläuft.

Zuerst findet die Abspaltung von Kohlensäure statt, und es bildet sich ein Körper von der Zusammensetzung $C_5H_9N_3O_2$ nach der Gleichung $C_6H_7N_3O_3 + H_2O = C_5H_9N_3O_2 + CO_2$.

Diese Verbindung, welche ich Caffolin nenne, liefert dann bei weiterer Einwirkung des Baryts die oben erwähnten Produkte.

Caffolin.

Dasselbe entsteht aus dem Hypocaffein bei gelindem Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser, ferner beim Erhitzen mit Wasser auf 150° . Am Leichtesten und Reinsten wird es erhalten durch Einwirkung von basisch essigsaurem Blei.

Erwärmt man Hypocaffein mit einer concentrirten Lösung dieses Salzes auf dem Wasserbade, so scheidet sich bald ein dicker Niederschlag von Bleicarbonat ab. Nach zweistündigem Erhitzen ist die Reaktion in der Regel beendet.

Die Lösung wird zur Entfernung des Bleis mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft.

Es bleibt dabei eine weisse Krystallmasse zurück, welche aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Zur vollständigen Reinigung löst man das so erhaltene Produkt in warmem Wasser. In der Kälte scheidet sich dann die Substanz in langen, weissen Prismen ab, welche, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung $C_5H_9N_3O_2$ haben.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_9N_3O_2$
C	42.04	41.96 pCt.
H	6.04	6.29 -
N	29.1	29.37 -

Das Caffein schmilzt zwischen 194 und 196° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter theilweiser Verkohlung und Entwicklung stechend riechender Dämpfe. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich.

Von dem Hypocaffein unterscheidet sich die Verbindung am meisten durch ihre Unbeständigkeit gegen Säuren.

Schon beim Abdampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbade wird sie verändert. Es entsteht ein Syrup, welcher in Alkohol sehr leicht löslich ist und beim langen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° unter Bildung von Ammoniak und Methylamin vollständig zersetzt wird. Von salpetriger Säure wird das Caffolin bereits in der Kälte unter lebhafter Gasentwicklung gänzlich zerstört.

Beim Kochen mit concentrirtem Barytwasser wird es sehr langsam gespalten in Ammoniak, Methylamin, Kohlensäure und Oxalsäure.

Ausserdem entsteht in geringer Menge eine Säure, welche ammoniakalische Silberlösung stark reducirt und vielleicht Mesoxalsäure ist.

Besonders interessant ist die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure und der Chromsäure.

Reduktion des Caffolins.

Eine Lösung von Caffolin in concentrirter Jodwasserstoffsäure färbt sich schon bei 30° durch Bildung von Jod dunkelbraun. Befördert man die Einwirkung durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter Zusatz von Jodphosphonium zur Reduktion des freien Jods, so ist die Reaktion in kurzer Zeit beendet.

Die farblose Lösung wurde mit Wasser verdünnt und zur Entfernung der Jodwasserstoffsäure mit überschüssigem Bleihydroxyd behandelt.

Aus dem zum Syrup eingedampften Filtrate schieden sich nach längerer Zeit farblose, prismatische Krystalle ab, welche von der Mutterlange durch Pressen zwischen Fliesspapier getrennt wurden.

Dieselben sind reiner Monomethylharnstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_6N_2O$
C	32.39	32.4 pCt.
H	8.0	8.1 -
N	37.8	37.8 -

Die Menge desselben betrug ungefähr 50 pCt. des Caffolins.

Das zweite Spaltungsprodukt habe ich bisher trotz vieler Bemühungen nicht fassen können.

Oxydation des Caffolins.

Erwärmt man 1 Theil Caffolin mit 1 Theil Kaliumdichromat, 1.4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 10 Theilen Wasser am

Rückflusskühler, so färbt sich die Lösung bald grün und nach zwei Stunden ist die Reaktion beendet.

Aus der bis auf die Hälfte eingedampften Flüssigkeit scheidet sich in der Kälte eine reichliche Menge von blättrigen Krystallen ab, welche die Zusammensetzung, den Schmelzpunkt und alle Eigenschaften des Cholestrophans zeigen.

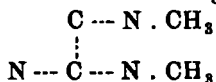
	Gefunden	Berechnet
C	42.38	42.25 pCt.
H	4.44	4.22 -

In der chromhaltigen Mutterlauge sind reichliche Mengen von Ammoniak enthalten. Die Oxydation des Caffolins erfolgt also nach der Gleichung: $C_5H_9N_3O_2 + O = C_5H_6N_2O_3 + NH_3$.

Dieser Vorgang scheint jedoch nicht der einzige zu sein, denn die Ausbeute an Cholestrophan betrug nicht mehr als 40 pCt. des angewandten Caffolins, während nach obiger Gleichung 90 pCt. entstehen mussten.

Aus allen diesen Reaktionen des Caffolins lässt sich eine Constitutionsformel mit Sicherheit noch nicht ableiten. Es bleibt zweifelhaft, ob dasselbe ein Abkömmling der Oxalsäure oder Mesoxalsäure ist. Viel sicherer kann man dagegen die Stellung der drei Stickstoffgruppen an dem Kohlenstoffkern bestimmen. Die Bildung des Monomethylharnstoffes bei der Reduktion beweist, dass der Ammoniakrest mit einem Methylaminrest an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist, und die Entstehung des Cholestrophans wird nur dann verständlich, wenn man die beiden Methylamingruppen schon in dem Caffolin an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden annimmt.

Das Caffolin muss demnach die Atomgruppe



enthalten.

Caffursäure.

Diese leicht lösliche Säure entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Hypocaffeins und findet sich in der betreffenden Mutterlauge.

Zur Isolirung derselben werden die Laugen auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und der Rückstand mit eiskaltem Wasser ausgezogen. Hierbei bleibt der Rest von Hypocaffein zurück, während Caffursäure in Lösung geht. Man verdampft abermals zur Trockne und löst den Rückstand in heissem Alkohol. Bei längerem Stehen scheidet sich dann die Säure in prächtig ausgebildeten, glänzenden, schiefen Tafeln ab, welche indessen an der Luft nach kurzer Zeit verwittern und ganz undurchsichtig werden.

Die Caffursäure hat die Formel $C_6H_9N_3O_4$.

	Gefunden	Berechnet
C	39.0	38.5 pCt.
H	4.86	4.81 -
N	22.57	22.46 -

Sie unterscheidet sich von dem Hypocaffein, zu dem sie jedenfalls in naher Beziehung steht, durch den Mehrgehalt der Elemente des Wassers.

Die Verbindung verliert beim Trocknen nicht an Gewicht und schmilzt erst zwischen 210 und 220° unter Zersetzung und lebhaftem Aufschäumen. Sie ist leicht löslich in Wasser und ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

Sie ist eine schwache Säure; ihr leicht lösliches Barytsalz wird bereits durch Kohlensäure zersetzt.

Charakteristisch ist das Silbersalz, welches sich beim Zusammenbringen der Säure mit überschüssigem Silberoxyd und wenig Ammoniak nach einiger Zeit in schön ausgebildeten, farblosen und lichtbeständigen Tafeln abscheidet. Dasselbe hat die Zusammensetzung $C_6H_8N_3O_4Ag$.

Es verliert bei 110° nicht an Gewicht; bei höherer Temperatur färbt es sich unter Zersetzung dunkelbraun.

Von Reduktionsmitteln wird die Caffursäure leicht verändert. Erwärmt man dieselbe mit concentrirter Jodwasserstoffsäure unter zeitweisem Zusatz von Jodphosphonium auf dem Wasserbade, bis die Lösung farblos bleibt, so entsteht eine sauerstoffärmere Säure, welche ich Hydrocaffursäure nenne.

Dieselbe scheidet sich nach Entfernung der Jodwasserstoffsäure mit Bleihydroxyd aus der stark eingedampften Lösung beim Erkalten in farblosen Nadeln ab.

Sie hat die Zusammensetzung $C_6H_9N_3O_3$:

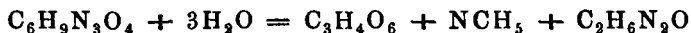
	Gefunden	Berechnet
C	41.6	42.1 pCt.
H	5.26	5.26 -
N	24.8	24.56 - ,

schmilzt bei ungefähr 245° und ist sehr unbeständig gegen oxydirende Agentien.

Beim Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird die Caffursäure rasch verändert.

Ganz verschieden von dem Caffolin liefert sie dabei jedoch kein Cholestrophan, sondern einen in Wasser und Alkohol leicht löslichen Körper, über dessen Natur ich noch im Unklaren bin.

Wichtiger als alle Reaktionen ist die Spaltung der Caffursäure mit basisch essigsaurem Blei, wobei sie glatt in Mesoxalsäure, Methylamin und Monomethylharnstoff zerfällt nach der Gleichung:



Erwärmt man die Säure mit einer concentrirten Lösung von basisch essigsaurem Blei bis zum Kochen, so scheidet sich sofort mesoxalsaures Blei als dicker Niederschlag ab. Die aus dem Salze dargestellte freie Säure krystallisirt in weissen, zum Theil deutlich ausgebildeten Prismen, welche an der Luft zerfliessen und bei 119—120° unter beginnender Zersetzung schmelzen. Dieselbe zeigt alle Reaktionen der Mesoxalsäure. Mit Silbernitrat und wenig Ammoniak liefert sie das charakteristische, in feinen Nadeln krystallisirende Silbersalz, welches sich am Lichte rasch bräunt und beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber vollständig zersetzt wird.

Die vom Niederschlage abfiltrirte Mutterlauge enthält das Methylamin und den Monomethylharnstoff.

Zum Nachweis derselben wurde die Lösung nach Entfernung des Bleies durch Schwefelwasserstoff im luftverdünnten Raume destillirt.

Das Destillat gab beim Verdampfen mit Salzsäure und Platinchlorid die charakteristischen, sechsseitigen Blättchen von Methylaminplatinchlorid, ohne die Oktaëder des Platinsalmiaks.

Der im Rückstand befindliche Monomethylharnstoff schied sich beim längeren Stehen im Exsiccator in prismatischen Krystallen ab, welche, in wenig Alkohol gelöst und mit Aether abgeschieden, den Schmelzpunkt 102° zeigten und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden	Berechnet
C	32.26	32.43 pCt.
H	8.14	8.1 -
N	37.82	37.84 -

Die Bildung des Methylharnstoffes aus der Caffursäure, welche durch relativ sehr einfache Reaktionen aus dem Caffeïn entsteht, machte es mir in hohem Grade wahrscheinlich, dass das letztere ebenfalls neben der Gruppe des Dimethylalloxans einen Monomethylharnstoffrest enthalte.

Der Versuch hat diese Vermuthung in der schönsten Weise bestätigt.

Zersetzung des Caffeïns durch Salzsäure und chlor-saures Kali.

Nach den Untersuchungen von Rochleder¹⁾ soll das Caffeïn bei der Einwirkung von Chlor in wässriger Lösung zerfallen in Amalinsäure (Tetramethylalloxantin), Chlorcyan und Methyamin.

Man erhält diese Körper in der That, wenn man genau in derselben Weise wie Rochleder verfährt. Dieselben sind jedoch alle drei Produkte einer secundären Reaktion.

Bei vorsichtiger Oxydation des Caffeïns mit Salzsäure und chlor-saurem Kali zerfällt dasselbe gerade auf in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff.

Am glattesten verläuft die Reaktion unter folgenden Bedingungen:

Zu einer Lösung von 15 Theilen Caffeïn in 20 Theilen Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und 45 Theilen Wasser gibt man bei einer Temperatur von etwa 50° chloresaures Kali in kleinen Mengen zu. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein dicker Brei von Chlorcaffeïn ab. Man fährt dann unter zeitweisem gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade und häufigem Schütteln mit dem Zusatze von Kaliumchlorat fort, bis eine klare Lösung entstanden ist. Die Operation dauert 1—2 Stunden und erfordert etwa 7 Theile Kaliumchlorat.

Aus dieser Lösung lässt sich das Dimethylalloxan nicht direkt abscheiden. Dampft man dieselbe ein, so beobachtet man die von Rochleder beschriebene Erscheinung, das Auftreten eines stechenden Geruches (vermuthlich Chlorcyan) und die Abscheidung von kleinen Mengen Amalinsäure.

Die letztere entsteht unzweifelhaft aus dem vorher in der Lösung vorhandenen Dimethylalloxan, analog der von Wöhler und Liebig²⁾ beobachteten Bildung von Alloxantin beim Erhitzen von Alloxan mit Salzsäure.

Viel glatter findet diese Umwandlung bekanntlich statt bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff, und diese Reaktion benutzt man am besten auch zur Darstellung von Amalinsäure aus Dimethylalloxan. Man verdünnt zu dem Zweck die salzsaure Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser, zerstört das überschüssige Chlor durch vorsichtigen Zusatz von schwefliger Säure und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Hierbei scheidet sich die Amalinsäure sofort, mit Schwefel gemengt, als dicker, krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wird filtrirt und die Säure durch Auskochen mit grossen Mengen Wasser gelöst.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 71, 9.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 26, 307.

Beim Erkalten scheidet sich dieselbe in rein weissen, kleinen Prismen ab. Bei richtiger Leitung der Operation erhält man leicht 60 pCt. der theoretischen Menge an reinem Produkte.

Durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure erhält man aus der Amalinsäure wiederum das noch unbekannte Dimethylalloxan; dasselbe bleibt beim Verdunsten der Lösung als Syrup zurück, den ich bisher nicht krystallisirt erhielt; es zeigt alle Reaktionen des Alloxans.

Der neben Dimethylalloxan gebildete Monomethylharnstoff befindet sich in der mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung.

Will man denselben gewinnen, so neutralisirt man die Flüssigkeit zunächst mit Bleiweiss und verdampft das Filtrat im luftverdünnten Raume auf dem Wasserbade. Aus dem Rückstande wird der Harnstoff mit Alkohol ausgezogen und bleibt beim Verdampfen des Alkohols, gemengt mit salzsaurem Methylamin, als Syrup zurück.

Versetzt man den letzteren unter guter Abkühlung mit kalter, ausgekochter Salpetersäure, so scheidet sich das Nitrat des Harnstoffs als dicker Krystallbrei ab, welcher von der Mutterlauge durch Absaugen und Waschen mit eiskaltem Alkohol befreit wird. Das zur Reinigung aus Alkohol krystallisirte Salz enthielt 30.75 pCt. Stickstoff, während die Formel $C_2H_6N_2O \cdot HNO_3$ 30.65 pCt. verlangt.

Der aus dem Nitrat gewonnene freie Harnstoff krystallisirt in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 102° und gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	32.54	32.43 pCt.
H	8.1	8.1 -

Erhalten wurden an Harnstoff 60 pCt. der berechneten Ausbeute. Die Menge desselben ist jedoch jedenfalls viel grösser, da eine quantitative Abscheidung des leicht löslichen Nitrates nicht möglich ist.

Diese Resultate beweisen unzweideutig, dass das Caffeïn ein Diureid der Mesoxalsäure ist. Die Zersetzung durch Chlor ist ganz analog dem Zerfall der Harnsäure in Alloxan und Harnstoff und man sollte danach glauben, dass beide Körper eine entsprechende Atomverketzung haben.

In der That unterscheidet sich das Hydroxycaffeïn in seiner Zusammensetzung von der Harnsäure nur durch den Mehrgehalt von drei Methyl.

Ich habe deshalb versucht, die von Hill und Mabery¹⁾ beschriebene Dimethylharnsäure durch weitere Methylierung in Hydroxycaffeïn überzuführen. Das Resultat war jedoch negativ.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1829.

Durch Erhitzen von dimethylharnsaurem Natron mit Jodmethyl erhält man höher methylierte Produkte, welche sich jedoch von dem Hydroxycafein besonders durch ihr Verhalten gegen Brom und Alkohol scharf unterscheiden.

Ich werde jedoch den Versuch unter anderen Bedingungen wiederholen.

Constitution des Caffeins.

Aus dem jetzt vorliegenden thatsächlichen Materiale über das Caffein sind für die Aufstellung einer rationellen Formel folgende Punkte als besonders wichtig hervorzuheben.

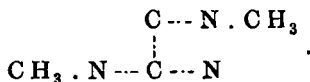
1) Die Base zerfällt bei der Behandlung mit Chlor in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff.

2) Von den 10 Wasserstoffatomen lässt sich eines durch Brom, die Amido- und Hydroxylgruppe ersetzen. (Dass in dem Hydroxycafein wirklich eine Hydroxylgruppe enthalten ist, geht sowohl aus seiner Bildungsweise, wie aus dem Verhalten gegen Chlorphosphor hervor.)

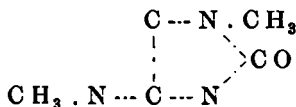
3) Das Hydroxycafein addirt mit der grössten Leichtigkeit Brom und tauscht dasselbe bei der Behandlung mit Alkohol gegen zwei Aethoxyl aus. Dieses Verhalten deutet entschieden auf das Vorhandensein einer doppelten Bindung hin.

4) Bei der Zersetzung des Diäthoxyhydroxycafeins mit Säuren wird ein Methylamin losgelöst, welches der Dimethylalloxangruppe angehört, denn die hierbei entstehende Caffursäure enthält noch den Monomethylharnstoffrest des Caffeins. Da das Hypocaffein bei derselben Reaktion entsteht, so gilt auch für dieses aller Wahrscheinlichkeit nach dieselbe Schlussfolgerung.

5) Das Caffolin enthält, wie früher ausgeführt wurde, die Atomgruppe:

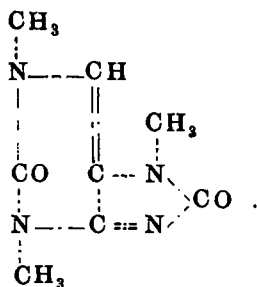


Wenn die unter 4) angeführten Schlüsse richtig sind, so folgt daraus weiter, dass das Hypocaffein die Gruppe

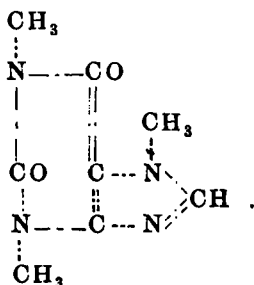


enthalten muss.

Combinirt man diese Resultate, so gelangt man für das Caffeïn zu folgender Constitutionsformel:



Dieselbe hat grosse Aehnlichkeit mit der von L. Medicus¹⁾ auf Grund eines ganz ungenügenden experimentellen Materials aufgestellten Formel:



Sie verdient jedoch vor der letzteren nach meiner Ansicht entschieden den Vorzug, weil sie die Bildung und die Zersetzungen des Hydroxycaffeïns besser erklärt.

Selbstverständlich betrachte ich die neue Caffeïnformel nur als den einfachsten Ausdruck der bis jetzt bekannten Thatsachen; um sie definitiv festzustellen, ist noch manche Frage experimentell zu erledigen.

Auf die Constitution des Apocaffeïns, Hypocaffeïns und Caffolins, welche eigenthümliche anhydridartige Derivate der Mesoxalsäure von bisher unbekanntem Typus zu sein scheinen, werde ich später zurückkommen.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. M. Bösler für seine eifrige Unterstützung bei der Ausführung dieser Versuche meinen besten Dank.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 250.