begonnenen quantitativen Versuche zu sistiren. Wir müssen es daher dahingestellt sein lassen, ob die nachstehende Gleichung thatsächlich dem beobachteten Oxydationsvorgange entspricht:

Da von Maly und Hinteregger bei der Oxydation des Coffeins mittelst Chromsäure in entsprechender Weise die Bildung von Dimethylparabansäure, Kohlensäureanhydrid, Methylamin und Ammoniak beobachtet wurde, schien es von Interesse zu sein, zu constatiren, ob auch in den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf jene Base Ammoniak neben Dimethylparabansäure und Methylamin enthalten sei oder nicht. Die betreffenden Versuche haben gezeigt, dass in Uebereinstimmung mit den Angaben früherer Beobachter hierbei zunächst Amalinsäure entsteht und erst bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure, unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid, Dimethylparabansäure und Methylamin, jedoch kein Ammoniak gebildet wird.

Die bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Theobromin und auf Coffein gebildeten Zersetzungsproducte stehen somit, ähnlich wie die bei der Einwirkung von Chromsäure erzeugten Verbindungen, zu einander in naher Beziehung. Während Theobromin hierbei Kohlensäureanhydrid, Methylamin und Methylparabansäure liefert, giebt das Coffein unter analogen Bedingungen zur Bildung von Kohlensäureanhydrid, Methylamin und Dimethylparabansäure Veranlassung.

IV. Ueber Umwandlung von Theobromin in Coffein.

Von Ernst Schmidt und Heinrich Pressler.

Im Vorstehenden haben wir erörtert, dass es uns nicht gelungen ist, das Theobromin direct mit Jodmethyl in Reaction zu setzen. Wesentlich anders gestaltet sich das Resultat, wenn Theobromin und Jodmethyl bei Gegenwart von Kalihydrat auf einander einwirken. Fügt man zu der klaren Flüssigkeit, welche beim Uebergiessen von Theobromin mit einer schwach erwärmten alkoholischen Lösung von Kalihydrat und tropfenweisem Zusatz von Wasser resultirt, nach dem Erkalten Jodmethyl zu, so wird schon nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur Coffein, wenn auch nur in verhältnissmässig geringer Menge, gebildet. Die Ausbeute an jener Verbindung ist eine sehr reichliche, wenn die in der angedeuteten Weise bereitete

alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Theobromin, Kalihydrat und Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre einige Zeit lang auf 100° C. erhitzt wird. Die hierbei stattfindende Umwandlung des Theobromins in Coffein:

ist keine quantitative, da sich ein Theil des Theobromins der Umsetzung entzieht. Das hierbei gebildete Coffein kann der bei mässiger Wärme eingetrockneten Masse durch Behandlung mit kaltem Benzol oder Chloroform leicht entzogen werden. Die aus Wasser umkrystallirte Base stimmt in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem aus Thee, bezüglich aus Theobrominsilber und Jodmethyl dargestellten Coffein vollständig überein.

V. Ueber das Vorkommen von Coffein im Cacao.

Von Ernst Schmidt.

Bei der Darstellung von Theobromin aus entöltem Cacao nach dem in Abhandlung III. beschriebenen Verfahren machte ich die Beobachtung, dass sich aus den letzten Mutterlaugen geringe Mengen von langen, nadelförmigen Krystallen ausschieden, die in ihrem Aeusseren und sonstigen Verhalten vollständig mit dem des Coffeins übereinstimmten. Durch Lösen in kaltem Benzol und Umkrystallisiren des Verdunstungsrückstands aus heissem Wasser liess sich das fragliche Coffein leicht in vollständiger Reinheit isoliren. Die Analyse der auf diese Weise dargestellten seidenglänzenden, bei 230,5° C. schmelzenden Krystalle zeigte, dass in denselben in der That nur reines Coffein vorlag.

Diese Untersuchungen waren beendet, als ich in dem kürzlich erschienenen Buche von James Bell „Analyse und Verfälschung der Nahrungsmittel, übersetzt von Carl Mirus“ eine Notiz fand, dass im Trinidadcacao bis zu 0,35 Proc. reinen theinähnlichen Alkaloids mit einem Stickstoffgehalte von 25,48 Proc. vorkomme (Coffein enthält im wasserfreien Zustande 28,86, im wasserhaltigen 26,41 Proc. N). Um letztere Base näher kennen zu lernen, habe ich dieselbe aus Trinidadcacao, wie oben angedeutet ist, isolirt, jedoch gefunden, dass auch sie mit dem Coffein identisch ist. Sie bildet in Uebereinstimmung mit letzterem lange, seidenglänzende, bei 230,5° C. schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{N}^4\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$. Das