

0.1469 g Sbst.: 0.3853 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.1640 g Sbst.: 18.8 ccm N (18°, 711 mm).

C₂₇H₂₆O₃N₄. Ber. C 71.3, H 5.8, N 12.4.

Gef. » 71.5, » 5.8, » 12.6.

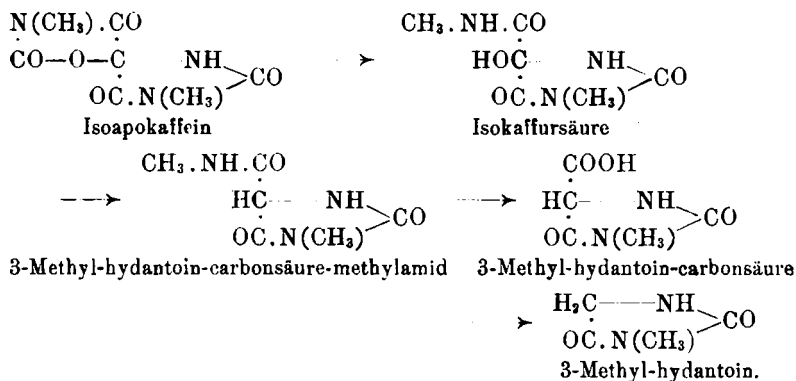
Ein Isomeres ist in diesem Falle nicht gefunden worden.

436. Heinrich Biltz: Isoapokaffein.

[Nach Versuchen der Hrn. Dr. Paul Krebs und Dr. Karl Strufe.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1913.)

Bei der Oxydation von Kaffein, von 8-Chlor-kaffein oder 1.3.7-Trimethyl-harnsäure wurde neben 1.7-Dimethyl-kaffolid (Apokaffein) in geringerer Menge ein Isomeres erhalten, das ich Isoapokaffein¹⁾ nannte. Es bildete sich auch bei der Synthese des Apokaffeins aus Dimethyl-alloxan und Methyl-harnstoff. Daß Isoapokaffein in die Klasse der Kaffolide gehört, folgte aus seinem Verhalten beim Kochen seiner wäßrigen Lösung, wobei Kohlendioxyd abgespalten wurde, und aus seiner Fähigkeit, ein Silbersalz zu geben, das mit Methyljodid in 1.3.7-Trimethyl-kaffolid (Allokaffein) überging. Sein im Folgenden beschriebener Abbau, der hier zunächst in Formeln wiedergegeben sei, beweist, daß Isoapokaffein als 3.7-Dimethyl-kaffolid aufzufassen ist.



Da auch das 1.3-Dimethyl-kaffolid²⁾ bekannt ist, liegen nunmehr sämtliche drei, nach der Formel möglichen Dimethyl-kaffolide vor.

Schwierigkeiten bereitete die Frage: wie entsteht Isoapokaffein aus Kaffein? Ein 3.7-Dimethyl-kaffolid kann bei der Oxydation von

¹⁾ H. Biltz, B. 48, 1618 [1910].

²⁾ H. Biltz, B. 43, 1593 [1910].

1.9-Dimethyl-harnsäure oder 1.9-Dimethyl-xanthin entstehen, oder bei der Oxydation von 1.3.9-Trimethyl-harnsäure oder 1.3.9-Trimethyl-xanthin, keinesfalls aber aus 1.3.7-Trimethyl-harnsäure oder 1.3.7-Trimethyl-xanthin. Eine Zeitlang glaubten wir, zu der Annahme unsere Zuflucht nehmen zu müssen, daß Kaffein und die aus ihm gewonnene 1.3.7-Trimethyl-harnsäure Beimengungen von den Isomeren enthalten, welche die Methyle in Stellung 1.3.9 tragen. Nach allem aber, was wir von diesen gut untersuchten Stoffen wissen, und was uns eigene Versuche lehrten, liegen im Kaffein und der 1.3.7-Trimethyl harnsäure völlig einheitliche Stoffe vor.

Somit kann sich die Bildung von 3.7-Dimethyl-kaffolid nur dadurch erklären, daß der Bildungsmechanismus komplizierter ist. Ich sehe im Isoapokaffein kein Abbauprodukt des Kaffeins, sondern ein Produkt der Synthese. Bei der Oxydation werden Kaffein und 1.3.7-Trimethyl-harnsäure teilweise zu Dimethyl-alloxan und Methyl-harnstoff gespalten. Ich nehme nun an, daß beide im weiteren Verlaufe der Reaktion zu einem Gemische von Apokaffein und Isoapokaffein wieder zusammentreten; daß das möglich ist, wurde in meiner oben genannten Arbeit auf S. 1630 experimentell gezeigt. Nebenher geht eine direkte Oxydation von Kaffein oder 1.3.7-Trimethyl-harnsäure zu Apokaffein. Damit steht im Einklange, daß kein Isoapokaffein entsteht, wenn Kaffein schnell oxydiert wird. Wird aber die Oxydation gemäßigt, so daß die Reaktion stundenlang dauert, so vereinigen sich die Spaltungsstücke teilweise wieder unter Isoapokaffein-Bildung. Am besten ist die Ausbeute an Isoapokaffein, wenn die Kaffolide synthetisch aus Dimethyl-alloxan und Methyl-harnstoff gewonnen werden; so wurde ein Gemisch erhalten, das zu einem Drittel aus Isoapokaffein bestand. Präparativ erhält man den in größerer Menge auch jetzt noch nicht leicht zugänglichen Stoff am besten aus Kaffein durch Oxydation.

3-Methyl-5-oxy-hydantoin-5-carbonsäure-methylamid.

Isokaffursäure.

Eine Lösung von 1 g Isoapokaffein in 25 ccm heißem Wasser wurde auf dem Wasserbade zum Sirup eingedampft. Der Rückstand krystallisierte langsam zu langen, glänzenden, vierseitigen Prismen mit dachförmiger Endigung. Ausbeute 0.4 g, ber. 0.88 g. Nach Entfernung sirupöser Reste durch Aufstreichen auf Ton wurde aus wenig Wasser umkrystallisiert. Die Krystalle begannen bei 180° zu sintern und schmolzen bei 191° (k. Th.) unter Aufschäumen.

0.1385 g Sbst.: 0.1953 g CO₂, 0.0604 g H₂O.

C₆H₉O₄N₃. Ber. C 38.5, H 4.8.

Gef. » 38.5, » 4.9.

Isokaffursäure löst sich leicht in Wasser, Eisessig, Alkohol; weniger in Essigester, Aceton, Chloroform.

3-Methyl-hydantoin-5-carbonsäure-methylamid.

1 g Isoapokaffein wurde mit 10 g rauchender Jodwasserstoffsäure (Dichte 1.96) unter gelegentlicher Zugabe eines Körnchens Phosphoniumjodid auf dem Wasserbade reduziert. Dann wurde die klare Lösung auf dem Wasserbade bei Unterdruck völlig eingedampft, und der sirupöse Rückstand mit wenig absolutem Alkohol aus dem Fraktionierkolben gespült. Es kamen sehr kleine, vierseitige, rechteckig endigende Prismen. Ausbeute 0.5, ber. 0.8 g. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz der Stoff bei 240° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0.1393 g Sbst.: 0.2146 g CO₂, 0.0675 g H₂O.

C₆H₉O₃N₃. Ber. C 42.1, H 5.3.

Gef. » 42.0, » 5.4.

3-Methyl-hydantoyl-methylamid löste sich leicht in Wasser, Eisessig; etwas weniger in Alkohol; noch weniger in Aceton, Essigester; und nicht in Äther.

3-Methyl-hydantoin-5-carbonsäure.

1 g 3-Methyl-hydantoin-carbonsäure-methylamid wurde mit einer Lösung von 4 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 20 ccm Wasser etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade auf 80° erhitzt, wobei Methylamin entwich. Zur vollständigen Entfernung des Methylamins wurde die Lösung im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure eingedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure vollständig von Barium befreit. Das klare Filtrat wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade auf etwa 5 ccm und dann im Vakuumexsiccator weiter eingeeengt. Dabei schieden sich derbe Täfelchen von rhombischem Umriss aus. Ausbeute 0.6 g, ber. 0.92 g. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurde völlig gereinigt. Schmp. 130° unter Zersetzung.

0.1341 g Sbst.: 0.1870 g CO₂, 0.0476 g H₂O.

C₅H₆O₄N₂. Ber. C 38.0, H 3.8.

Gef. » 38.0, » 4.0.

Der Stoff löste sich leicht in Wasser und Alkohol; wenig in Aceton und Essigester; und nicht in Äther, Chloroform.

3-Methyl-hydantoin.

0.2 g 3-Methyl-hydantoin-5-carbonsäure wurde in einem Probiergläschen im Ölbad erhitzt. Bei etwa 130° schmolz der Stoff unter Aufschäumen. Die Temperatur wurde langsam auf 190° gesteigert

und so erhalten, bis kein Kohlendioxyd mehr entwich. Beim Abkühlen erstarrte die klare Schmelze zu einer Krystallmasse, die durch Krystallisieren aus wenig Alkohol leicht zu reinigen war. Ausbeute 0.1 g, ber. 0.14 g. Der erhaltene Stoff erwies sich durch Krystallform, Löslichkeit, Schmelzpunkt, 185°, und den gleichen Schmelzpunkt eines Gemisches mit 3-Methyl-hydantoin als dieses.

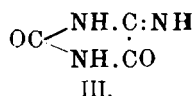
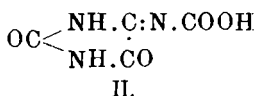
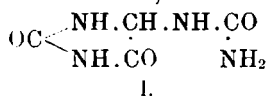
Die vorstehende Untersuchung gibt ein besonders deutliches Beispiel für den Satz, daß man mit Schlüssen auf die Konstitution von Purinderivaten auf Grund ihrer Umsetzungen besonders vorsichtig sein muß. In manchen Fällen kann man auf die Stellung der Alkyle in einem Purinderivate sicher schließen, wenn es gelingt, aus ihm das entsprechende Kaffolid zu erhalten. Daß eine solche Überlegung aber auch zu Irrtümern führen kann, wenn Isoapokaffein entsteht, zeigt seine Bildung aus Kaffein.

Chem. Universitätsinstitute Kiel und Breslau.

437. Heinrich Biltz und Erhard Giesler: Über den Abbau des Allantoins zu Hydroxonsäure und über eine neue Synthese des Allantoins.

(Eingegangen am 17. Oktober 1913.)

Aus zweierlei Gründen interessierte ein in seinem Anfange schon vor langer Zeit gefundener, eingehend aber erst von Ponomarew¹⁾ studierter Abbau des Allantoins (I). Allantoin, $C_4H_6O_3N_4$, geht in alkalischer Lösung bei Oxydation mit Kaliumferricyanid²⁾ oder besser mit Kaliumpermanganat³⁾ in die einbasische Allantoxansäure, $C_4H_5O_4N_3$, über. Allantoxansäure ist nur in Gestalt ihrer Salze beständig. Versucht man sie daraus frei zu machen, so verliert sie Kohlendioxyd und liefert Allantoxaidin, $C_3H_5O_2N_3$. Durch Reduktion wird Allantoxansäure in Hydroxonsäure, $C_3H_{10}O_7N_6$, übergeführt. Für Hydroxonsäure ist bislang noch keine Konstitutionsformel aufgestellt worden; für Allantoxansäure stellte Ponomarew die Formel II, für Allantoxaidin die Formel III auf.



¹⁾ J. Ponomarew, B. 11, 2156 [1878]; Ж. 11, 46 [1879].

²⁾ F. C. E. van Embden, A. 167, 39 [1873].

³⁾ E. Mulder, B. 8, 1292 [1875].