

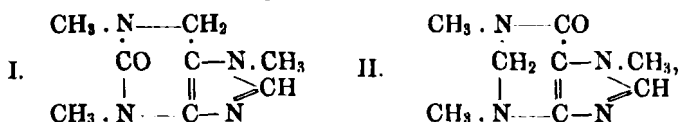
Die weitere Einwirkung von Jodmethyl auf das 3.7-Dimethyl-2-oxypurin führt wahrscheinlich zu einem Gemische zweier Jodmethylate, von denen eines das Jodmethyl am Stickstoff 1 angelagert enthält. Näheres darüber wird in der folgenden Abhandlung mitgetheilt.

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 Desoxycaffeïn.**

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

Zu Beginn dieses Jahres¹⁾ haben wir darüber berichtet, dass das Caffeïn in schwefelsaurer Lösung elektrolytisch reducirt werden kann zu dem sauerstoffärmeren Körper $C_8H_{12}N_4O$, den wir Desoxycaffeïn 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.

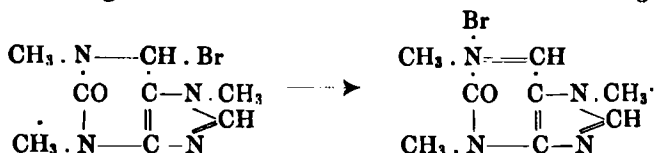
Die Untersuchung hat zu Gunsten der Formel I entschieden, so dass also das Desoxycaffeïn als 1.3.7-Trimethyl-2-oxy-1.6-dihydropurin zu bezeichnen ist.

Mit dieser Auffassung stehen die Producte der Spaltung des Desoxycaffeïns 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 auftraten. 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 α -Methylamino- β -oxybuttersäure) in reiner Form abzuscheiden und zu identificiren, so mag diese Beweisführung nicht zwingend erscheinen. Das Desoxycaffeïn zeigt in seinen Reactionen eine so weit gehende Analogie mit dem Reductionsproduct des Theobromins, für welches

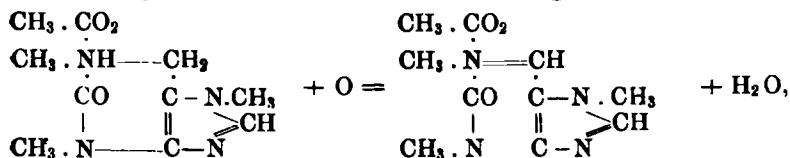
¹⁾ Diese Berichte 32, 69.

die Natur als 2-Oxy-1.6-dihydropurinderivat sicher festgestellt ist¹⁾, dass es von vornherein kaum zulässig schien, für beide Körper verschiedenartige Constitution anzunehmen. Diese Analogie tritt z. B. sehr auffallend hervor im Verhalten bei gemässiger Oxydation in saurer Lösung und bei der Bromirung unter Wasserausschluss, deren Untersuchung schliesslich auch zu einem entscheidenden Constitutionsbeweis geführt hat.

Die Bromirung führt wohl wahrscheinlich primär zu einem Monobromdesoxycaffeïn, welches aber ebensowenig wie das Monobromdesoxytheobromin in reinem Zustande fassbar ist, sondern sich sehr rasch nach folgendem Schema in ein Ammoniumbromid umlagert:

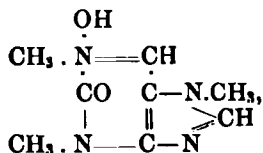


Wenn ferner das Desoxycaffeïn in Eisessiglösung mit Bleisuperoxyd behandelt wird, so entsteht das dem eben formulirten Ammoniumbromid entsprechende Acetat nach der Gleichung:



ganz analog der Bildung von 3.7-Dimethyl-2-oxypurin durch Behandlung von Desoxytheobromin mit dem gleichen Oxydationsmittel.

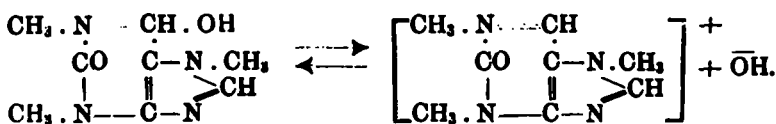
An der Natur dieser Salze als quaternärer Ammoniumsalze lassen ihre Eigenschaften kaum einen Zweifel. Durch Alkali wird aus ihrer wässrigen Lösung eine krystallisirte Base abgeschieden von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$, welcher folgerichtig zunächst die Formel:



zugeschrieben werden wird. Die Eigenschaften der wässrigen Lösung des Körpers stimmen in der That mit einer solchen Formel überein. Es sind diejenigen einer recht starken Ammoniumbase. Dagegen ist es uns nicht unwahrscheinlich, dass der krystallisirte Körper in Uebereinstimmung mit der neuerdings von A. Hantzsch ver-

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

tretenen Ansicht¹⁾, nicht die Ammoniumhydroxydform, sondern eine Pseudoform, vielleicht das 1.3.7-Trimethyl-2.6-oxy-1.6-dihydropurin sei. Es würde dann bei der Krystallisation des Körpers der folgende Umlagerungsprocess in der einen, bei der Auflösung desselben in Wasser in der andern Richtung vor sich gehend angenommen werden müssen:



Der Vorgang in der Richtung des oberen Pfeils wäre der für die Bromverbindungen angenommenen Umlagerung ganz analog.

Für eine solche Auffassung spricht die den Eigenschaften der wässrigen Lösung gegenüber auffallende Unfähigkeit des krystallisierten Körpers Kohlensäure zu binden, ferner vielleicht auch sein Verhalten beim Erhitzen. Er verliert nämlich dabei Wasser und geht in ein Substanzgemenge über, welches, neben nicht krystallisirenden Körpern, Caffeïn und Desoxycaffeïn enthält, und zwar entspricht die Menge des Caffeïns ziemlich genau der Reaktionsgleichung:



während Desoxycaffein nur in geringer Menge isoliert werden konnte, die undefinierten Beimengungen also auf seine Kosten entstanden zu sein scheinen. Dieser Vorgang mag unter der Annahme der Carbinolform für unsere Base etwas verständlicher sein, als unter Annahme der Ammoniumhydroxydform.

Die Reaction bietet einen allerdings ziemlich verlustreichen Weg, vom Desoxycaffein zum Caffein zurückzukehren. Unsere Versuche, diese Rückverwandlung auf einfachere Weise zu erzielen, sind bisher ohne Erfolg geblieben.

Der Uebergang in die Base $C_8H_{12}N_4O_2$, welche wir bis auf Weiteres als 3.7-Dimethyl-2-oxy-purin-1-methylhydroxyd bezeichnen wollen, hat endlich auch einen directen Beweis für die Constitution des Desoxycaffeins als 2-Oxy-purinderivat zu bringen erlaubt. Dieselbe Base lässt sich nämlich aus dem Producte der Addition von Jodmethyl an das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene 3.7-Dimethyl-2-oxy-purin bereiten, wenn man es mit Alkali behandelt. Da nun bei der letzteren Art der Entstehung ebenso wenig wie bei der aus Desoxycaffein ein Platzwechsel des Carbonylsauerstoffs annehmbar erscheint, so darf damit der gesuchte Beweis als erbracht gelten, einerlei welche Formel der Base $C_8H_{12}N_4O_2$ zukomme.

¹⁾ Vergl. die Abhandlung von Hantzsch und Kalb »über Pseudoammoniumbasen« in diesem Hefte S. 3109.

Desoxycaffein.

(1.3.7-Trimethyl-2-oxy-1.6-dihydropurin.)

Caffein löst sich in 50 procentiger Schwefelsäure so leicht, dass in der Concentration 30 g im Liter gearbeitet werden kann. Eine verdünntere Säure anzuwenden ist nicht vortheilhaft, weil aus ihr leicht Caffeinsulfat auskrystallisirt. Bei Anwendung der genannten Concentration, einer Stromstärke von 120 Ampère pro Liter und einer Bleikathode von 1000 qcm Oberfläche pro Liter Kathodenflüssigkeit, ferner einer Temperatur von etwa 18°, ist die Reaction, wenn gewisse Vorsichtsmaassregeln¹⁾ sorgfältig eingehalten werden, in etwa 3 Stunden beendet. Man kann das Ende der Reaction daran ersehen, dass eine Probe der Flüssigkeit, nach dem Verdünnen mit Wasser, beim Ausschütteln mit Chloroform und Abdunsten des Letzteren keinen krystallinischen Rückstand von Caffein mehr liefert. Die farblose Reductionsflüssigkeit wird in der früher beschriebenen Weise, aber vortheilhaft unter Ausschliessung jeder stärkeren Erwärmung verarbeitet. Die Chloroformlösung des Products wird am besten nach oberflächlichem Trocknen mit Kaliumcarbonat im Vacuum bei 40° abdestillirt. Wenn richtig operirt wurde, bleibt das Product als wenig gelblich gefärbte Krystallmasse zurück, welche nach sorgfältigem Trocknen im Vacuum bei 60° etwa $\frac{3}{4}$ vom Gewicht des angewendeten Caffeins, d. h. etwa 80 pCt. der theoretisch möglichen Menge, beträgt. Meist enthält dieses Product etwas unverändertes Caffein. Der Umstand, dass die Desoxycaffeinsalze im Vergleich zu denen des Caffeins von Wasser nur wenig hydrolytisch gespalten werden, bietet eine sehr einfache Reinigungsmethode dar. Man löst das getrocknete Rohproduct in der berechneten Menge Salzsäure (gleiche Moleküle) auf, schüttelt einige Male mit Chloroform aus, um Caffein zu entfernen, wobei auch färbende Beimengungen ausgezogen werden, macht dann alkalisch und nimmt nun das Desoxycaffein mit Chloroform auf.

Molekulargewicht des Desoxycaffeins. Wir haben dasselbe an reinem, aus dem mehrmals umkrystallisirten Hydrochlorat dargestellten Desoxycaffein durch ebullioskopische Untersuchung der alkoholischen Lösung bestimmt.

0.4778 g Sbst. in 10.57 g Alkohol: 0.300° Erhöhung.

0.7925 g Sbst. in 10.57 g Alkohol: 0.470° Erhöhung.

$C_8H_{12}N_4O$. Ber. M 180. Gef. M 179, 183.

¹⁾ Vergl. das in der vorhergehenden Abhandlung unter Desoxytheobromine Gesagte. Ferner diese Berichte 32, 75 und Annal. d. Chem. 301, 301. Die dort beschriebene Versuchsanordnung, nach welcher die Kathode als Rührer benutzt wurde, haben wir in der Folge nicht mehr angewendet, weil das Rühren die Operation wesentlich complicirt und den Process nicht in entsprechendem Maasse beschleunigt.

Chemisches Verhalten. Den früher gemachten Angaben ¹⁾ tragen wir noch Folgendes nach: Mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt, liefert das Desoxycaffeïn die Murexidreaction sehr deutlich. Silbernitrat erzeugt in der wässrigen Lösung der Base keinen Niederschlag, die Flüssigkeit färbt sich aber rasch roth und beim Erwärmen tritt Abscheidung eines Silberspiegels ein.

Benzaldehyd scheint nicht fähig zu sein, mit der Methylen-Gruppe des Desoxycaffeïns zu reagiren. Die Base löst sich in siedendem Benzaldehyd leicht auf, krystallisirt aber beim Erkalten unverändert wieder aus.

Verhalten gegen Alkali. Aus concentrirter wässriger Lösung wird das Desoxycaffeïn durch Alkalizusatz abgeschieden. Bei zehnstündigem Stehen einer Lösung der Base in der auf gleiche Moleküle berechneten Menge Normalnatronlauge konnten wir keine Veränderung constatiren. Auch nach 12-stündigem Erhitzen gleicher Moleküle Base und Natron in concentrirter Lösung am Rückflusskühler auf 100°, bei welchem sich die beginnende Zersetzung durch das Entweichen alkalisch reagirender Dämpfe verrieth, schied sich die Hälfte des Desoxycaffeïns beim Erkalten direct wieder ab, und beim Ausziehen der dunkelrothen alkalischen Mutterlauge mit Chloroform wurde noch ein weiteres Viertel des Ausgangsmaterials wiedergewonnen. Das Desoxycaffeïn unterscheidet sich also in der Beständigkeit gegen Alkali sehr scharf vom Caffeïn, welches von Alkali schon in der Kälte aufgespalten wird.

Verhalten gegen Säuren. Umgekehrt ist das Desoxycaffeïn gegen warme Säuren weniger beständig, als das Caffeïn. Wir haben das Verhalten gegen 50-procentige Schwefelsäure, welche bei der Darstellung des Körpers verwendet wird, etwas näher untersucht. Eine Lösung des Desoxycaffeïns in der 10-fachen Menge jener Schwefelsäure färbt sich bei 48-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur nur wenig, und es konnten durch Abstopfen der Säure und sorgfältiges Ausziehen mit Chloroform 88 pCt. der Base wiedergewonnen werden. Wurde dagegen eine solche Lösung auf 100° erhitzt, so färbte sie sich anfangs schwach gelb und allmählich tief rothbraun. Gase werden dabei nicht entwickelt. Nach 12-stündigem Erhitzen konnte aus der Flüssigkeit Desoxycaffeïn nicht mehr isolirt werden. Die Zersetzungsproducte wurden nicht näher untersucht.

Salze und Metallsalzverbindungen des Desoxycaffeïns.

Hydrochlorat. Dasselbe ist schon früher analysirt worden. Es wird am besten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der

¹⁾ Diese Berichte 32, 76. In dem dort stehenden Satze: Concentrirte Schwefelsäure oxydirt das Desoxycaffeïn unter heftiger Reaction ist statt »Schwefelsäure« »Salpetersäure« zu setzen.

Base mit einem geringen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure dargestellt. Das Salz löst sich in 5.5 Theilen siedendem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten in farblosen Nadeln. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen fängt das Salz bei etwa 185° an, sich zu färben und schmilzt bei 220° (uncorr.) unter Gasentwicklung.

Desoxycaffeïn-Sulfat, $C_8H_{12}N_4O \cdot H_2SO_4$, wird ebenfalls am Besten durch Zusatz eines geringen Ueberschusses von Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung der Base dargestellt und zur Reinigung aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

0.2536 g vacuumtrockene Sbst.: 0.2102 g $BaSO_4$.

$C_8H_{12}N_4O \cdot H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 35.25. Gef. H_2SO_4 34.86.

Das Sulfat ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Von siedendem Alkohol sind etwa 30 Theile zur Lösung nöthig. Beim Erkalten krystallisiren feine, zum Theil büschelförmig vereinigte, farblose Nadeln. Beim Erhitzen beginnt das Salz, sich bei ca. 195° rothbraun zu färben, um bei 205—210°, je nach Schnelligkeit des Erhitzens, unter Gasentwicklung zu schmelzen. Dabei tritt in reichlicher Menge Schwefelwasserstoff auf.

Desoxycaffeïn-Nitrat fällt als bald erstarrendes Oel aus, wenn eine Chloroformlösung der Base mit einer eben solchen von reinem Salpetersäurehydrat versetzt wird.

Desoxycaffeïn-Kupferchlorür. Wie schon früher erwähnt¹⁾, liefert die wässrige Lösung des Hydrochlorats der Base beim Erwärmen mit Kupferacetatlösung einen krystallinischen Niederschlag. Es rührt dies daher, dass ein Theil der Base durch die Kupferlösung oxydirt wird und ein anderer Theil sich mit dem gebildeten Kupferchlorid zu einer unlöslichen Verbindung der Zusammensetzung $C_8H_{12}N_4O, CuCl$ vereinigt. Der Körper wird am Besten dargestellt, indem man 10 Theile salzsaures Desoxycaffeïn und 37 Theile Kupferacetat in 70° warmer, concentrirter Lösung zusammenbringt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung farbloser, asbestähnlicher Nadelchen, welche allmählich das Ganze in einen dicken Brei verwandeln. Sie wurden mit kaltem Wasser gewaschen und erwiesen sich als krystallwasserfrei

0.1120 g Sbst.: 20.2 ccm N (20°, 750 mm).

0.2530 g Sbst.: 0.0725 g Cu_2S .

0.2639 g Sbst.: 0.1348 g $AgCl$.

$C_8H_{12}N_4O \cdot CuCl$. Ber. N 20.10, Cu 22.64, Cl 12.75.

Gef. » 20.10, » 22.83, » 12.66.

Die Verbindung ist vollkommen farblos und luftbeständig. In kaltem Wasser, Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt sich die Substanz ganz allmählich und

¹⁾ Diese Berichte 32, 77.

färbt sich gelb, bleibt aber in der Hauptsache ungelöst. Unter Luftabschluss erhitzt, bleibt die Substanz bis gegen 230° unverändert und zersetzt sich dann allmählich.

Dass hier in der That eine Doppelverbindung von Desoxycaffeïn und nicht etwa die eines Oxydationsproductes vorliegt, wurde durch Zerlegen der Substanz mit Schwefelwasserstoff, Abfiltriren des Schwefelkupfers und Ausziehen des alkalisch gemachten Filtrates mit Chloroform erwiesen, welch' Letzteres beim Verdunsten reines Desoxycaffeïn hinterliess.

Desoxycaffeïn-Jodmethylat. Desoxycaffeïn löst sich in Jodmethyl leicht auf. Wird Letzteres direct wieder verdunstet, so bleibt unveränderte Base zurück, dagegen vereinigen sich die Agentien bei 100° ziemlich rasch. Nach zweistündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° findet man nach dem Erkalten eine wenig gefärbte Krystallmasse. Sie wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

0.1745 g vacuumtrockne Sbst.: 0.2402 g AgJ.

$C_9H_{15}N_4OJ$. Ber. J 39.44. Gef. J 39.25.

Der Körper ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung krystallisiren grosse, aber nicht gut ausgebildete Prismen. Nach ihrem Verhalten beim Erhitzen zu schliessen, ist die Substanz wahrscheinlich ein Gemenge zweier Jodmethylate. Sie sintert nämlich schon unter 100° theilweise zusammen und erst bei 165° tritt vollständige Schmelzung zu einer schwach braungefärbten, klaren Flüssigkeit ein. Gegen 180° beginnt Gasentwicklung. Es mag sein, dass sich das Jodmethyl an zwei verschiedenen Stellen, etwa 1 und 7 des Desoxycaffeïns anzulagern vermag. Eine Trennung der Jodmethylate haben wir nicht versucht.

Spaltung des Desoxycaffeïns mit Barythydrat.

Wenn 1 Theil Desoxycaffeïn mit 5 Theilen krystallisirtem Barythydrat und 50 Theilen Wasser 6 Stunden gekocht wird, bleibt ein grosser Theil der Base unverändert. Es wurden daher sowohl die Barytmenge, als die Reactionsdauer erhöht, und zwar wurden 5 g (wasserfreies) Desoxycaffeïn mit 50 g Barythydrat und 250 g Wasser am Rückflusskühler gekocht, wobei die entweichenden Gase eine mit verdünnter Salzsäure beschickte Volhard'sche Vorlage passirten. Sobald das Sieden beginnt, trübt sich die Lösung unter Abscheidung von Baryumcarbonat, sie ändert aber auch bei längerem Kochen ihre schwachgelbe Farbe nicht. Nach 24-stündigem Kochen wurde vom Baryumcarbonat abgesaugt. Seine Menge betrug 6.6 g (bei einem zweiten Versuch 6.5 g), während sich für ein Molekül Baryumcarbonat auf ein Molekül Desoxycaffeïn 5.5 g berechnen. Organische Beimengungen enthielt das Carbonat nicht.

Das alkalische Filtrat wurde mit Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und im Vacuum abdestillirt. Es blieb ein farbloser Syrup zurück, der bei längerem Stehen von selbst, rascher beim Verreiben mit Alkohol zum Theil krystallinisch erstarrte. Die krystallinische Masse wurde mehrmals mit Alkohol sorgfältig ausgezogen. Sie wog nach dem Trocknen im Vacuum 3 g und bestand aus reinem Baryumformiat. Sie wurde aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt und aus der Mutterlauge durch vorsichtige Zugabe von Alkohol gefällt. In beiden Krystallisationen wurde der Barytgehalt bestimmt:

0.2326 g Sbst.: 0.2386 g BaSO_4 .

0.2597 g Sbst.: 0.2661 g BaSO_4 .

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{Ba}$ Ber. Ba 60.35. Gef. Ba 60.31, 60.25.

Die Identität mit Ameisensaurem Baryum wurde übrigens durch die bekannten Reactionen der Ameisensäure bestätigt.

Die alkoholische Mutterlauge des Baryumformiats wurde im Vacuum völlig verdampft, der Rückstand nochmals mit absolutem Alkohol aufgenommen, von wenig ungelöstem Baryumsalz abfiltrirt und nochmals verdampft. Es blieb nun ein gelb gefärbter Syrup zurück, welcher noch reichliche Mengen Baryt enthielt. Er wurde daher in Wasser gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt und das Filtrat vom Baryumsulfat im Vacuum abdestillirt. Der nunmehr hinterbleibende Syrup ist zweifellos in der Hauptsache eine Aminosäure, aber es ist uns bisher nicht gelungen, diese selbst oder irgend ein Salz derselben in analysirbarer Form abzuscheiden.

Wird der Syrup in wenig absolutem Alkohol gelöst, und ohne Kühlung trockne Salzsäure eingeleitet, so scheidet sich ein farbloser krystallinischer Niederschlag ab, dessen recht beträchtliche Menge sich bei weiterem Einleiten vorübergehend zu vermindern, später wieder zu vermehren scheint. Der Niederschlag ist in Alkohol fast unlöslich; wird seine concentrirte wässrige Lösung vorsichtig mit Alkohol versetzt, so krystallisirt er wieder aus, aber bei fractionirtem Ausfällen wurden nacheinander Krystallisationen mit wachsendem Chlorgehalt erzielt, und es ist bisher nicht gelungen, genügende Mengen einheitlicher Substanz zur näheren Untersuchung zu gewinnen. Der Inhalt der beim Kochen des Desoxycaffeins mit Barytwasser vorgelegten Volhard'schen Vorlage zeigte sich nach der Operation noch stark sauer. Er wurde zur Trockne verdampft, wobei 4.8 g (bei einem zweiten Versuch 5.1 g) farbloser krystallinischer Salzurückstand hinterblieben. Unter der Annahme, dass 1 Mol. Desoxycaffein 1 Mol. Salmiak und 2 Mol. Methylaminchlorhydrat liefert, waren 5.23 g zu erwarten. Die Krystallmasse wurde mit 25 ccm reinem Alkohol ausgekocht. Dabei blieb Salmiak ungelöst, welcher als Platinsalmiak identificirt wurde.

Ber. Pt 43.91. Gef. Pt 43.77.

Die alkoholische Mutterlauge lieferte beim Erkalten eine Krystallisation, welche aus einem Gemenge von Salmiak und Methylamin bestand. Aus dem Filtrat davon wurde mit Aether reines Methylaminchlorhydrat ausgefällt.

CH_5NCl Ber. Cl 52.52. Gef. Cl 52.65.

Verhalten des Desoxycaffeins gegen Brom.

Die wässrige Lösung der Base entfärbt grosse Mengen Bromwasser sofort, dabei treten offenbar mehrere, ziemlich tiefgreifende Reactionen zum Theil unter Bildung von Säuren ein, deren Producte nicht näher untersucht wurden. Einfacher verläuft die Wirkung des Broms in wasserfreien Lösungsmitteln.

Bromirung in Chloroformlösung. Eine Lösung von Desoxycaffein in Chloroform nimmt Brom unter Entfärbung, resp. schwacher Gelbfärbung und ziemlich starker Erwärmung auf. Nachdem auf ein Molekül Base ein Molekül Brom eingetragen ist, scheidet sich beim Stehen unter dem Chloroform ein fast farbloser Syrup aus, den wir für das bromwasserstoffsäure Salz des Monobromdesoxycaffeins halten. Wird derselbe mit wenig Alkohol verrieben, so wird er krystallinisch und besteht dann aus dem unten näher beschriebenen Dimethyl-2-oxypurin-1-methylbromid.

Er wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1654 g Sbst.: 31.5 ccm N (20° , 754 mm).

0.2000 g Sbst.: 0.1455 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{OBr}$. Ber. N 21.62, Br 30.88.

Gef. » 21.59, » 30.95.

Bromirung in Eisessig. Dieselbe verläuft bei Anwendung gleicher Moleküle Base und Brom ganz ähnlich, wie diejenige in Chloroformlösung. 5 g wasserfreie Base wurden in 15 g wasserfreier Essigsäure gelöst und eine Lösung von 4.5 g Brom in 15 g Eisessig langsam, aber ohne Kühlung zugesetzt. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit ziemlich stark, färbt sich rothgelb, bleibt aber klar. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Eisessig im Vacuum vollkommen abdestillirt. Es blieb ein Syrup zurück, der beim Kochen mit wenig Alkohol krystallinisch wurde. Nach dem Erkalten wurde scharf abgesaugt und im Vacuum getrocknet. Die Ausbeute an fast farblosem Dimethyloxypurin-methylbromid betrug 5.65 g, was 80 pCt. der theoretisch möglichen entspricht. Zur Analyse wurde das Salz aus heissem Alkohol krystallisirt.

0.2587 g Sbst.: 0.3488 g CO_2 , 0.1062 g H_2O .

0.2056 g Sbst.: 0.2770 g CO_2 , 0.0840 g H_2O .

0.1267 g Sbst.: 24.3 ccm N (18° , 746.5 mm.).

0.2096 g Sbst.: 0.1526 g AgBr.

0.2134 g Sbst.: 0.1546 g AgBr.

$C_8H_{11}N_4OBr$. Ber. C 37.06, H 4.24, N 21.62, Br 30.88.
 Gef. » 36.76, 36.74, » 4.60, 4.53, » 21.74, » 30.95, 30.83.

Bromirung in Aetheralkohol. Werden 5 g wasserfreies Desoxycaffeïn in 20 ccm wasserfreiem Alkohol gelöst, die Lösung mit 100 ccm reinem Aether verdünnt und eine Lösung von 4.5 g Brom in 20 ccm Aether allmählich zugegeben, so scheidet sich direct krystallinisches Dimethyloxypurinmethylbromid aus und zwar in einer Menge von 6.2 g, d. i. 86 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute. Ist jedoch das Aetheralkoholgemenge nicht völlig wasserfrei, so sind diesem Product reichliche Mengen Desoxycaffeïnhydrobromat beigemengt. Das Präparat reagirt dann auf Methylorange sauer, es lässt sich auf einen Gehalt an Desoxycaffeïn sehr einfach prüfen, indem man seine wässrige Lösung alkalisch macht und mit Chloroform ausschüttelt. Bei Gegenwart von Desoxycaffeïn geht solches in das Chloroform über. Wir schreiben die Entstehung des Desoxycaffeïnhydrobromats dem Umstande zu, dass bei Gegenwart von Wasser ein Theil des Desoxycaffeïns mehrere Moleküle Brom unter Bildung von Bromwasserstoff zu tiefergreifenden Reactionen verbraucht und daher ein anderer Theil unverändert bleibt resp. von dem gebildeten Bromwasserstoff gebunden wird.

Kommt auf die Lösung des Desoxycaffeïns in Chloroform oder Eisessig mehr als ein Molekül Brom zur Wirkung, so fällt ein gelbes Perbromid aus, sodass das Ganze einen Brei bildet. Als unter Anwendung von Eisessig und zwei Molekülen Brom auf ein Molekül Base dieser Brei im geschlossenen Rohr 4 Stdn. auf 120° erhitzt wurde, enthielt das Rohr nach dem Erkalten eine wenig gelb gefärbte, klare Flüssigkeit, welche beim Abdestilliren des Eisessigs im Vacuum einen schwach gefärbten Syrup hinterliess. Er wurde in wenig heissem Alkohol gelöst, und beim Erkalten krystallisirte wiederum das reine Dimethyloxypurinmethylbromid, und zwar in einer dem angewendeten Desoxycaffeïn gleichen (70 pCt. der theoretisch möglichen) Menge aus. Auch hier muss also das zweite Molekül Brom von einem kleinen Theil des Desoxycaffeïns aufgebraucht worden sein.

Oxydation des Desoxycaffeïns.

Die wässrige Lösung der Base entfärbt etwas mehr als zwei Mol.-Gew. Kaliumpermanganatlösung sehr rasch. Dabei entstehen eine ganze Reihe von Oxydationsproducten, zum Theil jedenfalls unter Aufspaltung des Purinringes. Wir haben diese Producte nicht näher untersucht. Wie schon erwähnt, hat Brom auf eine wässrige Lösung eine ähnlich complicirte oxydirende Wirkung, und auch die beschriebene Bildung von 3.7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylbromid bei der Bromirung in wasserfreier Lösung muss als ein Oxydationsprocess

bezeichnet werden. Dem Letzteren ganz analog verläuft die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf eine Eisessiglösung des Desoxycaffeins.

Oxydation mit Bleisuperoxyd und Eisessig. 5 g wasserfreies Desoxycaffein wurden in 150 g wasserfreiem Eisessig gelöst und zu der gelblich gefärbten Flüssigkeit 7.5 g fein zerriebenes Bleisuperoxyd in kleinen Portionen unter stetigem Schütteln zugegeben. Zuerst löst sich das Superoxyd rasch, später etwas langsamer unter schwacher Erwärmung auf, ohne dass sich die Farbe der Lösung ändern oder Gasentwicklung auftreten würde. Von etwas ungelöstem Bleisuperoxyd wird filtrirt und aus dem Filtrat im Vacuum der Eisessig abdestillirt. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit Schwefelwasserstoff entbleit und das Filtrat vom Schwefelblei wieder im Vacuum zur Trockne gebracht. Der zurückbleibende Syrup erstarrte allmählich krystallinisch, er wog 7 g und bestand in der Hauptsache aus dem Dimethyloxypurinmethylacetat, aus welchem durch Zersetzen mit Alkali in der sogleich zu beschreibenden Weise in reichlicher Menge die freie Base erhalten wurde.

3.7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylhydroxyd.

Die Base wird aus der concentrirten wässrigen Lösung ihrer Salze durch Alkali krystallinisch ausgefällt. Die Fällung geschieht vortheilhaft mit der berechneten Menge Alkali unter Kühlung. Die Substanz wird mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen, zur Analyse wurde sie aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie enthält dann zwei Moleküle Krystallwasser, welche schon im Vacuum über Schwefelsäure entweichen.

0.3242 g Sbst.: 0.0499 g Verlust.

$C_8H_{12}N_4O_2$, 2 H_2O . Ber. H_2O 15.51. Gef. H_2O 15.39.

0.1952 g vacuumtrockne Sbst.: 0.3502 g CO_2 , 0.1114 g H_2O .

0.1829 g vacuumtrockne Sbst.: 0.3294 g CO_2 , 0.1024 g H_2O .

0.1056 g vacuumtrockne Sbst.: 26.6 ccm N (19° , 749 mm).

$C_8H_{12}N_4O_2$. Ber. C 48.97, H 6.12, N 28.52.

Gef. » 48.94, 48.84, » 6.34, 6.22, » 28.51.

Das 3.7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylhydroxyd erleidet bei 120° keinen Gewichtsverlust, bei 167° (uncorr.) schmilzt es unter Gasentwicklung zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit (s. unten). Die Substanz ist bei 20° in etwa 12 Theilen, bei Siedetemperatur in etwa $\frac{1}{3}$ Theil Wasser löslich; aus der concentrirten heissen Lösung krystallisiren beim Erkalten farblose Nadelchen. Die Base löst sich auch sehr leicht in Alkohol, schwer dagegen, auch im krystallwasserfreien Zustand, in Chloroform. Einer wässrigen Lösung wird sie durch Chloroform auch nicht in Spuren entzogen. Recht schwerlöslich ist die Base ausserdem im Essigester und Aceton, noch weit schwerer in Benzol, so gut wie unlöslich in Aether. Trotzdem fällt

die Substanz auf Zusatz von Aether auch zu einer ziemlich concentrirten alkoholischen Lösung nicht direct aus.

Die wässrige Lösung der Base reagirt auf Lakmus stark, auf Curcuma sehr schwach, auf Phenolphthalein gar nicht alkalisch. Sie fällt aus Eisenchloridlösung einen rothgelben, aus Kupfersulfatlösung einen hellblauen, schleimigen Niederschlag. Silbernitratlösung wird von der wässrigen Lösung der Base in der Kälte nur schwach getrübt. Beim Erwärmen fällt ein schwarzbrauner Niederschlag aus, der sich in verdünntem Ammoniak zum weitaus grössten Theil auflöst, also wohl zumeist aus Silberoxyd besteht. Bei diesen stark basischen Eigenschaften der wässrigen Lösung muss es als auffallend erwähnt werden, dass die trockne Base keine Neigung zeigt, sich mit Kohlensäure zu vereinigen. Die Chloroformlösung der Base gab beim Einleiten von Kohlendioxyd keinen Niederschlag, und eine Probe der trocknen Base nahm in einer Kohlensäureatmosphäre nicht an Gewicht zu.

Die fünfprocentige wässrige Lösung der Base zeigt folgende Reactionen: Wismuthkaliumjodid: dicker, rothbrauner Niederschlag. — Nessler's Reagens: ziegelrothe, beim Erwärmen hellgrau werdende Fällung. — Tanninlösung: dicker, schwach gelblichbrauner Niederschlag, der beim Erwärmen zu einem Harz zusammenschmilzt und sich im Ueberschuss des Reagens ziemlich leicht löst. — Phosphormolybdänsäure: dicker, schwach gelber, sehr feinkrystallinischer Niederschlag, der sich weder beim Erwärmen, noch auf Zusatz von Salpetersäure auflöst. — Quecksilberkaliumjodid, Cadmiumkaliumjodid und Phosphorwolframsäure erzeugen keine Niederschläge.

Kaliumpermanganat wird von einer sehr verdünnten wässrigen Lösung der Base schon bei 0° sehr rasch, von etwas concentrirterer sofort entfärbt. Eine Eisessiglösung des Dimethyloxypurinmethylhydroxyds greift Bleisuperoxyd erst beim Kochen an, wobei sich die Flüssigkeit an Stellen, wo sie überhitzt wird, schön fuchsinroth färbt, so lange nicht das Superoxyd in grossem Ueberschuss vorhanden ist. (Caffein zeigt diese Reaction in ähnlicher Weise, wird jedoch von Bleisuperoxyd schwieriger angegriffen.)

Salze des 3.7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylhydroxyds.

Dimethyloxypurinmethylechlorid. Das Salz wurde aus der alkoholischen Lösung der Base durch alkoholische Salzsäure und Aether gefällt in farblosen, zum Theil drusenförmig gruppirten Spiessen.

0.1780 g Sbst.: 0.1206 g AgCl.

$C_8H_{11}N_4OCl$. Ber. Cl 16.55. Gef. Cl 16.75.

Es ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, die Lösung reagirt schwach sauer auf Lakmus, neutral auf Methylorange. Gegen 225°

zersetzt sich das Salz unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung, doch konnte dabei das Auftreten von Chlormethyl nicht nachgewiesen werden.

Bromid. Die Darstellung des Salzes aus Desoxycaffein ist oben beschrieben worden. Es entsteht auch aus der Base mit Bromwasserstoffsäure.

0.1148 g Sbst.: 22.2 ccm N (19°, 744.5 mm).

$C_8H_{11}N_4OBr$. Ber. N 21.62. Gef. N 21.75.

Das 3.7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylbromid zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, es zersetzt sich vielmehr gegen 260° allmählich unter Verkohlung. Das Salz ist in Wasser spielend leicht löslich, ebenfalls leicht in heissem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem. Aus heisser alkoholischer Lösung krystallisiren beim Erkalten farblose, gut ausgebildete, ziemlich dicke Tafeln. Die wässrige Lösung des Salzes reagirt auf gewöhnliches Lakmuspapier ganz schwach sauer, auf Methylorange neutral. Wird sie mit einem Tropfen verdünntem Barytwasser oder Natronlauge versetzt, so tritt sofort die alkalische Reaction des Dimethyloxypurinmethylhydroxyds gegen Lakmus auf¹⁾. Da jedoch diese Base auf Phenolphthalein nicht alkalisch reagirt, lässt sich das Bromid mit Barytwasser und Phenolphthalein scharf titriren.

Dimethyloxypurinmethylpikrat fällt aus der wässrigen Basenlösung auf Zusatz einer warmen Pikrinsäurelösung als langsam erstarrendes Oel aus.

Chloroplatinat. Das charakteristische Doppelsalz fällt aus salzsaurer Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid erst beim Reiben mit dem Glasstab in orangegelben Nadelchen aus, welche zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, das sie langsam im Vacuum über Schwefelsäure, rascher bei 100° verlieren.

0.6666 g Sbst.: 0.0276 g Verlust.

$(C_8H_{11}N_4O)_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$. Ber. H_2O 4.48. Gef. H_2O 4.14.

0.2410 g bei 100° getrocknet Sbst.: 0.0610 g Pt.

$(C_8H_{11}N_4O)_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.42. Gef. Pt 25.31.

Das Salz löst sich in etwa 20 Theilen siedenden Wassers und krystallisirt beim Erkalten in derben, gelben Prismen. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, wird die Substanz bei 245° dunkel und zersetzt sich bei 256—257°.

Chloraurat. Das Salz fällt aus salzsaurer Lösung durch Goldchlorid zunächst als amorpher oder undeutlich krystallinischer Niederschlag aus, welcher beim Stehen dichter wird. Er ist in heissem Wasser schwer löslich, und beim Erkalten krystallisiren sehr charakteristische,

¹⁾ Während eigenthümlicherweise gewöhnliches blaues Lakmuspapier noch geröthet wurde. Die Röthung trat bei einem von Dr. Hase-Hannover bezogenen Lakmuspapier nicht mehr auf.

dachziegelartig angeordnete, scharf ausgebildete sechsseitige Blätter, welche unter dem Mikroskop eine scharfe Winkelmessung gestatten. Der spitze Winkel wurde zu 84° bestimmt. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen die Blätter prächtige Farben.

3.7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylhydroxyd
aus 3.7-Dimethyl-2-oxypurin.

2 g Dimethyloxypurin¹⁾ wurden mit 0.65 g Jodmethyl und 2 cem Methylalkohol 2 Stunden im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt, wobei Alles in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisierten 2 g eines gelb gefärbten Jodmethylats, welches jedoch nicht einheitlich zu sein schien. Es wurde mit Wasser aufgenommen und mit Silberacetat ins Acetat verwandelt; das Filtrat vom Jodsilber hinterliess eine krystallinische Masse, welche, in ganz wenig Wasser gelöst, bei vorsichtigem Zusatz von Alkali farblose Nadelchen abschied, welche im Aussehen, Schmelzpunkt und Verhalten völlig mit Dimethyloxypuriummethylhydroxyd aus Desoxycaffeïn übereinstimmten. Die Identität wurde durch den Vergleich der charakteristischen Platin- und Gold-Doppelsalze, insbesondere durch vergleichende mikroskopische Winkelmessung an den Chlorauraten (siehe oben) ausser Zweifel gestellt, sodass von einer Analyse abgesehen werden konnte.

Verhalten des 3.7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylhydroxyds
beim Erhitzen.

1.5 g der wasserfreien Base wurden mittels Oelbad im Wasserstoffstrom erhitzt und die entweichenden Gase durch eine leere Vorlage und dann durch Barytwasser geleitet. Bis 160° blieb Alles unverändert, dann zeigte die Bildung einer Trübung im vorgelegten Barytwasser das Auftreten von Kohlensäure an und bei 170° etwa fing die Substanz an zu schmelzen und die Kohlensäureentwicklung wurde lebhafter. Aber die Menge der gebildeten Kohlensäure ist überhaupt nicht bedeutend. Nachdem die Temperatur bis zum ruhigen Schmelzen auf 180° gehalten und sämtliche Kohlensäure im Apparat durch Wasserstoff verdrängt war, hatten sich nur 0.128 g Baryumcarbonat abgeschieden, während sich für die Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure aus einem Molekül der Base 1.5 g Carbonat berechnen. In der leeren Vorlage fand sich ein farbloser Flüssigkeitsanflug, anscheinend in der Hauptsache Wasser. Die geschmolzene Masse erstarrte beim Erkalten krystallinisch, sie roch schwach nach flüchtigen Basen. Vom Wasser wurde sie leicht aufgenommen, als aber auch nach längerer Zeit keine Krystallisation erfolgte, wurde das Wasser wieder verdunstet und der Rückstand mit kaltem Methyl-

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

alkohol verrieben. Dabei blieben 0.7 g einer farblosen Krystallmasse zurück, welche sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol durch Schmelzpunkt (234°) und Analyse als reines Caffein erwies.

0.1715 g Sbst.: 0.3101 g CO_2 , 0.0818 g H_2O .

0.0911 g Sbst.: 22.6 ccm N (17° , 762 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. C 49.48, H 5.15, N 28.86.

Gef. » 49.31, » 5.29, » 28.83.

Die Mutterlauge der 0.7 g Caffein wurde im Vacuum eingedunstet, der harzige Rückstand mehrere Male mit Aether ausgezogen und die nunmehr theilweise krystallinische Masse auf einer mit Essigester getränkten Thonplatte verrieben. Die zurückbleibende, etwas gefärbte Masse wurde in Wasser gelöst, mit wässriger Pikrinsäure gefällt, das ausfallende Pikrat mit Alkali zersetzt und die Base mit Chloroform ausgeschüttelt. Dieses hinterliess eine geringe Menge Oel, welches beim Reiben mit dem Glasstab sofort erstarrte und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Essigester direct den Schmelzpunkt 117° , nach dem Trocknen bei 100° aber 147° zeigte und somit zweifellos Desoxycaffein¹⁾ war.

479. Gottfried Fenner und Julius Tafel: Ueber abnorm zusammengesetzte Goldchloriddoppelsalze organischer Basen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. November.)

Im vergangenen Jahre²⁾ haben wir die Beobachtung gemacht, dass ausser dem Chloraurat des Piperidins³⁾ der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NAuCl}_4$ ein zweites, gut krystallisirendes Doppelsalz aus Goldchlorid und Piperidinchlorhydrat von der Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2\text{AuCl}_5$ erhalten werden kann. Wir haben jetzt diese beiden Piperidinchloraurate etwas näher untersucht und ferner geprüft, wie weit sich die gewonnenen Erfahrungen auf andere Basen anwenden lassen.

Unsere Befunde bezüglich der Bildungsbedingungen und Uebergänge der beiden Piperidinchloraurate lassen sich folgendermaassen zusammenfassen: In wässriger Lösung entsteht aus Piperidinchlorhydrat und Goldchlorid stets das normale Chloraurat von der

¹⁾ Diese Berichte 32, 75.

²⁾ Diese Berichte 31, 906.

³⁾ Der Kürze halber sei im Folgenden diese unterscheidende Bezeichnung der beiden Doppelsalze gestattet.