Stickstoffatomen des Coffeins, entsprechend der Coffeinformel von E. Fischer¹ und von Medicus,² nicht dagegen von Strecker,³ nur eins in Gestalt eines Ammoniakrestes, die übrigen drei aber in Gestalt von Methylaminresten dem Molecül dieser Base eingefügt sind.

II. Ueber natürliches und künstliches Coffein.

Von Ernst Schmidt.

Die Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit, welche das Coffein, das Methylderivat des Theobromins, im Gegensatze zu den ätherartigen Verbindungen, in dem Verhalten gegen Salzsäure documentirt, steht in einem gewissen Widerspruche zu der Leichtigkeit, mit der sich die Gruppe CH^3 in das Molecül des Theobromins einfügen lässt; eine Reaction, die, wie die nachstehende Notiz IV. zeigt, sich, entsprechend der Bildung ätherartiger Verbindungen, in alkalischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. Die Erwägung dieses eigenthümlichen Verhaltens legte die Vermuthung nahe, dass das auf künstlichem Wege, durch Methylierung von Theobromin erzeugte Coffein, trotz der Uebereinstimmung in der Zusammensetzung und in den physikalischen Eigenschaften, chemisch nicht identisch sei mit der natürlichen Base. Die Annahme einer Verschiedenheit zwischen künstlichem und natürlichem Coffein hat zwar nach den Angaben Strecker's (Annal. d. Chem. 118, 171), welcher ersteres als seidenglänzende, haarförmige, bei $234 - 235^\circ \text{C}$. schmelzende, sublimirbare Krystalle der Formel $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{N}^4\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$ beschreibt, nicht gerade viel Wahrscheinlichkeit für sich, immerhin schien es, in Berücksichtigung des Verhaltens dieser Base gegen Salzsäure, nicht ohne Interesse, die eventuelle Identität beider Verbindungen durch weitere Merkmale sicherer zu stützen, als dies durch Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, dem Aeusseren und dem Schmelzpunkte möglich ist. Zu diesem Zwecke habe ich ein beträchtliches Quantum künstlichen Coffeins theils durch Methy-

lirung des Theobromins in alkalischer Lösung, theils aus Theobrominsilber nach den Angaben Strecker's dargestellt und dies mit dem natürlichen aus Thee bereiteten verglichen, ohne jedoch hierbei eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung oder in der Krystallform der untersuchten Verbindungen constatiren zu können.

Das nach der Vorschrift von Strecker dargestellte Theobrominsilber entspricht in seinen Eigenschaften genau den Angaben, welche dieser Forscher über dasselbe macht. Die Zusammensetzung dieser Verbindung steht, obschon auffallender Weise bei der Mehrzahl der davon ausgeführten Analysen der Silbergehalt etwas zu niedrig gefunden wurde, am besten mit der Formel $C^7H^7AgN^4O^2$ im Einklange. Bezüglich des Wassergehaltes macht Strecker keine bestimmten Angaben; in der bezüglichen Mittheilung findet sich nur die Notiz „das gefällte Theobrominsilber enthält Wasser, welches langsam über Schwefelsäure oder bei 100° , rascher bei $120-130^\circ$ entweicht.“ Die durch zahlreiche Analysen ermittelten Wassermengen entsprechen der Formel $2C^7H^7AgN^4O^2 + 3H^2O$.

Zur Ueberführung des Theobrominsilbers in Coffein wurde dasselbe nach dem Trocknen bei $150-160^\circ C$. mit einer genau äquivalenten Menge von Jodmethyl $12-24$ Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf $100^\circ C$. erhitzt und alsdann das gebildete Coffein dem aus einem Gemenge von Jodsilber, Coffein und regenerirten Theobromin bestehenden Reactionsproducte durch kalten Alkohol entzogen. Wird zur Ueberführung des Theobrominsilbers in Coffein mehr als die äquivalente Menge Jodmethyl in Anwendung gebracht, so werden unter den obigen Bedingungen beträchtliche Mengen von Coffeinmethyljodid gebildet. Da unter gewöhnlichen Verhältnissen Jodmethyl bei $100^\circ C$. auf Coffein nicht einwirkt, so ist die Bildung des Coffeinmethyljodids unter obigen Bedingungen nur durch den Umstand zu erklären, dass sich das Coffein im Entstehungsmomente reactionsfähiger erweist, als im bereits fertig gebildeten Zustande. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser resultirte das künstliche Coffein in langen, seidenglänzenden, farblosen, an der Luft verwitternden, sublimirbaren Nadeln, welche sowohl in dem Aeusseren, als auch in dem Schmelzpunkte ($230,5^\circ C$.) und in den Löslichkeitsverhältnissen vollständig mit den Angaben von Strecker über künstliches und natürliches Coffein übereinstimmen. Die Analysen des künstlichen Coffeins führten zu der Formel

Salzsaure Salze. Eine gleiche Uebereinstimmung wie die freien Basen zeigen auch in jeder Beziehung die aus künstlichem und natürlichem Coffein durch Lösen in starker Salzsäure und freiwilliges Verdunstenlassen über Aetzkalk dargestellten Hydrochlorate. Beide Verbindungen krystallisiren in identischen Formen des monoklinen Systems und entsprechen beide in ihrer Zusammensetzung der Formel $C^8H^{10}N^4O^2, HCl + 2H^2O$.

Coffeinplatinchlorid. Das Platindoppelsalz des Coffeins scheidet sich aus concentrirter Lösung in Gestalt eines orangegelben, krystallinischen Niederschlags, aus verdünnter Lösung in Form von kleinen rosettenförmig gruppirten Nadeln aus. Künstliches und natürliches Coffein lassen hierbei durchaus keinen Unterschied erkennen. Je nach den Bedingungen, welche bei der Abscheidung obwalten, resultiren die beiden Doppelsalze bald wasserfrei, bald wasserhaltig. Die Zusammensetzung der bei 100^0 getrockneten Salze entspricht der Formel $(C^8H^{10}N^4O^2, HCl)^2 PtCl^4$.

Coffeinalgoldchlorid. Die aus künstlichem und natürlichem Coffein dargestellten Gold doppelsalze bilden goldgelbe, glänzende Blättchen, deren Zusammensetzung im lufttrocknen Zustande der Formel $(C^8H^{10}N^4O^2, HCl + AuCl^3 + 2H^2O)$ entspricht.

Coffeinmethyljodid. Wird künstliches und natürliches Coffein mit überschüssigem Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre auf 100^0 erhitzt, so findet, wie bereits oben erwähnt wurde, bei 100^0 C. noch keine Einwirkung statt. Erhält man dagegen die Temperatur einige Stunden lang auf 130^0 C., so erstarrt nach dem Erkalten der Rohrinhalt zu einer farblosen oder gelblich gefärbten Krystallmasse. Nach dem Waschen mit kaltem starkem Alkohol und Umkrystallisiren der restirenden farblosen Masse aus Wasser resultirt die entstandene Verbindung, namentlich beim freiwilligen Verdunstenlassen ihrer Lösung, in grossen, durchsichtigen, farblosen Krystallen des triklinen Systems. Dieselben lösen sich in Wasser mit ziemlicher Leichtigkeit, werden dagegen nur wenig von starkem Alkohol, fast gar nicht von Aether gelöst. Die aus künstlichem und aus natürlichem Coffein dargestellten Jodmethylverbindungen zeigen sowohl in der Form, als auch in der Zusammensetzung: $C^8H^{10}N^4O^2 \cdot CH^3J + H^2O$, und in den Löslichkeitsbestimmungen eine derartige Uebereinstimmung, dass an einer Identität beider Verbindungen nicht zu zweifeln ist. Nach den vorstehenden Versuchen kann es wohl kaum einem Zweifel unter-

liegen, dass das aus Thee dargestellte Coffein mit dem aus Theobromin gewonnenen identisch ist. Der Umstand, dass die Ueberführung des Theobromins in Coffein durch Methylierung in alkalischer Lösung vollständig der Bildung ätherartiger Verbindungen entspricht, das Verhalten des hierdurch entstandenen Coffeins gegen Salzsäure jedoch keine Aehnlichkeit mit der Zersetzungsweise ätherartiger Verbindungen zeigt, kann mithin nicht in einer Verschiedenheit zwischen künstlichem und natürlichem Coffein eine Erklärung finden, sondern vielmehr mit Wahrscheinlichkeit nur darin, dass bei der Ueberführung von Theobromin in Coffein nicht ein Wasserstoffatom einer Hydroxylgruppe, sondern einer Imidgruppe durch CH^3 ersetzt wird, deren electronegativer, den Säurehydroxylen ähnelnder Charakter nur durch eine damit in Verbindung stehende Carbonylgruppe bedingt wird, wie es die Structurformel, welche E. Fischer für das Theobromin aufstellt, zum Unterschiede von der Strecker'schen und Medicus'schen Formel illustriert.

III. Zur Kenntniss des Theobromins.

Von Ernst Schmidt u. Heinrich Pressler.

Nach der Entdeckung des Theobromins durch Woskresensky (Annal. d. Chem. 41, 125) und den Untersuchungen desselben durch Glasson (Annal. d. Chem. 61, 335) und durch Rochleder (Annal. d. Chem. 71, 9 und 79, 124) ist diese Base kaum jemals wieder zum Gegenstande eingehenderer Versuche gemacht worden. In Anschluss an die Untersuchungen, welche wir über das Coffein ausführten, schien es daher nicht ohne Interesse zu sein, auch das demselben chemisch so nahestehende Theobromin in den Bereich unserer Versuche zu ziehen, um hierdurch die lückenhafte Kenntniss dieser Base nach Möglichkeit zu ergänzen. Während der Zeit, wo wir mit der Ausführung dieser Versuche beschäftigt waren, erschienen die Arbeiten von Maly und Hinteregger über die Oxydationsproducte des Theobromins, unter Anwendung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure, sowie die Mittheilungen von E. Fischer über das Bromtheobromin und seine Abkömmlinge, Publicationen, die uns naturgemäss veranlassten, die unsererseits auch nach diesen Richtungen hin begonnenen Versuche zu sistiren.

Darstellung. Das zu den vorliegenden Untersuchungen angewendete Theobromin war zum Theil aus verschiedenen Bezugs-