

führt, dass die Amidogruppen im Ornithin sich in der  $\alpha$ ,  $\delta$ -Stellung befinden.

Es wird von Interesse sein, zu prüfen, ob Diamidopropionsäure mit Cyanamid eine dem Arginin verwandte Base liefert, und ob man entsprechende Synthesen auch mit aromatischen Diamidosäuren ausführen kann. Versuche darüber sind von uns in Angriff genommen.

Eine ausführlichere Mittheilung über die Resultate unserer, im Voranstehenden kurz beschriebenen Versuche soll in der Zeitschrift für physiologische Chemie veröffentlicht werden.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

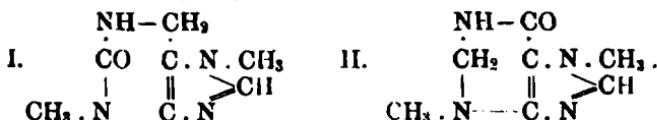
**477. Julius Tafel: Ueber Desoxytheobromin.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]  
(Eingegangen am 15. November.)

Gleich dem Caffein<sup>1)</sup> lässt sich auch das Theobromin in schwefelsaurer Lösung ziemlich glatt elektrolytisch reduciren und zwar entsteht wie bei jenem als einzig fassbares Product ein sauerstoffärmerer Körper nach der Gleichung:

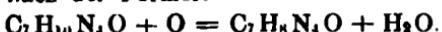


Ich nenne das Product Desoxytheobromin. Je nachdem die Sauerstoffentziehung in Stellung 2 oder 6 des Theobromins erfolgt, wird man dem Desoxykörper eine der Formeln:



zuerkennen.

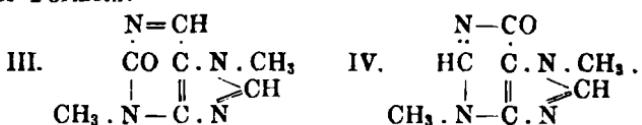
Das Desoxytheobromin zeigt gleich dem entsprechenden Caffeinderivat ein grosses Krystallisationsvermögen und stimmt mit jenem auch in einer Reihe von chemischen Eigenschaften, so z. B. in der grossen Oxydirbarkeit, überein. Unter leicht zu erreichenden Bedingungen lässt sich die Oxydation so leiten, dass nur ein 1 Sauerstoffatom pro Molekül in Reaction tritt, indem 2 Wasserstoffatome abgespalten werden nach der Formel:



Das Product ist eine gut krystallisirende, gegen Oxydationsmittel sehr beständige Base. Es war von vornherein die wahrscheinlichste Auffassung dieser Reaction, dass sie eine Rückkehr von der Hydroxypurin- in die Purin-Reihe bedeute. Je nachdem die Formel I oder II

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 68.

für Desoxytheobromin gilt, dürfte man also für das Oxydationsproduct eine der Formeln:



aufstellen, wonach es entweder das 3.7-Dimethyl-2-oxypurin oder das 3.7-Dimethyl-6-oxypurin sein musste. Diese beiden Oxypurinderivate sind bisher noch nicht bekannt. Aber die Arbeiten von Emil Fischer haben das 7-Methyl-2-oxypurin<sup>1)</sup> kennen gelehrt, welches aus dem 7-Methyljodpurin oder 7-Methylchlorpurin gewonnen werden kann. Die Methylierung dieses Körpers muss nun zum 3.7-Dimethyl-2-oxypurin führen, da dem Methyl keine andere Stellung als 3 zu Gebote steht. Ich habe die Methylierung ausgeführt, und das Product hat sich mit dem Oxydationsproduct des Desoxytheobromins identisch erwiesen. Damit ist also für das Desoxytheobromin selbst die Formel I festgestellt<sup>2)</sup>, es ist als 3.7-Dimethyl-2-oxy-1.6-dihydropurin zu bezeichnen.

Die Reduction des Theobromins zum Desoxykörper und die nachherige Oxydation des Letzteren eröffnet einen Weg von der Xanthinreihe in die Reihe der 2-Oxypurine, welcher allgemein gangbar zu sein scheint. Ich habe solche Versuche bisher mit Erfolg auf das Xanthin, Heteroxanthin und 3-Methylxanthin ausgedehnt<sup>3)</sup> und werde bald Näheres darüber berichten.

*Desoxytheobromin (3.7-Dimethyl-2-oxy-1.6-dihydropurin).*

Seit der oben citirten ersten Publication über die elektrolytische Reduction säureamidartiger Körper habe ich an Hand einer einfachen und bequemen Methode den Verlauf solcher Reductionen eingehend untersucht und dabei gefunden, dass er in weit höherem Maasse von Material und Oberflächenbeschaffenheit der Kathode abhängig ist, als dies von vornherein anzunehmen war. Die Resultate dieser Untersuchung sollen an anderer Stelle ausführlicher behandelt werden<sup>4)</sup>. Ausserdem aber beabsichtige ich, in nächster Zeit in einer besonderen Abhandlung dieser Berichte die Methode der elektrolytischen Reduction, wie ich sie mir auf Grund jener Erfahrungen ausgearbeitet habe, sammt den verwendeten Apparaten und unter besonderer Berück-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2555.

<sup>2)</sup> Ich habe inzwischen gemeinschaftlich mit Hrn. Weinschenk den analogen Beweis für das Desoxyheteroxanthin durchgeführt, welches direct das Fischer'sche 7-Methyl-2-oxypurin liefert.

<sup>3)</sup> Vgl. auch die folgende Abhandlung.

<sup>4)</sup> Einen kurzen Bericht über diese Arbeit habe ich der chemischen Section der Naturforscherversammlung in München erstattet.

sichtigung der nothwendigen Vorsichtsmaassregeln zu beschreiben, so dass ich mich hier auf kurze Angaben über die Reactionsbedingungen beschränken kann.

Die Reduction des Theobromins wird mit einer Bleikathode und vortheilhaft in 50-prozentiger Schwefelsäure vorgenommen, trotzdem eine solche nicht viel mehr, als 100 g im L zu lösen gestattet. Eine concentrirtere Säure anzuwenden, ist bei der Säureempfindlichkeit des Desoxyproductes nicht räthlich. Bei Verwendung einer solchen Lösung von der Concentration 100, Einhaltung einer Temperatur von etwa 20° und Berücksichtigung der später zu beschreibenden Vorsichtsmaassregeln ist die Reduction bei einer Stromstärke von 120 Amp. und einer Kathodenfläche von 1000 qcm pro L Kathodenflüssigkeit in etwa 2 Stunden beendet.

Die reducire Flüssigkeit ist farblos, färbt sich aber beim Stehen rasch röthlich. Sie wird mit dem doppelten Volumen kalten Wassers verdünnt und zuerst in der Kälte, später unter gelindem Erwärmen mit soviel Baryumcarbonat behandelt, dass etwa  $\frac{9}{10}$  der vorhandenen Schwefelsäure entfernt werden, dann wird warm vom Niederschlag abgesaugt, der Letztere mit warmem Wasser gewaschen und das Filtrat direct oder, wenn nöthig, nach Einengen durch Abdestilliren im Vacuum mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Das Desoxytheobromin fällt dann sofort in fast farblosen, wasserhaltigen Kryställchen aus. Die Ausbeute an diesem Product beträgt 60—70 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Wenn man das letzte Zehntel Schwefelsäure mit Barythhydrat anstatt mit Natronlauge abstumpft, vom Baryumsulfat und ausgefallenem Desoxykörper abfiltrirt und die Mutterlauge zur Trockne verdampft, so bleibt ein bräunlich gefärbter Syrup zurück, aus dem bisher keine krystallisirende Substanz gewonnen werden konnte.

Das rohe Desoxytheobromin wird durch einmaliges Umkrystallisiren vollkommen farblos und rein, wenn bei der Verarbeitung der Reductionsflüssigkeit vorsichtig verfahren wurde. Ein stark gefärbtes Rohproduct lässt sich nur schwer vollkommen reinigen.

Das aus Wasser krystallisierte Product enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche langsam im Vacuum über Schwefelsäure, rasch bei 100° entweichen.

0.6823 g Sbst.: 0.1217 g Verlust.

$C_7H_{10}N_4O \cdot 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  17.82. Gef.  $H_2O$  17.84.

Analyse der wasserfreien Substanz:

0.1560 g Sbst.: 0.2915 g  $CO_2$ , 0.0843 g  $H_2O$ .

0.1435 g Sbst.: 0.2672 g  $CO_2$ , 0.0774 g  $H_2O$ .

0.0917 g Sbst.: 28.1 ccm N (20°, 733 mm).

0.1042 g Sbst.: 31.4 ccm N (20°, 744 mm).

$C_7H_{10}N_4O$ . Ber. C 50.60, H 6.02, N 33.73.

Gef. » 50.96, 50.78, » 6.00, 5.99 » 33.79, 33.73.

Das wasserfreie Desoxytheobromin sintert, im offenen Schmelzpunktsröhren erhitzt, gegen 200° etwas zusammen, färbt sich dann allmäglich braun und schwarz und schmilzt gegen 215°. Im Vacuum<sup>1)</sup> lässt sich der Schmelzpunkt schärfer zu 215° bestimmen. Aus wässriger Lösung krystallisiert die Base in steifen dünnen Nadeln oder dünnen Prismen. Ebenso krystallisiert die wasserfreie Substanz beim Erkalten der heissgesättigten Lösung in Benzol. Von kochendem Wasser sind zur Lösung weniger, als gleiche Theile nötig, bei 19° dagegen 132 Theile, sodass die Substanz aus Wasser fast ohne Verlust umkrystallisiert werden kann. Auch in heissem Alkohol ist die wasserhaltige Substanz sehr leicht löslich (in weniger, als 2 Theilen), ziemlich leicht in kaltem Alkohol. Von warmem Essigester und Chloroform wird sie nur schwierig aufgenommen. Das wasserfreie Desoxytheobromin löst sich in heissem Alkohol ziemlich schwer, noch schwerer in warmem Benzol und Essigester, leicht dagegen in Chloroform. Von verdünnten Mineralsäuren wird der Körper leicht gelöst, von Alkalien nicht leichter, als von Wasser.

Die wässrige Lösung des Desoxytheobromins reagiert neutral, sie liefert mit Quecksilberkaliumjodid, Cadmiumkaliumjodid und Phosphorwolframsäure keinen Niederschlag. Wismuthkaliumjodid erzeugt einen voluminösen, flockigen, ziegelrothen Niederschlag, der im ersten Moment amorph, beim Stehen fein krystallinisch wird. Die Reaction ist äusserst empfindlich. Die Lösung 1:10000 liefert ohne Weiteres noch eine kräftige Fällung, die Lösung 1:20000 wenigstens dann, wenn ein grosser Ueberschuss des Reagens vermieden wird. — Phosphormolybdänsäure: schmutzig brauner, beim Stehen nachdunkelnder Niederschlag. — Tannin: harziger, weisser Niederschlag, beim Erwärmen leicht löslich. — Nessler's Reagens: zunächst eine beim Umschütteln wieder verschwindende Trübung, im Ueberschuss zugesetzt, gelatinöser Niederschlag. — Jodjodwasserstoff: sofort braune, amorphe Fällung, welche bald krystallinisch und fast schwarz wird. Beim Erhitzen tritt Lösung zu einer gelbrothen Flüssigkeit ein. — Silbernitrat fällt einen käsigen, aus haarförmigen Nadelchen bestehenden Niederschlag, der sich beim Erwärmen leicht auflöst und beim Erkalten wieder krystallisiert. Auch in verdünnter Salpetersäure ist der Niederschlag leicht löslich. — Quecksilberchlorid fällt farbloses feinkristallinisches Desoxytheobromin-Mercurichlorid (s. u.), Pikrinsäure ebenso das gelbe Pikrat. — Kaliumpermanganat, sowie Bromwasser werden von der wässrigen Lösung des Desoxytheobromins sofort entfärbt. Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Kupferlösung bildet sich rasch ein dunkelbrauner Niederschlag,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 301, 305.

z. Th. als Spiegel, dagegen bleibt Fehling'sche Lösung selbst bei kurzem Kochen unverändert. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen reducirt, auch Silberacetat scheidet schon bei gelindem Erwärmen Silber, z. Th. als Spiegel ab, die wässrige Lösung der oben beschriebenen Silbernitratverbindung aber wird nur bei längerem Kochen mit überschüssigem Silbernitrat oxydirt.

Wird das Desoxytheobromin in verdünnter Salzsäure gelöst, mit etwas Kaliumchlorat erwärmt und die Lösung auf dem Wasserbade verdampft, so liefert der Rückstand mit Ammoniak eine schöne Murexidfärbung.

Von kochender Baryhydrat-Lösung wird die Base langsam unter Abspaltung von 1 Mol.-Gew. Kohlensäure zerstört. Die weiteren Producte wurden nicht untersucht. — Schwach saure Lösungen des Desoxytheobromins färben sich beim Stehen an der Luft röthlich. Eine Lösung in 10-prozentiger Salzsäure bleibt auch beim Kochen farblos, heisse 50-prozentige Schwefelsäure dagegen ruft langsam eine goldgelbe Färbung hervor.

Mit Benzaldehyd reagirt das Desoxytheobromin auch bei dem Siedepunkt des Ersteren nicht, sondern scheidet sich aus der entstehenden Lösung beim Erkalten unverändert wieder ab.

#### Salze und Metallsalzverbindungen des Desoxytheobromins.

**Chlorhydrat.**  $C_7H_{11}N_4OCl$ . — Das Salz wird am schönsten erhalten, wenn die wasserhaltige Base in der fünffachen Menge Alkohol gelöst und etwas mehr, als die berechnete Menge Salzsäure zugegeben wird. Es ist an der Luft nicht zerfliesslich, aber in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Aus der heiss gesättigten Lösung krystallisiren grosse Prismen. Alkohol nimmt das Salz auch in der Wärme nur sehr schwer auf.

0.2922 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 0.2046 g AgCl.

$C_7H_{10}N_4OCl$ . Ber. HCl 17.98. Gef. HCl 17.77.

Die wässrige Lösung des salzauren Desoxytheobromins reagirt auf Lakmus, wie Methyloange sauer. Durch Alkali, kohlensaures Alkali oder Ammoniak wird aus ihr, wenn sie nicht gar zu verdünnt ist, die Base krystallinisch gefällt. — Kupferacetat erzeugt in der Lösung des Hydrochlorats bei gelindem Erwärmen eine milchige Trübung, neben welcher beim Erkalten feine, weisse Nadelchen auftreten. Die letzteren sind wohl, analog der beim Desoxycaffein analysirten Substanz, eine Verbindung von Desoxytheobromin und Kupferchlorid.

Das Chloroplatinat des Desoxytheobromins fällt aus nicht allzu verdünnter Lösung des Hydrochlorats durch Platinchlorid als goldgelber feinkörniger Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen ziemlich leicht auflöst und beim Erkalten in gleicher Form krystallisiert.

Desoxytheobrominpikrat wird auch aus sehr verdünnter wässriger Lösung der Base auf Zusatz von Pikrinsäurelösung als goldgelber feinkristallinischer Niederschlag abgeschieden.

0.1269 g (bei 1° getrocknete) Sbst.: 27.1 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{13}H_{13}N_7O_8$ . Ber. N 24.81. Gef. N 24.68.

Das Salz löst sich erst in etwa 600 Theilen kochenden Wassers. Es verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech schwach, im Schmelzpunktstäbchen erhitzt, zersetzt es sich bei etwa 205° unter Gasentwicklung.

Desoxytheobromin - Mercurichlorid,  $C_7H_{10}N_4O \cdot HgCl_2$ , fällt als dicker, weißer, feinkristallinischer Niederschlag aus, wenn man die wässrige Lösung der Base mit überschüssigem Quecksilberchlorid versetzt.

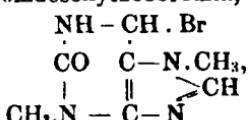
0.1603 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 17.2 ccm N (19.5°, 758 mm).

$C_7H_{10}N_4O \cdot HgCl_2$ . Ber. N 12.26. Gef. N 12.26.

Die Verbindung weicht also in der Zusammensetzung von der beim Desoxycaffein<sup>1)</sup> erhaltenen ( $C_8H_{12}N_4O \cdot 2HgCl_2$ ) ab. Die Substanz zersetzt sich zwischen 120° und 150° allmählich und bildet bei 150° eine dickflüssige trübe Masse. In heißem Wasser löst sie sich ziemlich leicht auf und scheidet sich, wenn nicht zu lange erhitzt wird, beim Erkalten unverändert wieder ab. Bei längerem Erhitzen der Lösung fällt langsam Calomel nieder.

#### Verhalten des Desoxytheobromins gegen Brom.

Die Einwirkung von Brom in wässriger Lösung auf die Base scheint zu einer ganzen Reihe von Spaltungsproducten zu führen, welche bisher nicht näher untersucht worden sind. Unter Wasserausschluss, nämlich in Chloroform- oder Eisessig-Lösung, verläuft dagegen die Bromirung allem Anschein nach so, dass zunächst ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Brom ersetzt wird und das entstehende Monobromdesoxytheobromin,



einen Theil des gebildeten Bromwasserstoffs bindend, als ein wenig beständiges Hydrobromat ausfällt. Dieses erste Product ist, wenn die Mengen nach der Gleichung



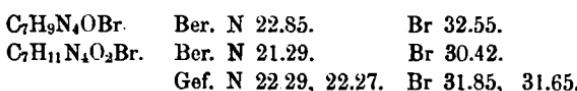
<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 76.

gewählt werden; wenig gelb gefärbt. Es verliert im Vacuum über Schwefelsäure Bromwasserstoff und färbt sich langsam roth. Sein Bromgehalt fand sich stets zwischen den für die Formeln  $C_7H_9N_4OBr$  und  $C_7H_{10}N_4OBr_2$  berechneten Zahlen. Das Product löst sich in etwa 14 Theilen siedender reiner Essigsäure auf und beim Erkalten krystallisiert ein gelblich gefärbtes Salz, welches sehr annähernd den für Monobromdesoxytheobromin sich errechnenden Bromgehalt zeigt.

$C_7H_9N_4OBr$ . Ber. Br 32.65. Gef. Br 32.93.

Dieses Product löst sich schon in etwa 6 Theilen kochenden Eisessigs. Ich halte es für das Monobromdesoxytheobromin oder für ein Gemenge desselben mit dem wasserfreien Bromhydrat des Dimethyloxypurins. (Letzteres löst sich in  $4\frac{1}{2}$  Theilen siedendem Eisessig).

Das ursprüngliche Bronirungsproduct löst sich in heissem Aethyl- und Methyl-Alkohol ebenfalls auf und beim Erkalten erscheinen Kry- stalle, deren Bromgehalt nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure sich stets niederer ergab, als er dem Monobromdes- oxytheobromin entspricht. Ich halte dafür, dass hier ein Gemenge des letzteren Körpers mit wasserhaltigem Dimethyloxypurinhydro- bromat verliegt, welch' letzteres im Vacuum ein Molekül Krystall- wasser zurückhält. Die Zahlen für den Brom- und Stickstoff-Gehalt liegen zwischen den für  $C_7H_9N_4OBr$  und  $C_7H_9N_4OBr \cdot H_2O$  be- rechneten.



Beim Umkristallisiren des ursprünglichen Bromirungsproductes sowohl aus Eisessig, als aus Alkohol, nehme ich also zum Mindesten eine theilweise Umlagerung im Sinne folgender Gleichung an.



Diese Umlagerung wird vollständig, sobald eine der genannten Krystallisationen mit Wasser behandelt wird. Es genügt, sie mit der gleichen Menge Wasser zu erwärmen und die Lösung mit Alkohol zu versetzen, um in reichlicher Menge sehr reines wasserhaltiges 3,7-Dimethyl-2-oxypyrimidinhydrobromat auskrystallisiren zu sehen.

Wenn in Chloroform- oder Eisessig-Lösung mehr als ein Molekül Brom auf ein Molekül Desoxytheobromin einwirkt, so entstehen roth-gelb gefärbte Niederschläge, welche beim gelinden Erwärmen mit Aceton in farblose, ihrerseits mit Wasser wieder Dimethyloxypurin-hydrobromat liefernde Salze übergehen und sich damit als Perbromide

charakterisiren. Beim Erwärmen mit Wasser lösen sie sich langsam zu einer farblosen Flüssigkeit. Auch hierbei scheint, wie bei der directen Bromirung einer wässrigen Lösung mit überschüssigem Brom, Spaltung des Moleküls einzutreten.

*3.7-Dimethyl-2-oxypurin.*

Die Oxydation des Desoxytheobromins in wässriger Lösung scheint meist eine tiefgehende Spaltung des Moleküls herbeizuführen. Ich habe solche Oxydationen bisher nicht näher untersucht. Durch überschüssiges Silberacetat lässt sich aber auch in wässriger Lösung recht glatt die Oxydation zum Dimethyloxypurin durchführen. Als Darstellungsmethode des Letzteren ist jedoch die eben besprochene Bromirung in Eisessiglösung oder endlich die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf eine solche Lösung vorzuziehen.

Oxydation mit Silberacetat. 2 g Desoxytheobromin wurden mit 80 g Wasser und 8 g Silberacetat etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade, dann ebenso lange über freier Flamme erwärmt, wobei sich reichlich Silber abschied. Das warme Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entsilbert und zur Trockne verdampft. Es blieben nach dem Trocknen bei 100° 1.6 g einer wenig gefärbten Masse zurück, welche nach einmaligem Umkristallisiren aus heißem Wasser unter Zusatz von Thierkohle reines Dimethyloxypurin lieferte.

Oxydation mit Brom. 5 g scharf getrocknetes Desoxytheobromin wird durch gelindes Erwärmen in 30 ccm reinem Eisessig gelöst und unter Kühlung und kräftigem Schütteln 4.8 g Brom in 20-proc. Eisessiglösung anfangs ziemlich rasch, dann langsamer zutropfen gelassen. Dabei schied sich ein schwach gelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag ab, dessen Farbe gegen Schluss etwas dunkler wurde. Seine Menge betrug 6.5 g. Er wurde mit der gleichen Menge Wasser erwärmt, dann 6 Theile heißen Alkohols zugegeben, mit Thierkohle kurze Zeit gekocht und heiß filtrirt. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten reines Dimethyloxypurinhydrobromat in einer Ausbeute von 60 pCt. der theoretisch berechneten Menge ab.

Oxydation mit Bleisuperoxyd<sup>1)</sup>). 6 g wasserfreies Desoxytheobromin wurden in 60 g Eisessig gelöst, die Lösung gekübt, bis ein Theil des Eisessigs erstarrt war und dann unter stetem Schütteln 9.6 g Bleisuperoxyd in kleinen Portionen eingetragen. Anfangs wird dasselbe fast momentan gelöst, später etwas langsamer. Die Reaction ist mit starker Wärmeentwicklung verbunden, durch Eiskühlung wird dafür gesorgt, dass stets etwas krystallisierte Essig-

<sup>1)</sup> Bleisuperoxyd und Eisessig ist meines Wissens bisher nicht als Oxydationsmittel angewandt worden. Nach der auffallend glatten Wirkung desselben im vorliegenden Falle glaube ich, dass es bei manchen ähnlichen Oxydationen gute Dienste thun dürfte.

säure vorhanden ist. Ein kleiner Theil des Bleisuperoxyds bleibt schliesslich auch nach längerem Schütteln ungelöst. Von diesem wird abfiltrirt, das Filtrat mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das schwach gefärbte Filtrat wird zur Trockne abgedampft und der Rückstand zur völligen Entfernung der Essigsäure unter mehrmaligem Verreiben bei 110° getrocknet. Er besteht dann aus etwas gelb gefärbtem Dimethyloxypurin. Zur Reinigung wird er aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkoble umkristallisiert. Die Ausbeute an umkristallisiertem, nur noch schwach gelblich gefärbtem Product betrug etwa 75 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Das 3.7-Dimethyl-2-oxypurin krystallisiert aus concentrirter, heißer, wässriger Lösung in farblosen Blättchen oder Prismen, welche, zwischen Papier getrocknet, ein fettig anzufühlendes Krystallpulver bilden. Dieselben enthalten zwei Moleküle Krystallwasser, welche langsam im Vacuum über Schwefelsäure, rasch bei 100° entweichen.

0.7988 g: 0.1445 g Verlust.

0.8258 g: 0.1488 g Verlust.

$C_7H_8N_4O \cdot 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  18.00. Gef.  $H_2O$  18.09, 18.02.

0.1573 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 0.2942 g  $CO_2$ , 0.0706 g  $H_2O$ .

0.0965 g Sbst.: 29.0 ccm N (21°, 757 mm).

$C_7H_8N_4O$ . Ber. C 51.22, H 4.82, N 31.15.

Gef. » 51.01, » 4.99, » 34.07.

Das wasserfreie Dimethyloxypurin sintert beim Erhitzen gegen 250° etwas zusammen und schmilzt bei 256—257° (uncorr.). Bei einem Verweilen im heißen Bade färbt sich die Probe schwarz. Beim Uebergießen mit Wasser erwärmt sich die wasserfreie Substanz ziemlich stark und löst sich schon in weniger als der gleichen Menge heißen Wassers, ist aber auch in kaltem Wasser sehr viel leichter löslich, als das Desoxytheobromin. Die wasserfreie Base braucht von siedendem, reinem Alkohol etwa 22 Theile, von kochendem Chloroform 60—70 Theile zur Lösung, in heißem Essigester löst sie sich sehr schwer, noch schwerer in Benzol.

Die wässrige Lösung des Dimethyloxypurins reagirt neutral. Pikrinsäure, Cadmiumkaliumjodid, Quecksilberkaliumjodid, Phosphorwolframsäure erzeugen in etwa 5-proc. Lösung keinen Niederschlag. Wismuthkaliumjodid erzeugt in der Kälte einen amorphen, rothbraunen Niederschlag, der sich beim Erwärmen, je nach seiner Menge, vorübergehend auflöst, um dann rasch zu krystallisieren, oder aber sich direct in prächtige, zinnöberrothe Krystalle umwandelt. Dieselben bestehen für gewöhnlich aus flächenreichen Prismen und Pyramiden, unter denen sich einzelne, charakteristische, sechsseitige Tafeln mit einem spitzen Winkel von 85—90°

finden<sup>1)</sup>). Letztere überwiegen, wenn man eine verdünnte Lösung der Base mit wenigen Tropfen des Reagens füllt, gelinde erwärmt, bis eben Lösung eingetreten ist, und dann stehen lässt. Beim Kochen der Flüssigkeit verfärbten sich die zinnoberrothen Krystalle, ohne sich zu lösen. **Phosphormolybdänsäure**: schwach gelblicher, feinpulveriger, nicht deutlich krystallinischer Niederschlag, der sich auch beim Kochen nicht verändert. **Tanninlösung**: dicker harziger Niederschlag, löslich im Ueberschuss des Reagens. **Nessler's Reagens**: rostbraune Fällung. **Jodjodwasserstoff**: fast schwarzer Niederschlag. Eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von **Ferrocyankalium** erzeugt eine rostgelbe Färbung. **Silbernitrat** liefert mit einer 5-proc. Lösung des Dimethyloxypurins erst bei einem Stehen schwere, farblose, spießige Krystalle ohne scharf ausgebildete Flächen. **Quecksilberchlorid** erzeugt einen dichten, aus feinen, farblosen Nadelchen bestehenden Niederschlag, der beim Erhitzen ziemlich schwer in Lösung geht und beim Erkalten als lange dünne Nadeln wiedererscheint. **Kaliumpermanganat** wird in der Kälte von der Lösung des Dimethyloxypurins nur langsam. **Bromwasser** dagegen sofort entfärbt. Letzteres erzeugt auch im Ueberschuss zugesetzt keinen Niederschlag. Mit **chlorsaurem Kalium** und **Salzsäure** oxydirt, liefert das Dimethyloxypurin eine deutliche **Murexidreaction**. Von Mineralsäuren wird die Base leicht aufgenommen, dagegen ist sie in Alkalien nicht leichter löslich, als in Wasser. Die Salze mit Mineralsäuren sind zum grossen Theil schön krystallisiert.

#### Salze des 3,7-Dimethyl-2-oxyurins.

**Hydrochlorat**. — Dasselbe krystallisiert aus einer concentrirten wässrigen Lösung der Base bei Zusatz von Salzsäure und Alkohol langsam in stark lichtbrechenden, farblosen Prismen. Es ist in reinem Alkohol unlöslich, in Wasser leichtlöslich.

0.2639 g *vacuumtrockene* Sbst.: 0.1846 g AgCl.

$C_7H_9N_4OCl$ . Ber. Cl 17.70. Gef. Cl 17.30.

**Hydrobromat**. — Die Darstellung des Hydrobromats aus dem **Desoxytheobromin** ist oben beschrieben. Zur Reinigung wurde das Salz mehrmals in wenig heissem Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Es hat dann die Zusammensetzung  $C_7H_{11}N_4O_2Br$  und enthält ein Molekül Krystallwasser, welches im Vacuum über Schwefelsäure nicht rasch jedoch bei  $100^\circ$  entweicht.

0.2846 g *vacuumtrockene* Sbst.: 0.2023 g AgBr.

0.1496 » Sbst.: 27.7 ccm N ( $20^\circ$ , 743 mm).

0.1247 » » : 23.65 ccm N ( $21^\circ$ , 740 mm).

0.9561 » verloren bei  $100^\circ$  0.0671 g.

0.4493 » » »  $100^\circ$  0.0310 «.

<sup>1)</sup> Der Winkel wurde unter einem mit Fadenkreuz und Gradtheilung versehenen Mikroskop an einer Reihe von Krystallen bestimmt.

$C_7H_9N_4OBr$ ,  $H_2O$ . Ber. Br 30.12, N 21.29,  $H_2O$  6.81.  
 Gef. » 30.25, » 21.15, 20.98, » 7.02, 6.90.  
 0.2906 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 0.2225 g AgBr.  
 $C_7H_9N_4OBr$ . Ber. Br 32.65. Gef. Br 32.58.

Das zur letztangeführten Wasser- und Brom-Bestimmung verwendete Salz war aus durch Silberacetat bereitetem Dimethyloxypurin durch Lösen in Bromwasserstoffssäure und Fällen mit Alkohol bereitet.

Das Hydrobromat krystallisiert aus concentrirter, heißer, wässriger Lösung direct, aus verdünnterer nach Zusatz von Alkohol in grossen farblosen Prismen. Es ist in heißem Wasser äusserst leicht löslich. Dagegen löst sich das wasserfreie Salz in reinem Alkohol nur ganz wenig, von kochendem Eisessig sind zu seiner Lösung 4.5 Theile, also wesentlich weniger nöthig, als zur Lösung der primären Bromirungsproducte des Desoxytheobromins (s. oben).

**Bisulfat.** — Dasselbe wird aus einer concentrirten Lösung der Base in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure durch Alkohol sofort krystallinisch gefällt. Es enthält kein Krystallwasser.

0.3362 g Sbst.: 0.2968 g  $BaSO_4$ .

$C_7H_9N_4O$ ,  $H_2SO_4$ . Ber.  $H_2SO_4$  37.45. Gef.  $H_2SO_4$  37.19.

**Pikrat.** Das Salz krystallisiert bei längerem Stehen in centimeterlangen, steifen, dünnen Prismen in gestreckter Form, wenn man die Base mit der berechneten Menge Pikrinsäure in concentrirter warmer Lösung zusammenbringt. Die Prismen enthalten Krystallwasser, welches sie langsam im Vacuum, rasch bei 100° abgeben.

0.8137 g Sbst. verloren 0.0361 g.

$C_{13}H_{11}N_7O_8$ ,  $H_2O$ . Ber.  $H_2O$  4.38. Gef.  $H_2O$  4.44.

0.1096 g bei 100° getrocknete Sbst.: 24.2 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{13}H_{11}N_7O_8$ . Ber. N 24.94. Gef. N 24.83.

Das Pikrat ist in warmem Wasser leicht löslich.

**Chloroplatinat.** — Wenn eine Lösung des Dimethyloxypurins in überschüssiger verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid versetzt wird, so fällt meist zunächst nichts aus. Beim Reiben mit dem Glasstab erfolgt dann plötzlich Krystallisation des charakteristischen Doppel-salzes. Es enthält kein Krystallwasser.

0.2067 g Sbst.: 0.0540 g Pt.

$(C_7H_9N_4O)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 26.42. Gef. Pt 26.12.

Das Chloroplatinat löst sich bei 16.5° in 324 Theilen Wasser, bei Siedetemperatur in etwa 34 Theilen. Es krystallisiert aus concentrirteren Lösungen beim Erkalten (oder auch direct bei der Entstehung) in millimeterlangen, goldgelben, gut ausgebildeten, flächenreichen Prismen mit schießen Endflächen. Aus verdünnteren Lösungen, besonders bei Gegenwart von überschüssigem Platinchlorid, krystallisieren tafelförmige Krystallchen, welche unter dem Mikroskop als

spitze Rhomben mit zwei bandartig verstärkten Seiten erscheinen. Ihr spitzer Winkel ist unter dem Mikroskop bequem messbar zu 55—58°. Die Krystalle sind stark doppelbrechend und zeigen prächtige Farben. Der Auslöschwinkel gegen die Richtung der nicht bandartig verstärkten Kanten wird verschieden gefunden, je nachdem die Krystalle auf der einen oder anderen Endfläche aufliegen. Bei solchen, bei denen sich stumpfer Winkel und bandartige Seite im Sinne des Uhrzeigergangs folgen, wurde er im Mittel zu 25°, bei den übrigen zu 20° gefunden<sup>1</sup>). Die bequeme Bestimmbarkeit dieser Zahlen machen das Chloroplatinat zur Identificirung des 3,7-Dimethyl-2-oxypurins besonders brauchbar (vgl. unten).

#### Methylirung des 7-Methyl-2-oxypurins.

Das 7-Methyl-2-oxypurin habe ich aus 7 Methyl-2,6-dichlorpurin<sup>2</sup>) nach den von Emil Fischer angegebenen Methoden<sup>3</sup>) über das 7-Methyl-2-chlorpurin dargestellt. 0.4 g desselben wurden in 2.65 ccm Normalkalilauge gelöst und mit 0.4 g Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei 60—80° geschüttelt, bis das Jodmethyl verschwunden war (etwa 30 Minuten). Die Lösung reagierte noch minimal alkalisch und wurde durch einen Tropfen sehr verdünnter Salzsäure neutralisiert.

Beim Abdampfen hinterblieb ein Syrup, der auch bei längerem Stehen nur zum kleinsten Theil krystallinisch wurde. Zur Entfernung des Jodkaliums wurde der Syrup mit Wasser aufgenommen und frisch gefälltes Silberoxyd zugesetzt, bis es nicht mehr angegriffen wurde. Das Filtrat vom Silberjodid wurde mit Kohlensäure gesättigt, zur Trockne verdampft und mehrmals mit heißem Alkohol ausgezogen. Dieser hinterliess beim Verdampfen einen wenig gefärbten Rückstand, welcher nach zweimaligem Umkristallisiren aus heißem Wasser und Trocknen bei 100° beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhren genau das gleiche Verhalten zeigte, wie eine am selben Thermometer erhitzte Probe von Dimethyloxypurin aus Desoxytheobromin (Sintern bei 250°, Schmelzen bei 256° uncorr.). Zur weiteren Identificirung wurde das Methylirungsproduct in das Platindoppelsalz übergeführt und dieses unter dem Mikroskop mit dem oben beschriebenen Präparat aus Desoxytheobromin verglichen. Da die sämmtlichen, dort angegebenen Zahlen hier ganz ebenso wieder gefunden wurden, ist die Identität der beiden Präparate trotz der geringen Menge des zur Verfügung gestandenen Methylirungsproductes ausser allen Zweifel gestellt.

<sup>1</sup>) Die Zahlen sind als Mittel aus je einer Reihe von Beobachtungen an verschiedenen Krystallindividuen berechnet.

<sup>2</sup>) Das Präparat verdanke ich der Firma C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof.

<sup>3</sup>) Diese Berichte 32, 2557 und 2559

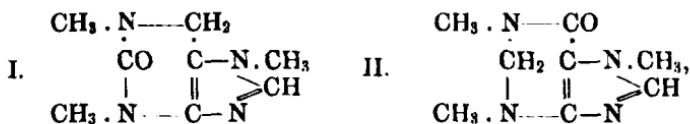
Die weitere Einwirkung von Jodmethyl auf das 3.7-Dimethyl-2-oxypurin führt wahrscheinlich zu einem Gemische zweier Jodmethylate, von denen eines das Jodmethyl am Stickstoff 1 angelagert enthält. Näheres darüber wird in der folgenden Abhandlung mitgetheilt.

Bei diesen Versuchen hat mich Hr. Dr. Albert Veit eifrigst unterstützt, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

478. Thomas B. Baillie und Julius Tafel:  
Ueber Desoxycaffein.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]  
(Eingegangen am 15. November.)

Zu Beginn dieses Jahres<sup>1)</sup>) haben wir darüber berichtet, dass das Caffein in schwefelsaurer Lösung elektrolytisch reducirt werden kann zu dem sauerstoffärmeren Körper  $C_8H_{12}N_4O$ , den wir Desoxycaffein genannt haben. Wir haben dieses Reductionsproduct als den leichtest zugänglichen Repräsentanten einer neuen Körperklasse, der Dihydrooxypurine, einer etwas eingehenderen Untersuchung unterzogen, vorzüglich mit dem Ziele, sichere Anhaltspunkte für die Wahl zwischen den beiden, von vornherein gleich wahrscheinlichen Formeln:



zu finden.

Die Untersuchung hat zu Gunsten der Formel I entschieden, sodass also das Desoxycaffein als 1.3.7-Trimethyl-2-oxy-1.6-dihydropurin zu bezeichnen ist.

Mit dieser Auffassung stehen die Producte der Spaltung des Desoxycaffeins mit kochender Barytlösung, soweit wir sie isoliren konnten, im Einklang. Wir fanden, dass dabei eine Aminosäure, neben Ameisensäure und Kohlensäure, ferner ein Mol.-Gew. Ammoniak und zwei Mol.-Gew. Methylamin aufraten. Mit der Formel II würde sich dieser Befund kaum in ungezwungener Weise vereinigen lassen. Da es jedoch bisher nicht gelungen ist, die erwähnte Aminosäure (wohl  $\alpha$ -Methylamino- $\beta$ -oxybuttersäure) in reiner Form abzuscheiden und zu identifizieren, so mag diese Beweisführung nicht zwingend erscheinen. Das Desoxycaffein zeigt in seinen Reactionen eine so weit gehende Analogie mit dem Reductionsproduct des Theobromins, für welches

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 69.