bedeutet,¹ gebildet wird, und daß dieser hypothetische Carbosäureester² sich dann weiter im Sinne der einen oder der anderen der folgenden Gleichungen zerlegt:

Mit zweibasischen Säuren erzeugt Chlorkohlensäureäthyläther, soweit die Versuche einen Schluß gestatten,³ deren Monoäthylester oder freie Säure, indem, wie man annehmen kann, auch hier sich zunächst eine Verbindung von der allgemeinen Formel:

(R'' einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutend) bildet, welche dann weiter in der aus der einen oder der anderen der nachstehenden Gleichungen sich ergebenden Weise zerlegt wird:

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institute der Universität Marburg.

27. Über das Coffeïdin.

Von Ernst Schmidt und Max Wernecke.⁴

(Eingegangen den 1. VIII. 1890.)

Die Versuche, welche der eine von uns in den letzten Jahren in Gemeinschaft mit mehreren seiner Schüler über das Coffein und über

¹ Im einfachsten Falle, wenn sich's um das Produkt aus Ameisensäuresalz handelt, ein Atom Wasserstoff.

² Wenn man den Chlorkohlensäureäther als Chlorameisensäureäther betrachtet, so werden diese Carbosäureäther als Derivate der Ameisensäure aufzufassen sein, die Verbindung $(CH_3 \cdot CO)O \cdot COOC_2H_5$ z. B. als Oxacetylameisensäureäthyläther.

³ Von den nicht als abgeschlossen anzusehenden Resultaten der Oxalsäureversuche wird hier Abstand genommen.

⁴ Inaug.-Dissert. Marburg 1886.

das Theobromin¹ ausführte, um einen Einblick in die Konstitution dieser Basen zu gewinnen, ließen es wünschenswert erscheinen, auch das Coffeïdin, eine Verbindung, die bei der Einwirkung von ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden auf Coffeïn entsteht, in den Bereich dieser Untersuchungen zu ziehen. Strecker², welcher das Coffeïdin entdeckte, kochte zu dessen Darstellung Coffeïn längere Zeit mit Barytwasser und führte die Bildung dieser neuen Base auf folgende Gleichung zurück:

An Stelle der Barylösung schlug später O. Schultzen³ die Anwendung von alkoholischer Kalilösung vor. Bei Anwendung beider Methoden ist die Ausbeute an Coffeïdin jedoch nur eine wenig befriedigende, da ein Teil letzterer Verbindung eine weitere Zerlegung in Kohlensäureanhydrid, CO_2 , Ameisensäure, H_2CO_2 , Ammoniak, NH_3 , Methylamin, NCH_3 und Sarkosin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, im Sinne folgender Gleichung erleidet:

Die störende Bildung dieser weiteren Zersetzungsprodukte soll sich nach den Untersuchungen von Maly und Andreasch⁴ durch besonderes Mafshalten in der Einwirkung der Alkalien und vornehmlich in der Temperatur vermeiden lassen. Hierbei machten jene Forscher die interessante Beobachtung, daß das Coffeïdin nur ein sekundäres Zersetzungsprodukt des Coffeïns ist, indem letzteres durch Aufnahme von Wasser zunächst in eine neue Säure, die Coffeïdincarbonsäure, übergeht, welche sich erst beim Kochen mit Wasser in Kohlensäureanhydrid und Coffeïdin spaltet:

Das zu den nachstehenden Versuchen verwendete Coffeïdinsulfat war fast ausschließlich nach dem Strecker'schen Verfahren dargestellt

¹ Dieses Archiv 1883, 175 u. 656; Annalen d. Chemie 228, 141.

² Annalen d. Chemie 123, 160; 157, 1.

³ Zeitschr. f. Chemie 1867, 616.

⁴ Monatsh. f. Chemie 4, 369.

worden, da diese Untersuchungen zum größten Teil zu einer Zeit (1882) zur Ausführung gelangten, zu welcher die von Maly und Andreasch (1884) beschriebene Bildungsweise des Coffeidins aus Coffeidincarbon-säure noch nicht bekannt war. Schon damals war es jedoch Herrn J. Biedermann¹, welcher sich auf Veranlassung des einen von uns mit der Darstellung und Untersuchung des Coffeidins beschäftigte, gelungen, die Ausbeute an Coffeidin durch gewisse Modifikationen des Strecker'schen Verfahrens sehr wesentlich zu erhöhen. Die bezüglichen Versuche, welche später (1884) besonders von dem einen von uns (Wernecke) wieder aufgenommen wurden, haben allmählich zu der nachstehenden Darstellungsmethode des Coffeidins geführt, welche auf ziemlich einfache Weise befriedigende Ausbeuten an dieser Base liefert:

In einem geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben schüttelt man 10,0 Coffein und 25,0 krystallisiertes Baryumhydroxyd mit 120 ccm Wasser an, verschließt den Kolbenhals durch einen kleinen Trichter und erhitzt die Mischung zum Kochen. Sobald sich alles Coffein gelöst hat, pflegt die Masse lebhaft aufzuschäumen, so daß man die Flamme auf kurze Zeit entfernen muß, um ein Übersteigen des Kolbeninhalts zu vermeiden; gleichzeitig beginnt auch die Abscheidung von Baryumcarbonat. Unter öfterem Umschwenken erhält man die Masse noch eine halbe Stunde lang im ruhigen Kochen, verdünnt dann das Gemisch mit 100 bis 150 ccm heißem Wasser, saugt die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Baryumcarbonat ab und wäscht letzteres wiederholt mit heißem Wasser nach. Aus dem heißen Filtrat läßt man hierauf das überschüssige Baryumhydroxyd auskrystallisieren, bezüglich fällt dasselbe durch überschüssige Schwefelsäure aus, filtriert und dampft hierauf das Filtrat auf dem Wasserbade zur dicken Syrupskonsistenz ein. Es hinterbleibt hierbei ein gelb- bis bräunlich-roter Syrup, den man nach dem Erkalten mit konzentrierter Schwefelsäure zusammenreibt. Hierbei erstarrt die ganze Masse zu einem rötlichen Krystallbrei, welchen man mit etwas Alkohol mischt und mit Hilfe der Saugpumpe von der Mutterlauge trennt; letztere befreit man im Wasserbade vom Alkohol, dampft sie wieder zum Syrup ein und versetzt denselben, falls er nach einigem Stehen nicht zu erstarren beginnt, nochmals mit etwas Schwefelsäure, wodurch sich noch eine zweite, mitunter auch eine dritte Krystallisation erzielen läßt.

¹ Inaug.-Dissert. Halle 1881.

Das erhaltene Coffeïdinsulfat wird nach dem Pressen zwischen Fließpapier schließlicb durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Die Ausbeute an Coffeïdinsulfat betrug meist 40 Proz. der theoretischen (Wernecke). Kleine Mengen von unverändertem Coffein lassen sich dem Coffeïdinsulfat leicht in der Weise entziehen, daß man die Krystalle desselben zerreibt und mit erwärmtem Chloroform, worin das Coffein leicht löslich, das Coffeïdinsulfat dagegen unlöslich ist, extrahiert.

Die Einwirkung von Baryumhydroxyd auf Coffein vollzieht sich unmittelbar nicht im Sinne der von Strecker aufgestellten Gleichung:

vielmehr wird auch hierbei das Coffein, entsprechend der Einwirkung von Kalilauge (Maly und Andreasch), zunächst unter Aufnahme von Wasser in Coffeïdincarbonsäure übergeführt, welche sich dann erst in dieser siedenden alkalischen Lösung unter Abspaltung von Kohlensäureanhydrid in Coffeïdin verwandelt.

Kocht man Coffein mit Baryumhydroxyd in dem angegebenen Verhältnis, so lassen sich nach 10 bis 15 Minuten bereits reichliche Mengen von Coffeïdincarbonsäure nachweisen; außerdem enthält die Flüssigkeit in diesem Stadium neben viel unverändertem Coffein auch bereits Coffeïdin. Setzt man das Kochen eine halbe Stunde lang fort, so ist fast alles Coffein in Coffeïdincarbonsäure übergegangen, eine Säure, die sich in Gestalt ihres Baryumsalzes in Lösung befindet, während Ammoniak und Methylamin als weitere Zersetzungsprodukte derselben, bezüglich des daraus gebildeten Coffeïdins gasförmig entweichen.

Bei einigen Versuchen wurde die Quantität der gebildeten Coffeïdincarbonsäure annähernd bestimmt, indem die Lösung mit Essigsäure übersättigt, mit Kupferacetatlösung versetzt, das gebildete blaue coffeïdincarbonsaure Kupfer nach längerem Stehen gesammelt, ausgewaschen und nach dem Trocknen gewogen wurde. Im Mittel betrug die Ausbeute an coffeïdincarbonsaurem Kupfer etwa 70 Proz. Bei der Analyse ergab letzteres Salz einen Kupfergehalt von 12,91 Proz., während die Formel desselben 13,2 Proz. verlangt.

Das gewonnene Coffeïdinsulfat bildete weiße, nadelförmige Krystalle, welche sich leicht in Wasser, schwer dagegen in Alkohol auflösen. Besonders im unreinen Zustande bildet das Coffeïdinsulfat leicht übersättigte,

nur sehr langsam auskrystallisierende Lösungen. Aus verdünntem Alkohol resultiert das Coffeëidinsulfat bisweilen in farblosen, durchsichtigen, gut ausgebildeten prismatischen Krystallen. Herr Privatdozent Dr. Brauns in Marburg hatte die Güte derartige Krystalle zu messen; er berichtet darüber:

Krystallsystem: rhombisch.

$$\infty P (110), \infty P \infty (010), P \infty (011)$$

$$a : b : c = 0,68215 : 1 : 0,91553.$$

Vollkommen spaltbar nach oP. (001)

Gemessen:

Berechnet:

$$110 : \bar{1}\bar{1}0 = 111^{\circ} 24'$$

$$010 : 0\bar{1}0 = 95^{\circ} 3'$$

$$010 : 110 = 112^{\circ} 23'$$

$$113^{\circ} 22'.$$

Ebene der optischen Axen a c; erste Mittellinie c. Zwillinge häufig, Zwillingsebene eine Fläche von $\infty P (110)$.

Die Analysen des Coffeëidinsulfats ergaben folgende Zahlen:

1. 0,3955 g lieferten 0,3505 g BaSO₄
 2. 0,3510 g „ 0,3110 g BaSO₄
 3. 0,2216 g „ 0,256 g CO₂ und 0,1110 g H₂O
 4. 0,4379 g „ nach der Methode von Will-Varrentrapp
- 0,6374 g Pt.

	Gefunden:				Berechnet für
	1	2	3	4	C ₇ H ₁₂ N ₄ O · H ₂ SO ₄
C	—	—	31,50	—	31,58
H	—	—	5,565	—	5,26
N	—	—	—	20,937	21,05
H ₂ SO ₄	37,10	37,03	—	—	36,84.

Was die sonstigen Eigenschaften des Coffeëidinsulfats anbetrifft, so fanden wir die bezüglichen Angaben von J. Biedermann, Maly und Andreasch (l. c.) bestätigt. Erwähnenswert ist vielleicht die purpurrote Färbung, welche das Coffeëidinsulfat annimmt, wenn es bis zum Schmelzen erhitzt wird.

In seiner physiologischen Wirkung unterscheidet sich das Coffeëidinsulfat sehr wesentlich von dem Coffein. Während letzteres als ein kräftiges Diureticum wirkt, läßt ersteres, wie die Versuche, welche Herr Dr. W. von Schroeder in Straßburg mit den von uns dargestellten Präparaten ausführte, lehrten, keine diuretische Wirkung erkennen.

Freies Coffeïdin.

Das freie Coffeïdin war bisher nur als eine ölige Flüssigkeit bekannt. Diese Form, in welcher dasselbe auf Zusatz von festem Ätzkali zu einer konzentrierten wässrigen Lösung seines Sulfats oder durch Ausschütteln dieser Mischung mit Chloroform und freiwilliges Verdunstenlassen des Lösungsmittels resultiert, verdankt das Coffeïdin jedoch jedenfalls nur der Beimengung von geringen Verunreinigungen, welche es an der Krystallisation verhindern. Mischt man reines Coffeïdinsulfat mit überschüssigem Barythydrat und schüttelt alsdann die mit Wasser durchfeuchtete Masse wiederholt mit Chloroform aus, so verbleibt beim freiwilligen Verdunsten der hierdurch erzielten Lösung zwar zunächst auch nur ein öliges Liquidum zurück, welches jedoch alsbald zu einer festen, strahlig krystallinischen, neutral reagierenden Masse erstarrt. Das durch J. Biedermann seiner Zeit (l. c.) durch Kalihydrat aus dem Coffeïdinsulfat abgeschiedene Coffeïdin resultierte nur als ein rötliches, öliges Liquidum, welches, vermutlich infolge eines Gehaltes an Ammoniak und Methylamin, alkalisch reagierte.

Durch Umkrystallisieren aus Äther läßt sich das Coffeïdin in eine arbloße, federbartartig gruppierte, gegen 94° schmelzende Krystallmasse überführen. Dieses freie Coffeïdin neigt jedoch sehr zur Zersetzung. Als wir versuchten, dasselbe dadurch in lockeren Einzelkrystallen zu erhalten, daß wir die Lösung des Coffeïdins in Chloroform mit Äther überschichteten und später das Gemisch, da Krystallbildung nicht in der gewünschten Weise eintrat, freiwillig verdunsten ließen, vollzog sich eine vollständige Zersetzung des Coffeïdins, unter Bildung von Ammoniak, Methylamin und Cholestrophan. Eine ähnliche Zersetzung vollzieht sich auch, wenn das Coffeïdin einige Zeit aufbewahrt wird.

Daß in der obigen Krystallmasse wirklich das freie Coffeïdin vorlag, ging daraus hervor, daß dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure direkt wieder in das charakteristische Sulfat und mit Platinchlorid-chlorwasserstofflösung unmittelbar in Coffeïdinplatinchlorid, die beide analysiert wurden, überging. Eine Analyse des krystallisierten Coffeïdins selbst mußte unterbleiben, weil bei dem Trocknen desselben über Ätzkalk oder über Schwefelsäure bereits eine Zersetzung eintrat.

Das im vorstehenden beschriebene Verfahren der Darstellung von krystallisiertem Coffeïdin ist jedoch auch nicht frei von kleinen, sich

der Beobachtung entziehenden Zufälligkeiten. Wenigstens vermögen wir nur hierdurch die Beobachtung zu erklären, daß ein und dasselbe Coffeïdinsulfat in dem einen Falle ohne weiteres krystallisiertes Coffeïdin, in dem anderen Falle nur ein dickflüssiges, direkt nicht erstarrendes Liquidum lieferte. Wurde jedoch dem freiwillig nicht krystallisierenden Coffeïdin eine kleine Menge des krystallisierten Präparates zugesetzt, so pflegte die ganze Masse desselben schon nach kurzer Zeit krystallinisch zu erstarren.

Versuche, das zur Zerlegung des Coffeïdinsulfats verwendete Barythydrat durch Basisch-Bleicarbonat zu ersetzen, lieferten kein befriedigendes Resultat. Als die Masse nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung mit Chloroform ausgeschüttelt und letzteres freiwillig verdunstet wurde, verblieb zwar ein öliges, neutral reagierendes Liquidum, welches jedoch nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Wie sich später herausstellte, scheint sich bei der Zersetzung des Coffeïdinsulfats mit Basisch-Bleicarbonat kein reines Coffeïdin, sondern ein Gemisch von Coffeïdin und Coffeïdincarbonat zu bilden. Wurde das durch Basisch-Bleicarbonat abgeschiedene Coffeïdin mit Jodalkylen behandelt, so resultierten, neben dem zu erwartenden eigentlichen Reaktionsprodukte, stets reichliche Mengen von Coffeïdinhydrojodid, wogegen letztere Verbindung nicht entstand, wenn Coffeïdin zur Anwendung gelangte, welches durch Ätznatron oder durch Barythydrat aus dem Coffeïdinsulfat abgeschieden war.

Coffeïdinhydrojodid.

Das Coffeïdinhydrojodid wurde erhalten durch Neutralisation von frisch bereitetem Coffeïdin mit farbloser, verdünnter Jodwasserstoffsäure und Umkrystallisieren des beim Eindampfen bei mäßiger Wärme verbleibenden Verdunstungsrückstandes aus heißem Alkohol oder aus heißem Wasser. Die gleiche Verbindung resultierte, wie bereits erwähnt, bei der Einwirkung von Jodmethyl und von Jodäthyl auf Coffeïdin, welches durch Basisch-Bleicarbonat aus Coffeïdinsulfat abgeschieden war.

Das Coffeïdinhydrojodid bildet weiße, zu Drusen gruppierte, wasserfreie Nadeln, die leicht löslich in heißem Wasser, etwas schwerer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Chloroform sind. Beim freiwilligen Verdunstenlassen der wässerigen Lösung nehmen die Krystalle des Coffeïdinhydrojodids blättrige oder tafelförmige Gestalt an.

Herr Dr. E. Hoefinghoff, welcher die Krystalle des Coffeëidinhydrojodids einer krystallographischen Untersuchung¹ unterwarf, berichtet über die Form derselben folgendes:

Krystallsystem : triklin.

Axenverhältniß : $\tilde{a} : \tilde{b} : \tilde{c} = 0,88394 : 1 : 1,29735$.

Die beobachteten Formen sind:

$$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P \overline{\infty} = [100]$$

$$b = (\infty a : b : \infty c) = \infty P \infty = [010]$$

$$c = (\infty a : \infty b : c) = oP = [001]$$

$$m = (a : b' : \infty c) = \infty 'P = [\bar{1}10]$$

$$d = (\infty a : b' : \frac{1}{2}c) = \frac{1}{2}P, \infty = [0\bar{1}2]$$

$$p = (a' : b : c) = ,P = [\bar{1}11]$$

Die Krystalle des Coffeëidinhydrojodids sind glasglänzend; sie zeigen eine ausgezeichnete Spaltbarkeit nach $p = (\bar{1}11)$, sowie eine weniger deutliche nach $m = (\bar{1}10)$. Unmittelbar nach ihrer Darstellung sind die Krystalle des Coffeëidinhydrojodids wasserhell, nach längerer Aufbewahrung nehmen dieselben jedoch eine schwach weingelbe Färbung an.

Bei der Analyse des Coffeëidinhydrojodids ergaben sich folgende Zahlen:

1. 0,2466 g lieferten 0,1938 g AgJ.
2. 0,4048 g „ 0,3198 g AgJ.
3. 0,2046 g, bei 100° getrocknet, lieferten 0,2103 g CO₂ und 0,0868 g H₂O.

		Gefunden:			Berechnet für
		1.	2.	3.	C ₇ H ₁₂ N ₄ O, HJ:
C	—	—	—	28,03	28,3
H	—	—	—	4,71	4,39
J	42,50	42,70	—	—	42,9

Coffeëidinhydrochlorid.

Zur Darstellung des Coffeëidinhydrochlorids wurde das Coffeëidinhydrojodid in wässriger Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber umgesetzt und das Filtrat alsdann der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure überlassen. Nach längerem Stehen resultierten hierbei lange, dünne, etwas hygroskopische Nadeln, deren Zusammensetzung

¹ Zeitschr. f. die ges. Naturwissensch. 1889.

der von J. Biedermann (l. c.) auf andere Weise dargestellten Verbindung entsprach.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Coffeïdinhydrochlorids ergab folgende Zahlen:

1. 0,3027 g lieferten 0,2104 g AgCl.
2. 0,3354 g „ 0,2380 g AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_7H_{12}N_4O, HCl$:
Cl	17,18	17,29	17,35

Coffeïdinnitrat.

Das Coffeïdinnitrat ist direkt durch Neutralisation von Coffeïdin mit Salpetersäure nur schwierig darstellbar. Wir erhielten dasselbe zunächst aus den Filtraten, welche bei der Bestimmung des Jodgehaltes im Coffeïdinhydrojodid durch Fällung mit Silbernitrat resultierten. Aus diesen Flüssigkeiten wurde das Silbernitrat zunächst durch Schwefelwasserstoff und letzterer alsdann durch gelindes Erwärmen entfernt. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure schieden sich aus dieser Flüssigkeit lange, weisse, stark hygroskopische Nadeln von Coffeïdinnitrat aus. Diese Krystalle müssen jedoch baldmöglichst von der Mutterlauge getrennt werden, da sie andernfalls bei der steigenden Konzentration derselben durch die vorhandene freie Salpetersäure zer setzt werden.

Glatter verläuft die Darstellung des Coffeïdinnitrats, wenn das Coffeïdinhydrojodid in wässriger Lösung mit einer genau äquivalenten Menge Silbernitrat in Wechselwirkung tritt. Das über Schwefelsäure getrocknete Coffeïdinnitrat ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2395 g lieferten 0,3210 g CO_2 und 0,0370 g H_2O .

	Gefunden:	Berechnet für
		$C_7H_{12}N_4O, HNO_3$
C	36,55	36,36
H	6,35	5,63

Coffeïdinplatinchlorid.

Das Coffeïdinplatinchlorid ist bereits von J. Biedermann dargestellt und untersucht worden. Nach den Angaben dieses Autors

krystallisiert dasselbe, je nach den Versuchsbedingungen, mit 2 und mit 4 Molekülen Krystallwasser, entsprechend den Formeln:

Wir erhielten dieses Doppelsalz nur in letzterer Form, als wir eine konzentrierte wässrige Lösung des Coffeëidinhydrochlorids mit Platinchlorid und einigen Tropfen Salzsäure versetzten und diese Mischung über Schwefelsäure der Krystallisation überliessen. Es resultierten hierbei rotgelbe, spiefsige Krystalle, welche theils in Einzelindividuen, theils zu Büscheln gruppiert zur Abscheidung gelangten.

Dampft man obige Lösung ein, so tritt meist eine Zersetzung unter Abscheidung von Platin und Bildung von Ammonium- und Methylammoniumplatinchlorid ein. Auch bei dem Einengen über Schwefelsäure fand schliesslich Zersetzung statt; es resultierte aus den letzten Mutterlaugen ein Platindoppelsalz, welches, nach dem Platingehalte desselben zu urtheilen, Sarkosinplatinchlorid war. Allerdings entsprach der Wassergehalt desselben nicht der Formel $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, sondern der Formel $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Gefunden:		Berechnet für
		$(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
Pt	32,94	33,10
H ₂ O	10,58	10,91

Die Analysen des Coffeëidinplatinchlorids ergaben:

0,2772 verloren beim Trocknen bei 100° C.

0,0245 H₂O = 8,80 Proz.

0,2698 verloren 0,0230 H₂O = 8,52 Proz.

Die erhaltenen Trockenrückstände von

0,2527 gaben beim Glühen 0,0670 Pt = 26,51 Proz.

0,2468 „ „ „ 0,0647 Pt = 26,21 Proz.

Gefunden		Berechnet für
		$[\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O} \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
	I. II.	8,65
H ₂ O	8,80 8,52	
		auf wasserfreies Salz
Pt	26,51 26,21	26,37 Proz.

Über die Krystallform des Coffeëidinplatinchlorids berichtet Herr Dr. E. Höfinghoff (l. c.) folgendes:

Krystallsystem: triklin.

Axenverhältnis: $\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0,8100 : 1 : 0,6214$.

Die beobachteten Formen sind:

(Zwilling)

$$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P \overline{\infty} = [100]$$

$$b = (\infty a : b : \infty c) = \infty P \overline{\infty} = [010]$$

$$c = (\infty a : \infty b : c) = oP = [001]$$

$$m = (a : b : \infty c) = \infty P' = [110]$$

$$n = (a : b' : \infty c) = \infty P' = [\bar{1}10]$$

$$x = (\infty a : b' : c) = P' \overline{\infty} = [0\bar{1}1]$$

$$z = (\infty a : b : c) = P' \overline{\infty} = [011]$$

Die zur Untersuchung vorliegenden Krystalle bildeten dünne, schmale Tafeln von 1 bis 2 mm Länge. Aus den krystallographischen und optischen Untersuchungen ergab sich, daß die Krystalle, wie bereits erwähnt, dem triklinen Krystallsystem angehören. Jedoch wurde nur ein einziges, mikroskopisch kleines Kryställchen, welches nähere Messungen nicht zuließ, als einfacher Krystall erkannt. Alle übrigen erwiesen sich als Zwillinge.

Verhalten des Coffeidinsulfats gegen Goldchlorid.

Durch die Untersuchungen von J. Biedermann ist bereits der Nachweis geliefert worden, daß das Verhalten des Coffeidinsulfats gegen Goldchlorid ein wesentlich anderes ist, als gegen Platinchlorid. Während durch letztere Verbindung, wie vorstehend erörtert ist, ein gut charakterisiertes Doppelsalz gebildet wird, wird durch erstere eine Zersetzung des Coffeidins, unter Abscheidung von metallischem Golde, herbeigeführt. Wir wollen die bezüglichen Angaben Biedermann's nur insoweit ergänzen, als wir die Aufmerksamkeit auf ein weiteres, hierbei entstehendes Zersetzungsprodukt des Coffeidins lenken.

Versetzt man die konzentrierte wässrige Lösung des Coffeidinsulfats mit Goldchloridlösung, so färbt sich die Mischung zunächst rotgelb, alsbald tritt jedoch, unter Abscheidung von metallischem Golde, eine Zersetzung ein. Wird alsdann das Filtrat durch Eindampfen und Ausziehen mit Alkohol von dem gebildeten Methylaminhydrochlorid befreit, hierauf mit Bleicarbonat neutralisiert und zur Trockne verdunstet, so läßt sich durch Extraktion mit absolutem Alkohol ein krystallisier-

barer Körper gewinnen. Letzterer scheidet sich aus der genügend konzentrierten und dann mit Äther überschichteten Lösung in weißen, säulenförmigen, bei 161 bis 162° schmelzenden, krystallwasserfreien Krystallen aus. Die geringe Menge, in der wir diesen Körper nur gewannen, hat bisher eine eingehendere Untersuchung desselben verhindert. Die Elementaranalyse ergab:

C	35,427 Proz.
H	6,386 „
N	26,009 „

Verhalten des Coffeïdinsulfats gegen Salpetersäure.

Wird das Coffeïdinsulfat mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 gelinde erwärmt, so macht sich die eintretende Zersetzung alsbald durch eine gelbrote Färbung der Lösung und durch eine lebhaft entwickelte Kohlensäureanhydrid bemerkbar. Schüttelt man nach Beendigung der Gasentwicklung das Reaktionsprodukt wiederholt mit Äther aus, so verbleibt nach dessen Verdunstung eine strahlig-krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser leicht in wohl ausgebildete, glänzende Krystallblättchen übergeführt werden kann. Durch den Schmelzpunkt 146 bis 147° C., das Eintreten der Parabansäurereaktion (Bildung von Oxalsäure beim Kochen mit Natriumcarbonatlösung) und durch die Zusammensetzung kennzeichnete sich der fragliche Körper als Cholestrophan.

Die Analyse desselben lieferte folgende Zahlen:

0,16465 g ergaben 0,255 g CO₂ und 0,07 g H₂O.

Gefunden:	Berechnet für
	C ₅ H ₆ N ₂ O ₃ :
C 42,23	42,25
H 4,71	4,23

Das durch Ausschütteln mit Äther von Cholestrophan befreite Reaktionsprodukt enthält als weitere Zersetzungsprodukte des Coffeïdins noch Ammonium- und Methylammoniumnitrat. Zur Trennung dieser beiden Verbindungen wurde die betreffende Flüssigkeit, nach genügender Verdünnung, mit Platinchlorid versetzt und die Mischung alsdann langsam verdunstet. Das Ammoniumplatinchlorid schied sich hierbei

zunächst in wohlausgebildeten Octaëdern aus, während aus der Mutterlauge ein Gemisch von Ammonium- und Methylammoniumplatinchlorid und schliesslich reines Methylammoniumplatinchlorid in den charakteristischen Formen des hexagonalen Systems auskrystallisierte.

0,3369 g Platinsalz ergab 0,1460 g = 43,31 Proz. Pt., die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ verlangt 43,92 Proz. Pt.

0,3206 g Platinsalz ergab 0,1334 g = 41,60 Proz. Pt., die Formel $(\text{NCH}_3)_2\text{PtCl}_6$ verlangt 41,43 Proz. Pt.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Coffeidin, bei der unter obigen Bedingungen Kohlensäureanhydrid: CO_2 , Ammoniak: NH_3 , Methylamin: NCH_3 , und Cholestrophan: $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$, gebildet wird, dürfte wohl durch folgende Gleichung zum Ausdruck gelangen:

Erhitzt man das Coffeidinsulfat mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 längere Zeit im Wasserbade oder kocht man das Gemisch, so enthält das Reaktionsprodukt nur Methylammoniumnitrat und Cholestrophan, dagegen kein Ammoniumnitrat. Das von Cholestrophan befreite Reaktionsprodukt liefert daher nach Zusatz von Platinchlorid nur Krystalle von Methylammoniumplatinchlorid:

0,4271 g Platindoppelsalz der ersten Krystallisation enthielt 0,1775 g Pt = 41,55 Proz.; das Methylammoniumplatinchlorid: $(\text{NCH}_3)_2\text{PtCl}_6$ enthält 41,43 Proz. Pt.

0,2142 g Platindoppelsalz der zweiten Krystallisation enthielt 0,0729 g Pt = 41,49 Proz. Pt.

Wenn unter letzteren Bedingungen kein Ammoniak unter den Zersetzungsprodukten des Coffeidins auftritt, so findet dies, ebenso wie bei den analogen Versuchen mit Coffein und mit Theobromin (E. Schmidt und H. Prefsler, Annalen d. Chemie 217), eine Erklärung in dem Umstande, daß hierbei das primär gebildete Ammoniak durch die Einwirkung der starken Salpetersäure zerstört wird, wie durch die Versuche von Maly und Andreasch konstatiert wurde (Monatsh. f. Chemie IV, 387).

Eine Bildung von Ammalinsäure, welche vorübergehend bei der Einwirkung starker Salpetersäure auf Coffein zu konstatieren ist, haben unter analogen Verhältnissen wir beim Coffeidin nicht beobachten können.

Verhalten des Coffeïdinsulfats gegen Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Die Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure auf Coffeïdinsulfat ist bereits von Maly und Andreasch¹ studiert und im Sinne nachstehender Gleichung interpretiert worden:

Da nach Ansicht jener Forscher von Cholestrophan, dem Chromsäureoxydationsprodukt des Coffeins:

keine Spur entsteht, so glauben dieselben hierdurch das Kohlenstoffatom erkannt zu haben, welches beim Übergang von Coffein in Coffeïdin in Gestalt von CO_2 austritt, welches somit nur im Coffein, dagegen nicht mehr im Coffeïdin enthalten ist.

Nach Maly und Andreasch giebt

Maly und Andreasch schlossen aus der beobachteten Bildung von Dimethyloxamid, daß das Kohlenstoffatom, welches bei der Bildung des Coffeïdins aus dem Coffein als Kohlensäureanhydrid austritt, das dem Alloxanrest angehörende sein müsse, weil nur die Konstitutionsformel, welche auf Grund dieser Annahme für das Coffeïdin aufgestellt ist, eine leichte und einfache Erklärung für die Bildung dieses Körpers ermöglicht.

¹ Monatsh. f. Chemie 4, 381.

Wie indessen die nachstehenden Versuche zeigen, ist das Dimethyloxamid, welches nur unter ganz bestimmten Bedingungen aus dem Coffeidin entsteht, nicht das primäre Oxydationsprodukt, sondern anscheinend nur als ein sekundäres Zersetzungsprodukt aufzufassen; bei allen anderen Oxydationsversuchen des Coffeidins haben wir stets Cholestrophan in reichlicher Menge erhalten. Dies deutet aber, wenn man von einer molekularen Umlagerung absieht, darauf hin, daß gerade der Alloxanrest noch intakt in dem Coffeidinmolekül enthalten ist, wie dies durch folgende Formeln veranschaulicht wird:

Bei der Oxydation des Coffeidinsulfats, welche der eine von uns (S.) vor dem Bekanntwerden der bezüglichen Versuche von Maly und Andreasch mittels Kaliumdichromat und Schwefelsäure ausführte¹, war die Bildung reichlicher Mengen von Cholestrophan beobachtet worden. Es schien uns daher angezeigt, nach Publikation der abweichenden Resultate, welche Maly und Andreasch hierbei erzielten, diese Versuche zu wiederholen. Es hat sich hierbei herausgestellt, daß die Differenz in den beiderseitigen Beobachtungen nur auf die Verschiedenheit in den Bedingungen zurückzuführen ist, welche bei der Anstellung dieses Oxydationsversuches obwalteten.

Führt man diese Oxydation des Coffeidinsulfats nach den Angaben von Maly und Andreasch² aus, erhitzt also ein Gemisch aus 5,0 Coffeidinsulfat und 5,6 Kaliumdichromat mit genau 6,0 Schwefelsäure und etwas Wasser längere Zeit im Wasserbade und schüttelt dann das Reaktionsprodukt mit Äther aus, so erhält man nach dem Verdunsten desselben reichliche Mengen von Dimethyloxamid. Bei zwei Versuchen,

¹ Sitzungsber. d. Naturforsch.-Ges. z. Halle v. 8. März 1884.

² Monatsh. d. Chemie 4, 369.

welche wir in dieser Richtung anstellten, erhielten wir dasselbe nach dem Umkrystallisieren aus Wasser in feinen Nadelchen, welche die Parabansäurereaktion nicht gaben und deren Schmelzpunkt mit dem des Dimethyloxamids zusammenfiel.

I. 200°. II. 201° bis 202°.

Nach Beendigung der Reaktion konnte in dem Gemisch keine freie Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Bei einem dritten Versuche unterbrachen wir das Erwärmen, als die Flüssigkeit eben eine rein grüne Farbe angenommen hatte. Durch Ausschütteln mit Äther erhielten wir hierbei zwar ebenfalls noch Dimethyloxamid (Schmelzpunkt 199°), daneben aber auch geringe Mengen von Cholestrophan (146° bis 147° Schmelzpunkt). Freie Schwefelsäure war auch unter letzteren Versuchsbedingungen nicht nachzuweisen.

Diese Beobachtung führte zu der Vermutung, daß das unter obigen Bedingungen gebildete Dimethyloxamid nur ein weiteres Spaltungsprodukt von primär gebildetem Cholestrophan sei. Es lag diese Vermutung um so mehr nahe, als durch die Versuche von Maly und Hinteregger¹ der direkte Nachweis geliefert ist, daß das Cholestrophan leicht in Dimethyloxamid und Kohlensäure gespalten wird:

Schon eine Digestion mit Baryumcarbonat in der Wärme ist nach den Versuchen genannter Forscher ausreichend, um die Spaltung des Cholestrophans im Sinne obiger Gleichung zu realisieren.

Berechnet man die Menge Schwefelsäure, welche unter Zugrundelegung der Gleichungen:

erforderlich ist, um die Oxydation von 5 g Coffeïdinsulfat zu vollenden und die dabei gebildeten Basen zu binden, so findet man, daß die von Maly und Andreasch vorgeschriebene Menge von 6 g unzulänglich ist. Es vollzieht sich somit unter jenen Versuchsbedingungen der

¹ Ber. d. d. chem. Ges. 14, 895.

Oxydationsprozefs in neutraler Lösung, jedenfalls unter Verhältnissen, unter denen ein Übergang von primär gebildetem Cholestrophan in Dimethyloxamid wohl denkbar ist.

Waren diese Erwägungen richtig, so mußte eine Vermehrung der Schwefelsäuremenge eine wesentliche Änderung der Natur des gebildeten Oxydationsproduktes herbeiführen.

Der Versuch hat dies in der That bestätigt.

5 g reinen, nach Angabe von Maly und Andreasch dargestellten Coffeïdinsulfates wurden zu diesem Behufe mit 5,6 g Kaliumdichromat, 12 g reiner konzentrierter Schwefelsäure und einer genügenden Menge Wasser im Wasserbade bis zur vollständigen Ergrünung erwärmt und die erkaltete Mischung hierauf häufig mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers und Umkrystallisieren des Rückstandes aus heißem Wasser resultierten die charakteristischen, glänzenden Cholestrophankrystalle in reichlicher Menge. Der gleiche Versuch wurde noch zweimal mit Coffeïdinsulfat, welches mit Hilfe des Barytverfahrens gewonnen war, mit dem gleichen Resultat wiederholt. Dimethyloxamid konnte unter den gebildeten Oxydationsprodukten nicht nachgewiesen werden.

Die Identität der gebildeten Krystalle mit Cholestrophan ergab sich durch die Form, die Parabansäurereaktion, den Schmelzpunkt, welcher bei den einzelnen Versuchen bei 145 bis 146°, 147° und 146° gefunden wurde, sowie durch die Analyse:

0,1667 g Substanz lieferten 0,2570 g. CO₂ und 0,0684 g H₂O.

Gefunden:	Berechnet für
	C ₅ H ₆ N ₂ O ₈ :
C. 42,04	42,25
H. 4,56	4,23.

Dafs bei der Oxydation des Coffeïdinsulfats mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure auch Ammoniak und Methylamin gebildet werden, ist bereits von Maly und Andreasch (l. c.), sowie von dem einen von uns (S., l. c.) festgestellt worden.

Auch bei dem Coffeïn scheint die Natur der Oxydationsprodukte, welche durch Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure gebildet werden, von den Versuchsbedingungen abhängig zu sein. Während nach den Versuchen von Maly und Hinteregger (l. c.) bei 6 und mehrstündigem Kochen von Coffeïn mit einem Oxydationsgemisch von

Kaliumdichromat und Schwefelsäure nur Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Cholestrophan entstehen, beobachtete der eine von uns (S.), daß unter Anwendung eines Oxydationsgemisches, wie es Maly und Andreasch (l. c.) für die Oxydation des Coffeïdinsulfates empfehlen, auch ein Körper gebildet wird, der in seinem Verhalten mit Dimethylalloxan übereinstimmt. Wurde im letzteren Falle das Gemisch nach 1- bis 2stündigem Erhitzen im Wasserbade mit Äther ausgeschüttelt, so verblieb beim Verdunsten dieses Lösungsmittels Cholestrophan, welches in eine klebrige Masse eingebettet war, die beim Stehen an der Luft eine intensiv karminrote Färbung annahm, die Haut rot färbte und mit Eisenoxydulsulfat und wenig Ammoniak eine indigblaue Färbung lieferte.

Oxydation des Coffeïdinsulfats mit Brom.

Das Coffeïdinsulfat wurde zu diesem Zwecke in wenig Wasser gelöst und die Lösung alsdann tropfenweise mit Brom bis zur Gelbfärbung versetzt. Hierbei scheidet sich zunächst ein brauner, schmieriger Körper, vermutlich ein Additionsprodukt, ab, welcher indessen beim Erwärmen auf dem Wasserbade langsam wieder verschwindet. Zur Abscheidung des gebildeten Cholestrophans wurde die Flüssigkeit, welche eine schwach gelbliche Farbe hatte, wiederholt mit Äther ausgeschüttelt letzterer verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert.

Die erhaltenen glänzenden Krystallblättchen stimmten sowohl in ihrem charakteristischen Äusseren, wie in dem Schmelzpunkt (148°) mit Cholestrophan überein; nach dem Erwärmen mit Natriumcarbonat gaben dieselben eine starke Oxalsäurereaktion.

Zum Nachweis des gebildeten Ammonium- und Methylaminbromids wurde die vom Cholestrophan befreite Flüssigkeit mit Ätzkali im Überschufs versetzt und der Destillation unterworfen; die übergehenden Dämpfe wurden in Salzsäure eingeleitet.

Das Destillat lieferte nach dem Zusatz von Platinchlorid beim langsamen Verdunsten zunächst octaëdrische Krystalle von Platinsalmiak, dann krystallisierte ein Gemisch von Ammonium- und Methylaminplatinchlorid und schliesslich reines Methylaminplatinchlorid in hexagonalen Blättchen aus.

Beide Verbindungen waren durch ihre Krystallform hinlänglich gekennzeichnet, so daß von der Analyse derselben Abstand genommen werden konnte.

Oxydation des Coffeïdinsulfats mit Salzsäure und Kaliumchlorat.

Die Oxydation mittels Salzsäure und Kaliumchlorat bot insofern besonderes Interesse, als es E. Fischer¹ bei Anwendung des gleichen Oxydationsmittels gelungen war, das Coffein glatt in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff zu spalten.

Es schien daher die Frage, welches Kohlenstoffatom bei Übergang des Coffeïns in Coffeïdin als Kohlensäureanhydrid austritt, sich durch die Oxydation mit Chlor sicher entscheiden zu lassen, weil ein Spaltungsprodukt das andere ausschließt. Bildete sich hierbei Cholestrophan, so war auch mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß dieser (Alloxan-) Rest im Coffeïdinmolekül intakt erhalten war, während derselbe zerstört sein mußte, wenn andererseits die Isolierung des Methylharnstoffs gelang, also dieser (Harnstoff-) Rest sich im Coffeïdin unverändert vorfindet.²

Wie der Versuch gezeigt hat, entsteht hierbei Cholestrophan in reichlicher Menge, daneben als weitere Zersetzungsprodukte Ammoniak und Methylamin, als die Reste des Methylharnstoffs, welcher anscheinend durch Austritt der Carbonylgruppe bei der Bildung des Coffeïdins zerstört wird.

Die Ausführung des Versuches geschah in folgender Weise:

5,0 Coffeïdinsulfat wurden mit 5 ccm Wasser angerieben, mit einer Lösung von 3,0 Baryumhydroxyd in wenig Wasser vermischt und dann tropfenweise noch soviel Barytwasser zugesetzt, daß die Flüssigkeit neutral reagierte. Nach weiterem Zusatz von 5,0 Salzsäure (vom spez. Gewicht 1,19) wurde die Mischung auf etwa 50° erwärmt und in kleinen Portionen 2,0 Kaliumchlorat eingetragen. Diese Operation nahm etwas über eine Stunde in Anspruch. Nachdem dann das überschüssige Chlor durch einen lebhaften Kohlensäurestrom ausgetrieben war, wurde die Flüssigkeit mit Äther wiederholt ausgeschüttelt und der beim Verdunsten desselben verbleibende Rückstand aus Wasser umkrystallisiert.

Die erhaltenen Krystalle dokumentierten sich sowohl durch ihre charakteristische Form, wie durch ihren Schmelzpunkt (147°, bei einem

¹ Annalen d. Chemie u. Pharm. 215, 257.

² Eine Zusammenstellung der bezüglichen Konstitutionsformeln folgt, soweit eine solche möglich ist, am Schluss dieser Arbeit.

späteren Versuche 145 bis 146⁰) und durch das Eintreten der Parabansäurereaktion als Cholestrophan.

Das durch Ausschütteln mit Äther vom Cholestrophan befreite Reaktionsprodukt wurde alsdann mit kohlensaurem Blei neutralisiert, filtriert und das Filtrat im luftverdünnten Raum eingedampft. Es hinterblieb ein krystallinisch erstarrender Rückstand, welcher aus Ammonium- und Methylaminchlorid bestand; letztere wurden durch Platinchlorid in die Platindoppelsalze übergeführt und durch fraktionierte Krystallisation getrennt.

0,2513 des in Octaëdern krystallisierten Platinsalmiaks hinterließen beim Glühen 0,1101 Pt = 43,78 Proz. gegen berechnete 43,93 Proz.

0,1437 des in sechsseitigen Blättchen krystallisierten Methylaminplatinchlorids gaben 0,0597 Pt = 41,54 Proz., während die Formel 41,32 Proz. verlangt.

Zur Untersuchung auf etwa gebildeten Harnstoff wurde bei einem zweiten Versuch jener Rückstand, der beim Verdampfen im luftverdünnten Raum blieb, vor dem Zusatz von Platinchlorid mit starkem Alkohol ausgezogen, die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft und unter Abkühlung mit kalter ausgekochter Salpetersäure versetzt. Selbst nach längerem Stehen hatten sich jedoch keine Krystalle von Harnstoffnitrat gebildet.

Verhalten des Coffeïdinsulfats gegen Barythydrat.

Schon durch die Untersuchungen von O. Schultzen (l. c.) und von Strecker und Rosengarten (l. c.) ist der Nachweis geliefert worden, daß das Coffeïdin durch längere Einwirkung von Barythydrat in Kohlensäureanhydrid: CO_2 , Ameisensäure: H_2CO_2 , Ammoniak: NH_3 , Methylamin: NCH_5 und Sarkosin: $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, im Sinne nachstehender Gleichung gespalten wird:

Der Beginn dieser Zersetzung macht sich durch Entwicklung von Ammoniak und Methylamin bereits bemerkbar, ehe die Mischung von Coffeïdin und konzentrierter Barythydratlösung zum lebhaften Sieden gelangt. Obschon der qualitative Verlauf dieser Zersetzung bereits zur

Genüge durch die erwähnten Untersuchungen klar gelegt ist, schien es doch von Interesse zu sein, auch den quantitativen Verlauf derselben zu verfolgen, um hierdurch einen Rückschluss zu ermöglichen auf die Verbindungsform, in der die vier Stickstoffatome in dem Coffeïdin enthalten sind. Zu diesem Zwecke wurde 1 g des bei 100° C. getrockneten Coffeïdinsulfats mit einer wässerigen Lösung von Barythydrat so lange gekocht, bis eine Entwicklung von Ammoniak und Methylamin nicht mehr stattfand. Die entweichenden Basen wurden behufs ihrer Fixierung in Salzsäure aufgefangen, um nach Beendigung der Zersetzung als Platindoppelsalze zur Wägung gebracht zu werden:

1. 1 g Coffeïdinsulfat lieferte unter obigen Bedingungen 2,50 g Platindoppelsalz.

2. 1 g Coffeïdinsulfat ergab bei einem zweiten Versuche 2,56 g Platindoppelsalz.

0,4832 g obiger Platindoppelsalze enthielten nach sorgfältigem Mischen 0,2050 g Pt = 42,42 Proz.

Unter der Annahme, daß das Coffeïdin im Sinne obiger Gleichung gespalten wird, müßte 1 g Coffeïdinsulfat 2,61 g eines Platindoppelsalzes liefern, in welchem auf je 1 Mol. Ammoniumplatinchlorid 2 Mol. Methylammoniumplatinchlorid vorhanden wären. Ein derartiges Gemenge von Platindoppelsalzen würde einen Gehalt von 42,2 Proz. Platin besitzen.

Um das Mengenverhältnis zwischen Ammoniumplatinchlorid und Methylammoniumplatinchlorid in obigen Platindoppelsalzen durch direkte Wägung zu präzisieren, wurde der Rest derselben (3 g) in viel heißem Wasser gelöst und aus dieser Lösung durch succesives Eindampfen und Auskrystallisierenlassen die Menge des vorhandenen Platinsalmiaks nach Möglichkeit quantitativ abgeschieden. 3 g obiger Platindoppelsalze lieferten auf diese Weise 0,921 g Platinsalmiak, dessen Reinheit sich durch die Form und durch die Zusammensetzung dokumentierte (gefunden 43,96 Proz. Pt, berechnet für $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 43,92 Proz.).

Nach den ermittelten Daten dürfte wohl anzunehmen sein, daß der Zersetzungsprozeß des Coffeïdins unter dem Einflusse des Barythydrats thatsächlich im Sinne obiger Gleichung verläuft. Hierdurch wird alsdann weiter der Beweis geliefert, daß auch in dem Coffeïdin, ebenso wie in dem Coffein, von den vorhandenen vier Atomen Stickstoff nur eins in Form eines Ammoniakrestes, die übrigen drei dagegen in Form von Methylaminresten vorhanden sind.

Verhalten des Coffeïdinsulfats gegen Salzsäure.

Durch frühere Versuche hat der eine von uns (S.) den Nachweis geführt, daß das Coffeïn durch rauchende Salzsäure gegen 250° C. in Kohlensäureanhydrid: CO_2 , Ameisensäure: H_2CO_2 , Ammoniak: NH_3 , Methylamin: NCH_5 , und Sarkosin: $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, im Sinne nachstehender Gleichung zerlegt wird:

Auch das Coffeïdin erleidet qualitativ die gleiche Zersetzung, nur findet letztere bei wesentlich niedrigerer Temperatur statt, als dies bei dem Coffeïn der Fall ist. Schon durch mehrstündiges Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100° C. wird das Coffeïdinsulfat zum überwiegend größten Teile zersetzt. Das Reaktionsprodukt lieferte daher nach Übersättigung mit Magnesiamilch nahezu die Menge an Ammoniumplatinchlorid und Methylammoniumplatinchlorid, welche bei einer vollständigen Spaltung des Coffeïdinsulfats zu erwarten gewesen wäre:

1. 1 g Coffeïdinsulfat lieferte unter obigen Bedingungen 2,1 g Platindoppelsalz, während der Berechnung nach (vgl. unten) 2,61 g zu erwarten waren.

2. 0,7 g Coffeïdinsulfat ergaben 1,35 g Platindoppelsalz; berechnet 1,82 g.

0,6325 g des ersteren Platindoppelsalzes enthielten 0,2682 g Pt = 42,40 Proz. Pt.

0,5596 g des zweiten Platindoppelsalzes enthielten 0,2376 g Pt = 42,46 Proz. Pt.

Eine vollständige Zerlegung erleidet das Coffeïdinsulfat durch rauchende Salzsäure, wenn es damit 6 Stunden lang auf 150 bis 160° C. erhitzt wird. Beim Öffnen des betreffenden Rohres entweicht Kohlensäureanhydrid unter ziemlich starkem Druck. Nach Übersättigung mit Barytwasser lieferte das aus 1 g Coffeïdinsulfat erzielte Reaktionsprodukt alsdann so viel Ammoniak und Methylamin, daß die Menge des daraus dargestellten Platindoppelsalzes 2,48 g betrug. Bei einem zweiten Versuche lieferte 1 g Coffeïdinsulfat 2,52 g Platindoppelsalz.

0,4994 g dieser Platindoppelsalze enthielten 0,2124 g Pt = 42,53 Proz. Pt.

Wies schon der Platingehalt der Doppelsalze, welche aus dem Reaktionsprodukte der Salzsäure und des Coffeïdinsulfats erhalten wurden,

darauf hin, daß in demselben ein Gemenge von Ammoniumplatinchlorid und Methylammoniumplatinchlorid im Molekularverhältnis von 1 : 2 vorlag, so fand diese Annahme eine weitere Bestätigung bei dem Umkrystallisieren dieser Doppelsalze. Durch wiederholtes Auflösen, langsame Auskrystallisierenlassen und vorsichtiges Eindampfen gelang es, aus 4 g obiger Platindoppelsalze 1,21 g eines Doppelsalzes abzuscheiden, welches sich durch die Form und durch den Gehalt an Platin als reines Ammoniumplatinchlorid charakterisierte:

0,5528 g enthielten 0,243 g = 44,0 Proz. Pt; die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ verlangt 43,92 Proz. Pt.

Aus den Mutterlaugen des Ammoniumplatinchlorids konnte leicht Methylammoniumplatinchlorid in den charakteristischen Formen abgetrennt werden:

0,2475 g enthielten 0,1026 g = 41,45 Proz. Pt; die Formel $(\text{NCH}_3)_2\text{PtCl}_6$ verlangt 41,43 Proz. Pt.

In dem von Ammoniak und Methylamin befreiten Reaktionsprodukte konnten als weitere Spaltungsprodukte des Coffeïdins noch Ameisensäure und Sarkosin nachgewiesen werden. Zur Kennzeichnung des Sarkosins wurde die betreffende Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure von Baryum befreit, das Filtrat davon auf ein kleines Volum eingedampft und das restierende Liquidum schließlich nach Zusatz von Platinchlorid der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach längerem Stehen schieden sich hierbei wohl ausgebildete, tafelförmige, orangerote Krystalle aus, deren Zusammensetzung der Formel $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ entsprach. Die Analyse dieses Platindoppelsalzes lieferte folgende Daten:

0,2978 g lufttrockner Substanz verloren bei 100° 0,0188 g an Gewicht der Trockenrückstand enthielt 0,0922 Pt.

Gefunden		Berechnet für
		$(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$
H_2O	6,32	5,70
Pt	33,04	33,16

Da außer Kohlensäureanhydrid, Ameisensäure, Ammoniak, Methylamin und Sarkosin kein weiteres Spaltungsprodukt in dem Produkte der Einwirkung der Salzsäure auf Coffeïdin aufzufinden war, so dürfte unter Berücksichtigung obiger quantitativer Bestimmungen wohl an-

genommen werden, daß die Einwirkung der Salzsäure auf Coffeidin im Sinne nachstehender Gleichung verläuft:

Verhalten des Coffeidins gegen Jodäthyle.

Das Verhalten des Coffeidins gegen Jodäthyl ist auf Veranlassung des einen von uns bereits durch Herrn J. Biedermann (l. c.) studiert worden. Es wurde hierbei beobachtet, daß das Coffeidin die Fähigkeit besitzt, unter Bildung von Äthyl-, bezüglich Diäthylcoffeidin, zweimal mit Jodäthyl in Reaktion zu treten. Ein analoges Verhalten zeigt das Coffeidin auch gegen Jodmethyl. Zur Darstellung des Coffeidinmethyljodids, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{J}$, bezüglich des jodwasserstoffsäuren Methylcoffeidins, $\text{C}_7\text{H}_{11}(\text{CH}_3)\text{N}_4\text{O}, \text{HJ}$, wurde das aus Coffeidinsulfat abgeschiedene Coffeidin, in wenig Chloroform gelöst, mit Jodmethyl im Überschuß zusammengebracht und die Mischung mehrere Tage lang, bei gewöhnlicher Temperatur, sich selbst überlassen. Wurde zu diesem Zwecke das Coffeidin aus seinem Sulfat durch Basisch-Bleicarbonat abgeschieden, so krystallisierte aus der mit Jodmethyl versetzten Chloroformlösung Coffeidinhydrojodid in beträchtlicher Menge aus, wogegen eine derartige Abscheidung nicht eintrat, wenn das Coffeidinsulfat durch vollständig kohlenstofffreie Natronlauge zerlegt worden war. Das in letzterem Falle gebildete Reaktionsprodukt verblieb beim Verdunsten des Chloroforms zunächst als ein blaßgelbliches, öliges Liquidum zurück, welches beim Stehen über Chlorcalcium langsam zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrte. Wegen ihrer leichten Löslichkeit in Chloroform, Alkohol und Wasser liefs sich dieselbe nur schwierig in Einzelkrystalle überführen. Wir nahmen daher von einer analytischen Untersuchung dieses Reaktionsproduktes Abstand, brachten dasselbe vielmehr direkt mit Natronlauge zusammen, wodurch es leicht und vollständig, unter Bildung von Jodnatrium und einer jodfreien Base, zerlegt wurde. Aus letzterem Verhalten ging hervor, daß in dem Reaktionsprodukte kein Coffeidinmethyljodid, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{J}$, sondern jodwasserstoffsäures Methylcoffeidin, $\text{C}_7\text{H}_{11}(\text{CH}_3)\text{N}_4\text{O}, \text{HJ}$, vorlag.

Methylcoffeidin.

Zur Darstellung des Methylcoffeidins wurde das vollständig erstarrte, krystallinische Reaktionsprodukt, welches durch Einwirkung

von Jodmethyl auf Coffeïdin erhalten war, in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms verblieb ein rötliches Liquidum, welches jedoch schon nach kurzer Zeit strahlig-krystallinisch erstarrte. Nach dem Pressen zwischen porösen Thonplatten, Lösen der restierenden Krystallmasse in Chloroform und abermaligem freiwilligem Verdunsten resultierte eine weiße, blättrig-krystallinische, nach dem Trocknen im Exsiccator bei 86 bis 88° C. schmelzende Masse, die sich leicht im Wasser, Alkohol und Chloroform mit neutraler Reaktion auflöste.

Die Analysen dieses Produktes lieferten den Beweis, daß in demselben thatsächlich das gesuchte Methylcoffeïdin, $C_7H_{11}(CH_3)N_4O$, vorlag.

1. 0,1262 g ergaben 0,2418 g CO_2 und 0,0854 g H_2O .
2. 0,1716 g „ 0,3290 g CO_2 und 0,1168 g H_2O .

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_7H_{11}(CH_3)N_4O$:
C	52,25	52,28	52,74
H	7,51	7,56	7,68

Methylcoffeïdinplatinchlorid.

Versetzt man eine schwach salzsaure Lösung von Methylcoffeïdin mit einigen Tropfen Platinchloridlösung, so färbt sich die Flüssigkeit sofort schön himbeerrot; die Farbe bleibt etwa 10 Minuten bestehen, wird dann schmutzig braun und allmählich scheidet sich etwas metallisches Platin am Boden der Schale aus, während die Flüssigkeit wieder vollkommen farblos wird.

Setzt man dagegen zur stark angesäuerten Lösung des Methylcoffeïdins sofort einen Überschufs von Platinchlorid, so scheidet sich das Methylcoffeïdinplatinchlorid alsbald in Gestalt eines mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlages aus. Die vom Niederschlage getrennten Mutterlaugen liefern beim freiwilligen Verdunsten meist noch eine zweite Krystallisation, bei der die Einzelindividuen sich etwas größer ausbilden.

Das Methylcoffeïdinplatinchlorid bildet dunkelgoldgelbe Kryställchen, welche 4 Moleküle Krystallwasser enthalten, also entsprechend der Formel $[C_7H_{11}(CH_3)N_4O \cdot HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$ zusammengesetzt sind.

Da die Lösungen dieser Verbindung sehr leicht unter Abscheidung von metallischem Platin zersetzt werden, so wurden die erhaltenen Krystalle direkt analysirt, ohne sie nochmals umzukrystallisieren. Das Trocknen derselben muß bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur geschehen, weil sie sich bereits bei 105° unter Braunfärbung zu zersetzen beginnen. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,3158 g verloren beim Trocknen 0,0284 g H₂O = 8,9 Proz.

Der gebliebene Rückstand hinterließ beim Glühen 0,0732 g Pt = 25,46 Proz.

0,1450 g lieferten beim Verbrennen 0,1298 g CO₂ und 0,0540 g H₂O.

Gefunden:		Berechnet für
		[C ₇ H ₁₁ (CH ₃)N ₄ O · HCl] ₂ PtCl ₄ + 4H ₂ O:
H ₂ O	8,9	8,51
		auf wasserfreies Salz
Pt	25,46	25,14
C	24,41	24,82
H	4,13	3,87

Dimethylcoffeidinhydrojodid; Dimethylcoffeidin.

Läßt man auf das Methylcoffeidin nochmals Jodmethyl einwirken, indem man eine Lösung desselben in Chloroform mit Jodmethyl versetzt und einige Tage stehen läßt, so bildet sich ein Dimethylcoffeidinhydrojodid, welches durch Verdunsten der Lösung als eine ölarartige Flüssigkeit erhalten wird. Dieselbe erstarrt selbst bei längerem Stehen nur unvollständig, weshalb wir uns darauf beschränkten, qualitativ durch das Verhalten gegen Silbernitrat und Natronlauge nachzuweisen, daß es sich auch bei der vorliegenden Verbindung nur um ein jodwasserstoffsäures Salz, das Dimethylcoffeidin und nicht um ein Methylcoffeidinmethyljodid handelte.

Aus dem Reste des vorliegenden Materials stellten wir daher durch Zersetzen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Chloroform die freie Basis dar. Dieselbe resultierte zunächst als ein gelbliches Öl, welches keine Einwirkung auf Lackmus zeigte. Nach längerem Stehen erstarrte dasselbe von der Oberfläche aus zu einer blättrig-krystallinischen Masse, welche zwischen Thonplatten im Schwefelsäureexsiccator getrocknet wurde.

Man erhält auf diese Weise zarte, weißse Krystallblättchen, welche in Chloroform und Wasser sehr leicht löslich sind. Ihre Identität mit

Während sich E. Fischer¹ und Maly und Andreasch (l. c.) für die erste Formel entschieden haben, glauben wir der zweiten eine gewisse Wahrscheinlichkeit zusprechen zu sollen.

Bei sämtlichen im vorstehenden beschriebenen Oxydationen des Coffeidins wird dasselbe stets unter Bildung von Cholestrophan, Ammoniak und Methylamin zersetzt, eine Spaltung, die, wenn man von molekularen Umlagerungen absieht, nur bei Annahme der zweiten Formel eine leichte Erklärung findet.

Auch die von Maly und Andreasch zuerst beobachtete intermediäre Bildung der Coffeidincarbonsäure, welche auch bei der Einwirkung von siedendem Barytwasser auf Coffein eintritt, würde leicht durch die Formel II eine Erklärung finden:

Die Eigenschaft des Coffeidins, mit Jodalkyl zweimal unter Bildung eines jodwasserstoffsäuren Alkyl-, bezüglich Dialkylcoffeidins in Reaktion zu treten, würde allerdings durch die Formel I und durch die Formel II eine Erklärung finden.

Dafs in der That in dem Coffeidin Imidgruppen vorhanden sind, beweist auch das Verhalten desselben gegen Silbernitrat. Versetzt man eine wässerige Lösung von Coffeidin mit Silbernitrat, so entsteht, vielleicht durch Ersatz des H-Atoms der NH-Gruppe durch Ag, sofort ein weißer Niederschlag, der durch Zusatz von Ammoniak noch etwas vergrößert wird; diese Silberverbindung läßt sich jedoch nicht analysieren, weil sie sehr schnell unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt wird.

¹ Annalen d. Chemie u. Pharm. 215, 318.