

wenig Kohlenoxyd enthält; mit jedem weiteren Gebrauche steigt die Ungenauigkeit der Analyse. Soll das Kohlenoxyd einigermaßen zuverlässig bestimmt werden, so empfiehlt es sich, den Apparat in der von Lunge herrührenden Modification zu benutzen, welche die Verbrennung des nicht absorbirten Restes gestattet. Eine absolut genaue Ermittlung des Kohlenoxyds durch Absorption ist kaum möglich. Selbst wenn man das zu untersuchende Gas mehrere Male mit beschränkten Mengen des frischen Reagens behandelt, so fällt das Resultat doch etwas zu hoch aus in Folge der gleichzeitigen mechanischen Absorption. Die durch letztere bewirkten Fehler sind aber nicht in dem Maasse grob, wie Hempel aus seinen mit Zahlen belegten Versuchen folgert. Eine Sättigung mit den nur mechanisch absorbirbaren Gasen lässt sich in diesem Falle nicht leicht ausführen, weil letztere nur schwer vollkommen von Kohlenoxyd zu befreien sind. Die geringe Menge Lösung nimmt dann im Verhältniss zu ihrem Volumen zu viel Kohlenoxyd auf, um eine vollständige Absorption des zu bestimmenden Kohlenoxyds zu ermöglichen.

Berlin, Städtische Gaswerke, 25. Juni 1888.

402. A. Kossel: Ueber eine neue Base aus dem Pflanzenreich ¹⁾.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts in Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei der Untersuchung grösserer Mengen von Theeextract, welche ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Fr. Witte in Rostock verdanke, habe ich das Vorhandensein einer neuen Base constatirt, welche in geringeren Mengen neben dem Caffein auftritt.

Die Verarbeitung des syrupförmigen Extracts geschah in folgender Weise. Die mit Wasser verdünnte Masse wurde zunächst durch Ausfällung mit Schwefelsäure von schmierigen Producten befreit, dann mit Ammoniak übersättigt und mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt, der Niederschlag nach längerem Stehen abfiltrirt. Der Silberniederschlag wurde mit warmer Salpetersäure digerirt, von den beim Erkalten sich ausscheidenden Silbersalzen abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt. Es schied sich

¹⁾ Die ausführliche Mittheilung erfolgt in der Zeitschrift für physiologische Chemie, herausg. von Hoppe-Seyler.

im Verlauf von 24 Stunden ein bräunlicher, amorpher Niederschlag ab, welcher die neue Base in Form ihrer Silberverbindung enthielt. Durch Eindampfen der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit konnte ich noch grössere Mengen dieses Silbersalzes gewinnen. Nachdem die Silberverbindung durch Schwefelwasserstoff zersetzt war, schied sich aus der vom Schwefelsilber abfiltrirten Flüssigkeit eine geringe Menge Xanthin aus, dessen Vorhandensein im Thee von Hrn. Dr. Baginsky im hiesigen Laboratorium ¹⁾ nachgewiesen ist, nach weiterem Einengen krystallisirte ein Theil der neuen Base aus. Die Mutterlauge fällte ich mit Quecksilbernitratlösung, filtrirte den Niederschlag ab und versetzte das Filtrat mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction. Es bildete sich ein weisser Niederschlag, welcher fast ausschliesslich aus einer Quecksilberverbindung der Base bestand. Sowohl aus dem ersten wie aus dem zweiten Quecksilberniederschlag konnte ich die Base gewinnen.

Die Analyse der freien Base, für welche ich den Namen Theophyllin vorschlage, führte zu folgendem Resultat:

	Berechnet für $C_7H_8N_4O_2$	I.	II.	III.	
C	46.67	46.55	46.63	—	pCt.
H	4.44	4.70	4.77	—	»
N	31.11	—	—	31.66	»

Die Krystalle enthalten 1 Molekül Krystallwasser, welches sie beim Erhitzen auf 110^0 verlieren.

Ber. für $C_7H_8N_4O_2 + H_2O$	Gefunden
9.09	9.34 pCt.

Die Zusammensetzung des Theophyllins stimmt mit der des Theobromins, sowie des von Thudichum und Salomon im Harn entdeckten Paraxanthins überein. Die Substanz weicht jedoch in ihren Eigenschaften von diesen Körpern ab. Die Krystalle des Theobromins sind nicht wie die des Theophyllins makroskopisch erkennbar, ferner krystallisirt das Theobromin ohne Krystallwasser. Die Löslichkeit des Theophyllins in Wasser und Alkohol ist bedeutend grösser als die des Theobromins. Setzt man dem Wasser eine sehr geringe Menge Ammoniak zu, so löst sich das Theophyllin äusserst leicht — anscheinend in jedem Verhältniss —, während das Theobromin auch in stark ammoniakhaltiger Flüssigkeit ziemlich schwer löslich ist.

Die Krystalle des Paraxanthins sind von Arzruni untersucht worden. Hr. Dr. Scheibe hatte die Freundlichkeit, die Krystallform des Theophyllins mit den Angaben Arzruni's zu vergleichen,

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. VIII, 395.

und ist zu dem Resultat gelangt, dass die Krystallformen beider nicht übereinstimmen.

Der Schmelzpunkt des Theophyllins liegt bei 264° , während das Paraxanthin, von dem Hr. Dr. Salomon mir in dankenswerther Freundlichkeit eine Probe zur Verfügung stellte, erst über 280° schmolz. Das Theobromin sublimirt bei 290° , ohne zu schmelzen¹⁾. Theophyllin bildet bei einer den Schmelzpunkt übersteigenden Temperatur ebenfalls ein Sublimat.

Das Theophyllin bildet gut krystallisirende Salze mit Salzsäure, Salpetersäure, Platinchlorid, Goldchlorid, ferner ein gut krystallisirendes, schwer lösliches Doppelsalz mit Quecksilberchlorid. In reinem Zustand wird die Base von Quecksilbernitrat aus verdünnter Lösung nicht gefällt.

Das Paraxanthin ist, wie Salomon fand, durch eine schwer lösliche Natronverbindung ausgezeichnet, die sich auf Zusatz von Natronlauge zu einer verdünnten Lösung der Base in Krystallen scheidet. Das Theophyllin bildet ebenfalls eine Verbindung mit Natronhydrat, dieselbe ist aber leicht löslich. Der Unterschied in dem Verhalten beider Basen gegen Natronhydrat ist sehr auffallend.

Das Theophyllin bildet wie das Theobromin eine Silberverbindung, welche sich auf Zusatz von Silbernitrat zu der wässrigen Lösung der Base amorph ausscheidet. In heissem Ammoniak löst sich die Verbindung auf, um sich beim Erkalten in kleinen Krystallen abzuscheiden. Die aus ammoniakhaltigem Wasser umkrystallisirte, resp. direct gefällte Verbindung ergab nach längerem Trocknen bei 130° einen Silbergehalt, welcher der Formel $C_7H_7N_4O_2Ag$ entspricht.

	Berechnet	Gefunden
		für die bei 130° getrocknete Substanz.
Ag	37.63	37.18 pCt.

Die Silberverbindung ist in Salpetersäure leicht löslich.

Dampft man Theophyllin mit Chlorwasser ein, so bleibt ein scharlachrother Rückstand, der sich mit Ammoniak violett färbt, ebenso, wie dies beim Theobromin der Fall ist.

Die grosse Aehnlichkeit der Eigenschaften des Theophyllins mit denen des Theobromins legte die Vermuthung nahe, dass das Theophyllin ebenso wie das Theobromin ein Derivat des Xanthins sei.

Von dieser Voraussetzung ausgehend führte ich die Methylierung des Theophyllins aus. Die Silberverbindung wurde mit der berechneten Menge Methyljodid unter Zusatz von wenig Methylalkohol im geschlossenen Rohr 24 Stunden auf 100° erhitzt. Die Analyse der

¹⁾ Vergl. Schmidt, Ann. Chem. Pharm. **217**, 286 — 306; diese Berichte XVI, 1383.

abgeschiedenen Krystalle ergab, dass die Aufnahme einer Methylgruppe stattgefunden hatte.

Ber. für $C_8H_{10}N_4O_2$		Gefunden
C	49.48	49.38 pCt.
H	5.15	5.41 »

Diese Substanz stimmte in ihren Eigenschaften völlig mit dem Caffein überein. Eine Probe des künstlich dargestellten Körpers mit käuflichem Caffein an demselben Thermometer erhitzt, schmolz fast gleichzeitig mit demselben, als das Thermometer 229° zeigte ¹⁾.

Nach diesem Versuch ist das Theophyllin als Dimethylxanthin zu betrachten. Die Stellung der Methylgruppen kann erst durch einen Oxydationsversuch bestimmt werden.

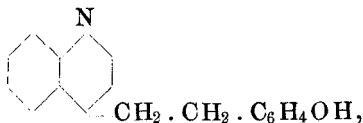
Berlin, Juni 1888.

403. Bernhard Heymann und Wilhelm Koenigs: Ueber einige Lepidinverbindungen. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

Vor kurzem ²⁾ haben wir Versuche angekündigt zur Darstellung, der drei möglichen Oxybenzyllepidine,



welche gleiche Zusammensetzung haben mit dem durch Abbau des Cinchonins gewonnenen Homapocinchen, $C_{17}H_{14}N(OH)$ oder $C_9H_6N . C_8H_8 . OH$, und deren Studium uns deshalb von Interesse zu sein schien. In Folgendem erlauben wir uns, die neuliche vorläufige Mittheilung zu ergänzen.

Wir hatten zunächst durch Condensation von Lepidin mit *o*- und *p*-Oxybenzaldehyd die ungesättigten Verbindungen $C_9H_6N . CH : CH . C_6H_4OH$ gewonnen. Zur Darstellung der entsprechenden *m*-Verbin-

¹⁾ Der Schmelzpunkt des Caffeins liegt nach E. Fischer bei 232 bis 233° (Ann. Chem. Pharm. **213**, 312).

²⁾ Diese Berichte **XXI**, 1424.