

Die Verbindung löst sich in Wasser mit gelber Farbe, die durch Zusatz von Salzsäure allmählich kirschroth wird. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit blauvioletter Farbe, die auf Zusatz von Wasser durch kirschroth allmählich in gelb übergeht. Es ist hierdurch der Beweis erbracht, dass das beschriebene Oxydationsproduct der Amidochromotropsäure das Dinatriumsalz der 8-Oxy-1.2-naphtocbinon-3.6-disulfosäure, und dass die Phenylazochromotropsäure ein Orthooxyazofarbstoff ist.

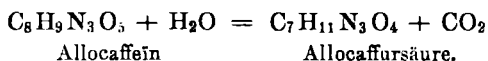
### 368. Henry A. Torrey: Zur Kenntniss des Allocaffeins.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 10. August.)

Das Allocaffein wurde von E. Fischer zuerst aus dem Hydroxycaffeïn<sup>1)</sup> und später aus der Tetramethylharnsäure<sup>2)</sup> durch Behandlung mit Chlor in wässriger Lösung dargestellt. Er fand, dass es weder durch Halogen, noch durch Salpetersäure in Alloxan verwandelt wird, dagegen beim Erwärmen mit Baryt ein unlösliches Baryumsalz liefert, welches Silberlösung stark reducirt und welches ihm deshalb mesoxalsaures Baryum zu sein schien. Diese Beobachtungen zeigten, dass bei der Bildung des Allocaffeins eine bisher ohne Analogie dastehende Aufspaltung des Purinkernes stattfindet. Um den Verlauf derselben festzustellen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Fischer den Abbau des Allocaffeins näher untersucht.

Schon beim Kochen mit Wasser verliert dasselbe Kohlensäure und verwandelt sich in eine Verbindung  $C_7H_{11}N_3O_4$ , welche Allocaffursäure genannt werden mag. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:

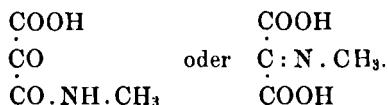


Sie ist eine Verbindung der Mesoxalsäure mit Methylamin und Dimethylharnstoff, denn sie wird durch Kochen mit überschüssigem Baryt in diese drei Körper zerlegt. Etwas anders verläuft die Spaltung durch Baryt bei 40°; es entsteht dabei das unlösliche Baryumsalz einer Säure, welche zwar im freien Zustand nicht analysirt werden konnte, welche aber nach der Zusammensetzung ihrer Phenylhydrazin-

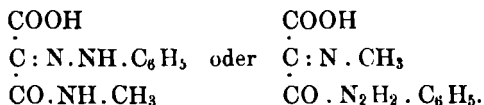
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 215, 275.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 3011.

verbindung als das bisher unbekannte Monomethylamid der Mesoxal-säure zu betrachten ist und vielleicht eine der folgenden Formeln hat:



Die Phenylhydrazinverbindung würde dann folgendermaassen zu formuliren sein:



Beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali wird letztere in Kohlensäure und eine Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$  gespalten, deren Constitution noch nicht festgestellt ist.

#### Allocaffursäure.

Das für die nachfolgenden Versuche verwendete Allocaffeïn war nach der Angabe von E. Fischer aus Tetramethylharnsäure <sup>1)</sup> dargestellt.

Kocht man dasselbe mit der 100-fachen Menge Wasser, so geht es bald in Lösung, indem Kohlensäure entweicht, und beim Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade bleibt die Allocaffursäure zunächst als Syrup zurück, welcher aber beim Erkalten bald zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Dieselbe wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Essigester gereinigt. Sie bildet zweierlei Krystalle; beim Abkühlen der Essigesterlösung fällt sie zunächst in feinen, farblosen Nadeln aus, welche bei  $158^\circ$  schmelzen; lässt man diese aber mit der Mutterlauge stehen, so verwandeln sie sich im Laufe von einigen Tagen in compacte, flächenreiche, hübsch ausgebildete Formen vom Schmp.  $164\text{--}165^\circ$ , welche beim erneuten Umkrystallisiren aus Essigester wieder in die Nadelchen übergehen. Beide Formen haben dieselbe Zusammensetzung. Für die Analyse wurde das Product bei  $105^\circ$  getrocknet.

0.1772 g Subst.: 0.2719 g  $\text{CO}_2$ , 0.0913 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1891 g Subst.: 0.2916 g  $\text{CO}_2$ , 0.0930 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1356 g Subst.: 24.9 ccm N ( $18^\circ$ , 763 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ . Ber. C 41.79, H 5.47, N 20.89.

Gef. » 41.84, 42.05, » 5.74, 5.46, » 21.28.

Die Allocaffursäure ist in Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich, hat einen schwach süssen Geschmack und reagirt auf Lakmuspapier schwach sauer. Sie giebt weder die Murexidreaction, noch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 3011.

reducirt sie die ammoniakalische Silberlösung. Die Darstellung von Salzen ist bisher an der Unbeständigkeit der Säure gegen Basen gescheitert.

### Spaltung der Allocaffursäure durch Baryt.

Wie oben erwähnt, liefert dieselbe je nach der Temperatur entweder Mesoxalsäure oder deren Monomethylamid oder endlich ein Gemisch dieser beiden. Will man reine Mesoxalsäure erhalten, so ist es nöthig zu kochen.

1 Th. Allocaffursäure wird in 10 Th. Wasser gelöst und dazu eine Lösung von 4 Th. reinem, krystallisirtem Barythydrat in 25 Th. Wasser gefügt. In der Kälte bleibt das Gemisch klar, beim Erwärmen trübt es sich gegen 40°, bei höherer Temperatur tritt der Geruch nach Methylanin auf, und wenn man schliesslich 3—4 Minuten im Sieden erhält, ist die Spaltung beendet. Das mesoxalsäure Baryum wurde filtrirt, dann in sehr verdünnter kalter Salzsäure gelöst, und nach der Entfernung des Baryts durch Schwefelsäure in dem Filtrat die Mesoxalsäure durch eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin gefällt. Das Hydrazon zeigte nach dem Auswaschen und Trocknen im Vacuum den Schmelzpunkt<sup>1)</sup> und die Zusammensetzung des Mesoxalsäurephenylhydrazons.

0.1182 g Sbst.: 0.2239 g CO<sub>2</sub>, 0.0443 g H<sub>2</sub>O.

0.0918 g Sbst.: 10.75 ccm N (19.5°, 758 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 51.92, H 3.85, N 13.46.

Gef. » 51.66, » 4.16, » 13.39.

Der gleichzeitig gebildete Dimethylharnstoff befindet sich in der ersten Mutterlange. Für seine Isolirung wurde der Baryt mit Kohlensäure gefällt, das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgelaugt, und aus der concentrirten alkoholischen Lösung der Harnstoff durch Aether abgeschieden. Die feinen Nadeln schmolzen bei 99—102° und zeigten die Zusammensetzung des Dimethylharnstoffs.

0.1037 g Sbst.: 28.8 ccm N (23°, 762.5 mm).

CO (NH . CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. N 31.81. Gef. N 31.41.

Um das Methylamid der Mesoxalsäure aus der Allocaffursäure darzustellen, wird die oben erwähnte, mit Baryt versetzte Lösung nur 10 Minuten auf 40° erwärmt. Dabei entsteht ebenfalls in reichlicher Menge ein unlösliches Baryumsalz, während der Geruch nach Methylanin sehr schwach auftritt. Das Baryumsalz wird filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Zerlegt man dasselbe mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure in gelinder Wärme durch längeres Schütteln, fällt nachher den Ueberschuss von Schwefelsäure quanti-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 227, 355.

tativ mit Baryt aus, so hinterlässt das Filtrat beim Verdampfen im Vacuum einen Syrup, welcher bisher nicht krystallisiert erhalten wurde. Die Verbindung wurde deshalb in ihr Phenylhydrazon verwandelt. Man erhält dasselbe am bequemsten durch Auflösen des Baryumsalzes in kalter, sehr verdünnter Salzsäure, Fällen des Baryts mit Schwefelsäure und Zusatz einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin. Es fällt sehr bald in feinen, schwach gelben Nadelchen aus, welche dem Mesoxalsäurephenylhydrazon sehr ähnlich sind. Für die Analyse wurde es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1084 g Sbst.: 0.2152 g  $\text{CO}_2$ , 0.0494 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1262 g Sbst.: 20.5 ccm N ( $21^\circ$ , 755.5 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ . Ber. C 54.29, H 4.97, N 19.00.

Gef. » 54.14, » 5.06, » 18.37.

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung gegen  $158^\circ$ , also ungefähr bei derselben Temperatur wie das Mesoxalsäurederivat. Sie ist in Wasser fast unlöslich. Ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure nimmt auf Zusatz von etwas Ferrichlorid eine starke rothviolette Färbung an. Von dem Mesoxalsäurephenylhydrazon unterscheidet sie sich ferner durch das Verhalten gegen Alkalien. Uebergiesst man nämlich die Substanz mit der 30-fachen Menge 30-procentiger Natronlauge, so bildet sich zuerst ein krystallinisches Natriumsalz, welches beim Erwärmen in Lösung geht. Erhitzt man dann ungefähr 10 Minuten auf  $100^\circ$ , so fällt ein neues, krystallinisches Product aus, welches keine sauren Eigenschaften mehr hat, während nur ein schwacher Geruch nach Methylamin auftritt. Der neue Körper wurde nach dem Erkalten filtrirt, mit Wasser gewaschen, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und für die Analyse bei  $105^\circ$  getrocknet.

0.1207 g Sbst.: 0.2741 g  $\text{CO}_2$ , 0.0630 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1155 g Sbst.: 24.4 ccm N ( $25^\circ$ , 758 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ . Ber. C 61.02, H 6.21, N 23.73.

Gef. » 61.93, » 6.35, » 23.49.

Die Verbindung schmilzt bei  $205 - 209^\circ$ . Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Wasser. Für die genauere Untersuchung reichte das Material nicht aus. Trotz der Differenz im Kohlenstoffgehalt halte ich die obige Formel für sehr wahrscheinlich. Die Verbindung würde also aus dem Hydrazon entstehen nach der Gleichung:

