

Die Phenylcumazonsäure ist im Vergleich mit den Methyl- und Aethylderivaten eine schwache Base. Wird das krystallisirte Sulfat mit Wasser behandelt, so löst es sich nicht, auch nicht beim Kochen, sondern wird grösstentheils als freie Base abgeschieden.

Upsala. Universitätslaboratorium, Juli 1883.

458. Ernst Schmidt: Ueber das Coffeinmethylhydroxyd.

(Eingegangen am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ habe ich gezeigt, dass sowohl das Coffein, als auch das Theobromin durch rauchende Salzsäure erst bei Temperaturen zerlegt werden, welche über 200° C. liegen. Die hierbei auftretenden Spaltungsprodukte sind qualitativ bei beiden Verbindungen die gleichen, nämlich Kohlensäureanhydrid, Ammoniak, Methylamin, Sarkosin und Ameisensäure. Da diese Art des Zerfalls nicht den erwarteten Einblick in die Constitution jener beiden Basen gestattete, so habe ich obige Versuche mit dem Coffeinmethylhydroxyd, einem wesentlich reaktionsfähigeren Körper, wiederholt. Letztere Verbindung: $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot CH_3 \cdot OH + H_2O$, lässt sich leicht in beliebiger Menge durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das früher bereits von mir beschriebene Coffeinmethyljodid erhalten. Löst man das Coffeinmethylhydroxyd in stark rauchender Salzsäure und überlässt die Lösung 14—20 Tage lang der freiwilligen Verdunstung, so scheidet sich allmählich Amalinsäure aus, während gleichzeitig Methylamin und Ameisensäure gebildet werden. Die auf diese Weise abgeschiedene Amalinsäure ist jedoch nicht als ein unmittelbares Spaltungsprodukt des Coffeinmethylhydroxyds, sondern vielmehr als ein Umwandlungsprodukt der primär gebildeten Dimethyldialursäure zu betrachten. Die Spaltung des Coffeinmethylhydroxyds in Dimethyldialursäure, Methylamin und Ameisensäure, welche vielleicht im Sinne nachstehender Gleichung verläuft:



umfasste jedoch nur einen Theil der angewendeten Verbindung, ein anderer, sehr beträchtlicher Theil derselben wird durch die Salzsäure nur in das sehr beständige Coffeinmethylchlorid: $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot CH_3Cl + H_2O$, übergeführt, während ein weiterer, allerdings geringer Theil, zu secundären Reaktionen Veranlassung giebt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 270.

Dieses eigenthümliche Verhalten des Coffeïn methylhydroxyds gegen Salzsäure musste naturgemäss dazu auffordern diese Verbindung auch nach anderer Richtung hin zu untersuchen. Von diesen Versuchen, welche Hr. Emil Schilling auf meine Veranlassung ausgeführt hat, mag an dieser Stelle nur Einiges, soweit es zur Charakterisirung des Coffeïn methylhydroxyds dient, eine vorläufige Erwähnung finden.

Durch längeres Erhitzen über seinen Schmp. ($137 - 138^{\circ} \text{C.}$) erleidet das Coffeïn methylhydroxyd keine bemerkbare Veränderung; wird dasselbe dagegen im Wasserstoffstrome der trockenen Destillation unterworfen, so tritt unter Bildung von Coffeïn eine vollständige Zersetzung ein. Durch Wasser wird es erst gegen 200°C. unter Entwicklung von Kohlensäure und Methylamin zersetzt. Brom erzeugt in Chloroformlösung zunächst ein äusserst leicht zersetzbares Additionsprodukt, welches beim Behandeln mit Wasser unter Bildung von Bromwasserstoff, Methylamin, Cholestrophan und Allocoffeïn zerfällt. Letztere Verbindung, welche von E. Fischer¹⁾ zuweilen bei der Darstellung des Diäthoxyhydrocoffeïns in geringer Menge erhalten wurde, lässt sich auf obige Weise in reichlichen Quantitäten gewinnen. Seiner chemischen Natur nach dürfte das Allocoffeïn als Methylapocoffeïn aufzufassen sein, da es beim Kochen mit Wasser in Kohlensäureanhydrid und Methylcaffursäure (Schmp. 161°C.) gespalten wird. Durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat zerfällt das Coffeïn methylhydroxyd in Dimethylalloxan, Allocoffeïn, Amalinsäure, Cholestrophan und Methylamin; durch Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurden Kohlensäure, Ameisensäure, Cholestrophan und Methylamin gebildet.

Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 wirkte schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Methylamin und Cholestrophan auf Coffeïn methylhydroxyd ein. Auch durch Barytwasser wird dasselbe bereits in der Kälte zersetzt. Wie weit die vorstehend skizzirten Beobachtungen geeignet sind, einen Einblick in die Constitution des Coffeïns zu liefern, soll an anderer Stelle erörtert werden.

Halle a./S., Universitätslaboratorium, den 10. October 1883.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 276.