

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut
der Universität Marburg.

204. Ueber Xanthinbasen.

Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 1. V. 1907.)

Im Verfolg meiner früheren Untersuchungen über das Koffein und das Theobromin¹⁾, habe ich vor etwa 11 Jahren durch Herrn W. van der Slooten²⁾ einige Homologe des Koffeins, das Aethyl-, Propyl- und Isobutyl-Theobromin, darstellen und deren Eigenschaften studieren lassen. Bei der Fortsetzung dieser Untersuchungen gelang es Herrn H. Pommerehne³⁾ durch Methylierung von Xanthinsilber ein Dimethylxanthin zu erhalten, welches sich in seinen Eigenschaften sowohl von dem Theobromin, als auch von dem Theophyllin und Paraxanthin, Verbindungen, die ebenfalls als Dimethylxanthine anzusprechen sind, unterschied, und infolgedessen zunächst als Pseudotheobromin bezeichnet wurde.

Zur weiteren Charakterisierung letzterer Base erschien es mir unter anderem wünschenswert, auch die Isomeren des Aethyl-Theobromins, das Aethyl-Theophyllin und das Aethyl-Paraxanthin, kennen zu lernen, Verbindungen, von denen zunächst das Aethyl-Theophyllin und später auch die Propyl- und Benzyl-Theophylline von Herrn W. Schwabe in größerer Menge dargestellt und untersucht wurden (s. S. 312).

Bei der Einsendung dieser Alkyl-Theobromine und Alkyl-Theophylline zur physiologischen Prüfung an Herrn Professor A. Heffter in Bern wurde ich darauf aufmerksam gemacht, daß das Schlußheft des I. Bandes der mir bis dahin unbekannten „Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie“ (1905) bereits eine bezügliche Arbeit von E. Bergell und P. F. Richter: „Die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und diuretischer Wirkung in der Puringruppe“, enthält. In dieser Arbeit sind die von W. van der Slooten dargestellten Aethyl-, Propyl- und Isobutyl-Theobromine, ferner das Isopropyl-, Normal-Butyl- und Isoamyl-Theobromin, sowie endlich auch das Aethyl-Theophyllin zum Gegenstande physiologischer Prüfung gemacht; eine genaue Beschreibung der chemischen Eigenschaften dieser zum Teil

¹⁾ *Annal. d. Chem.* **217**, 270, 287; **223**, 241.

²⁾ Dieses Archiv 1897, 409.

³⁾ *Ibid.* 1896, 371; 1898, 105.

neuen Verbindungen wird jedoch erst an anderer Stelle in Aussicht gestellt, ist jedoch bisher nicht erfolgt.

Da zu jener Zeit die Untersuchungen von Herrn W. Schwabe über die Alkylderivate des Theophyllins schon abgeschlossen vorlagen, so schien es mir bereits im vorigen Jahre angezeigt zu sein, diesen Teil der Beobachtungen, welche im Anschluß an meine früheren Untersuchungen in dem letzten Jahrzehnt im Laboratorium des unter meiner Leitung stehenden Instituts gemacht wurden, zunächst in Kürze in der „Apotheker-Zeitung“ (1906, No. 22) mitzuteilen, mir die ausführliche Publikation der Gesamtergebnisse für diese Zeitschrift vorbehaltend¹⁾.

Die vorstehende Abhandlung (S. 312) umfaßt zunächst die Untersuchungen, welche Herr W. Schwabe auf meine Veranlassung über die Alkylderivate des Theophyllins ausführte. Derselben sollen demnächst weitere, das Pseudotheobromin etc. betreffende Mitteilungen folgen. Diesen Abhandlungen möchte ich jedoch zunächst einige Bemerkungen über die Alkyl-Theobromine im allgemeinen und über das Aethyl-Theobromin im besonderen vorausschicken.

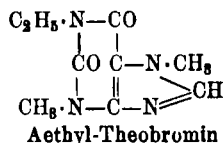
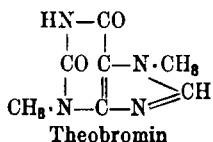
Das s. Z. von W. van der Slooten (l. c.) durch Einwirkung von Jodäthyl auf Theobrominkalium dargestellte, bei 164–165° schmelzende Aethyl-Theobromin weicht in seinen Eigenschaften sehr wesentlich von einer, mit dem gleichen Namen belegten Base ab, welche L. Philips²⁾ durch Einwirkung von Jodäthyl auf Theobrominsilber erhalten haben will. Letztere soll kleine, gefärbte, prismatische Krystalle darstellen, welche unzersetzt sublimieren und über 270° schmelzen. Die wässrige Lösung dieses, von Philips dargestellten Aethyl-Theobromins soll durch Silbernitrat gefällt werden, ferner soll dasselbe aus der Lösung in Säuren durch Ammoniak wieder zur Abscheidung gelangen. Es sind dies Eigenschaften, welche dem von uns dargestellten Aethyl-Theobromin fehlen und seiner chemischen Natur nach auch nicht zukommen können.

Da das Aethyl-Theobromin vom Schmp. 165° bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Methyläthylparabansäure,

¹⁾ Riedel's Bericht 1906, 31, der mir nach dem Erscheinen jener kleinen Publikation zugeht, enthält eine kurze Mitteilung „Ueber einige Xanthinbasen“, welche über die Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse der in den Werkstätten von J. D. Riedel für die physiologischen Untersuchungen von Bergell und Richter dargestellten Alkyl-Theobromine, sowie des Aethyl-Theophyllins berichtet. Die Darstellung dieser Basen erfolgte, ähnlich wie dieselbe von van der Slooten und von W. Schwabe zur Ausführung gelangte, unter Anwendung der Kaliumverbindung des Theobromins und Theophyllins.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 9, 1308.

CO₂, Ammoniak und Methylamin (van der Slooten), und bei der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure Apoäthyl-Theobromin, Methyläthylalloxan und Methylamin (Pommerehne), liefert, so dürfte demselben, unter Zugrundelegung der von E. Fischer aufgestellten Formel des Theobromins, die Formel:



zukommen.

Die Ueberführung des Theobromins in Aethyl-Theobromin stellt sich der Umwandlung des Theobromins in Koffein, welche ich früher, unter Anwendung von Jodmethyl, unter denselben Bedingungen realisiert habe, zur Seite¹⁾.

Kurze Zeit nach der Veröffentlichung der von van der Slooten und von Pommerehne (l. c) bei der Untersuchung des Aethyl-Theobromins erzielten Resultate teilten H. Brunner und H. Leins²⁾ einige weitere Beobachtungen über die Alkyl-Theobromine mit. Diese Forscher erhielten diese Homologen des Koffeins durch 24stündiges Erhitzen von scharf getrocknetem Theobrominsilber mit den entsprechenden Jodalkylen auf 100°. Die hierbei gebildeten Basen resultierten, ebenso wie das Theobromin, als körnig-krystallinische Pulver, wenig löslich in kaltem Alkohol und in kaltem Wasser, etwas leichter löslich in Chloroform und Aether, leichter löslich in heißem Alkohol und in siedendem Wasser.

Die Schmelzpunkte der von H. Brunner und H. Leins dargestellten Basen: Normal-Propyl-, Isopropyl-, Normal-Butyl- und Amyl-Theobromin, lagen, ebenso wie die des Theobromins selbst und des von L. Philips dargestellten Aethyl-Theobromins, sämtlich über 270°. Auch die wässrige Lösung dieser Basen wurde, ebenso wie die des Theobromins und jenes Aethyl-Theobromins, durch Silbernitrat gefällt.

H. Brunner und H. Leins machen bereits auf die relativ niedrigen Schmelzpunkte aufmerksam, welche die von van der Slooten dargestellten Alkyl-Theobromine im Vergleich zu den von ihnen gewonnenen Basen zeigen. Es ist diese Verschiedenheit um so auffälliger, als sich sonst an zahlreichen organischen Verbindungen konstatieren läßt, daß durch den Eintritt einer Alkylgruppe der Schmelzpunkt des

¹⁾ E. Schmidt und H. Preßler, *Annal. d. Chem.* **217**, 295.

²⁾ *Ber. d. d. chem. Ges.* **30**, 2584.

Ausgangsmaterials herabgedrückt wird, und zwar umsomehr, je kohlenstoffreicher die eingetretene Alkylgruppe ist.

Bei den unter Anwendung von Theobrominsilber erhaltenen Alkyl-Theobrominen würde nach den Untersuchungen von L. Philips, sowie von H. Brunner und H. Leins das Gegenteil von dieser sonst vielfach beobachteten Erscheinung zu verzeichnen sein.

Während das krystallinische Theobromin bei 290° sublimiert ohne zu schmelzen, schmilzt das viel leichter lösliche, in langen Nadeln krystallisierende Methyl-Theobromin (Koffein) bereits bei 230° , und zwar gleichgültig, ob dasselbe naturell oder durch Einwirkung von Jodmethyl auf Theobrominsilber oder auf Theobrominkalium dargestellt hierbei zur Anwendung kommt. Die kohlenstoffreicheren, unter Anwendung von Theobrominsilber dargestellten Homologen, das Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amyl-Theobromin, sollen dagegen nach L. Philips, bezw. nach H. Brunner und H. Leins sämtlich erst über 270° schmelzen. Sie bilden ferner sämtlich nur schwer lösliche, dem Theobromin ähnliche, körnig-krystallinische Pulver, während die unter Anwendung von Theobrominkalium dargestellten entsprechenden Verbindungen sämtlich in dem Äußeren und in den Löslichkeitsverhältnissen dem Koffein ähneln. Mit der Zunahme des Kohlenstoffgehaltes der in das Theobrominmolekül eingetretenen Alkylgruppen sinkt bei letzteren Basen der Schmelzpunkt und erhöht sich zugleich meist auch die Löslichkeit in Wasser.

Die nachstehende Zusammenstellung der Schmelzpunkte und der Löslichkeiten der unter Anwendung von Theobrominkalium alkylierten Xanthinbasen mag dies angedeutete Verhalten noch weiter illustrieren:

	Schmelzpunkt	Löslichkeit in Wasser bei 15°
Theobromin	über 290°	1 : 3282
Methyl-Theobromin	230°	1 : 80
Aethyl-Theobromin	165°	1 : 35 ¹⁾
Normal-Propyl-Theobromin .	136°	1 : 36,5 ¹⁾
Isopropyl-Theobromin . . .	$153^{\circ 1)}$	1 : 40 ¹⁾
Normal-Butyl-Theobromin . .	$120-121^{\circ 1)}$	1 : 60 ¹⁾
Sek. Butyl-Theobromin . . .	$116-117^{\circ 1)}$	1 : 22 ¹⁾
Isobutyl-Theobromin	$129-130^{\circ}$	—
Isomyl-Theobromin	$111^{\circ 1)}$	1 : 120 ¹⁾

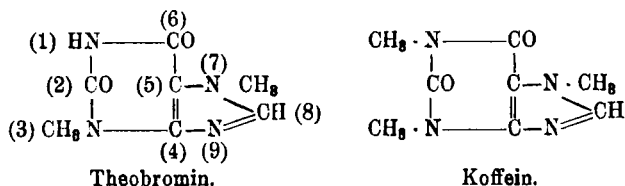
Ähnlich liegen nach den vorstehenden Untersuchungen von W. Schwabe auch die Verhältnisse bei dem Theophyllin und seinen Homologen:

¹⁾ Riedel's Bericht 1906, 31.

	Schmelzpunkt
Theophyllin	263°
Methyl-Theophyllin	230°
Aethyl-Theophyllin	154°
Normal-Propyl-Theophyllin .	100°
Isopropyl-Theophyllin . . .	140°.

Die Differenzen, welche in den Eigenschaften der Alkyl-Theobromine verschiedenen Ursprungs obwalten, dürften nach der Ansicht von H. Brunner und H. Leins kaum dadurch eine Erklärung finden, daß die von Philips und von jenen Forschern dargestellten Derivate vielleicht noch Spuren von unverändertem Theobromin enthielten. Vielmehr scheint nach H. Brunner und H. Leins die Annahme berechtigt, daß das Theobrominsilber bei der Alkylierung zu anderen Ergebnissen führt, als das Theobrominkalium, so daß eine Wiederholung im vergleichenden Sinne an Interesse gewinnt.

Wenn ich mich auch dem ersten Teile der Darlegungen von H. Brunner und H. Leins vollständig anschließen kann, so ist dies doch bei dem zweiten Teile derselben nicht der Fall. Da Theobrominsilber und Theobrominkalium bei der Methylierung das gleiche Methyltheobromin, das Koffein, liefern, so dürfte sich das Silber- und das Kaliumatom im Purinkern in derselben Stellung und zwar in beiden Salzen in der Stellung (1) befinden:



Es muß daher a priori sehr unwahrscheinlich erscheinen, daß Jodäthyl unter sonst gleichen Versuchsbedingungen in anderer Weise auf jene gleich konstituierten Verbindungen reagieren soll, als Jodmethyl. Vielmehr ist zu erwarten, daß Theobrominsilber und Theobrominkalium bei der Einwirkung von Jodäthyl, unter den gleichen Versuchsbedingungen, auch das gleiche Aethyl-Theobromin, wenn auch in verschieden glatter Weise, liefern.

Die Entscheidung dieser Frage ist für die chemische Konstitution der Alkyl-Theobromine von einer gewissen Bedeutung. Ich habe daher zunächst die das Aethyl-Theobromin betreffenden Versuche von L. Philips wiederholt und den Reaktionsverlauf zwischen Theobrominsilber und Jodäthyl von neuem studiert. Diese Versuche haben gelehrt, daß das Theobrominsilber dasselbe Aethyl-Theobromin,

wenn auch in geringerer Ausbeute liefert, wie das Theobrominkalium. Das oberhalb von 270° schmelzende Aethyl-Theobromin von L. Philips dürfte nichts anderes sein, als Theobromin, welches bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Theobrominsilber aus letzterem in großer Menge regeneriert wird.

Ob die Verhältnisse bei den, unter Anwendung von Theobrominsilber dargestellten Propyl-, Butyl-, Amyl-Theobromin-Verbindungen, welche in den von H. Brunner und H. Leins angegebenen Eigenschaften eine sehr große Aehnlichkeit mit dem Aethyl-Theobromin von L. Philips zeigen, anders liegen, als bei letzterer Base, soll gelegentlich auch noch untersucht werden.

Experimenteller Teil.

Da frühere Versuche gelehrt hatten, daß Jodäthyl auf Aethyl-Theobromin bei 100° nicht addierend wirkt, so habe ich zur Darstellung des Aethyl-Theobromins von Philips zunächst 10 g bei 120° getrockneten Theobrominsilbers mit soviel Jodäthyl zusammengebracht, daß ersteres vollständig davon imprägniert war und dieses Gemisch dann etwa 30 Stunden lang im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Der Ueberschuß an Jodäthyl wurde alsdann abdestilliert und der Rückstand nach Angabe von Philips wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten dieser Auszüge schied sich ein weißes, aus kleinen Prismen bestehendes Krystallpulver aus. Das Gleiche war der Fall, als das mit Alkohol extrahierte Reaktionsprodukt wiederholt mit Wasser ausgekocht und das Filtrat in den Eisschrank gestellt wurde. Die Menge dieses Krystallpulvers (A) vermehrte sich noch beträchtlich, als die betreffenden, an sich silberfreien Lösungen auf ein kleines Volum eingedampft wurden. Dieses Krystallpulver stimmte in seinen Eigenschaften sowohl mit denen des Aethyl-Theobromins von Philips, als auch mit denen des Theobromins selbst überein.

Als keine weitere Ausscheidung dieser Verbindung (A) mehr erfolgte, wurde die alkoholische Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in der Mutterlauge der wässerigen Auszüge gelöst, diese Lösung hierauf mit Natronlauge alkalisch gemacht und alsdann wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestillieren des Chloroforms restierte eine weiße, krystallinische Masse, welche sich in heißem Wasser sehr leicht auflöste. Beim Erkalten erstarrte diese Lösung zu einem Brei von weißen, seidenglänzenden, dem Koffein ähnlichen Nadeln (B). Letztere wurden abgesogen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die

Mutterlauge der ersten Krystallisation lieferte noch eine kleine Menge derselben Verbindung.

Dieses Reaktionsprodukt (B) erwies sich bei weiterer Prüfung als Aethyl-Theobromin vom Schmelzpunkt 165° , welches in allen seinen Eigenschaften mit der früher in großem Umfange, unter Anwendung von Theobrominkalium, dargestellten Base übereinstimmte.

Die Ausbeute an diesem Aethyl-Theobromin war eine geringe, da 10 g Theophyllinsilber nur 0,76 g der reinen Verbindung lieferten. Die Ausbeute an Aethyl-Theobromin gestaltete sich nicht wesentlich besser als die gleiche Menge des bei 120° getrockneten Theobrominsilbers nur mit etwas mehr als der berechneten Menge von Jodäthyl etwa 30 Stunden lang im Wasserbade erhitzt wurde.

Zur weiteren Identifizierung führte ich dieses Aethyl-Theobromin in das Golddoppelsalz über. Letzteres resultierte in kleinen, gelben, zu kleinen Rosetten gruppierten, krystallwasserfreien Nadeln, die in Uebereinstimmung mit den bezüglichen Angaben von W. van der Slooten bei 226° schmolzen.

0,297 g enthielten 0,1072 g Au

Gefunden: Berechnet für $C_7H_7(C_2H_5)_4N_4O_3$, $HCl + AuCl_3$:

Au 36,09

35,89.

Da das ursprüngliche Reaktionsprodukt nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol und mit Wasser noch nicht die Beschaffenheit des reinen Jodsilbers zeigte, habe ich zunächst die vollständige Umsetzung des angewendeten Theobrominsilbers dadurch zu konstatieren gesucht, daß ich einen kleinen Teil des Jodsilbers mit verdünnter Salpetersäure, worin das Theobrominsilber leicht löslich ist, auskochte. Diese Lösung erwies sich jedoch ebenfalls frei von Silber, ein Beweis, daß unzersetztes Theobrominsilber in dem unter Anwendung von Jodäthyl im Ueberschuß erhaltenen Reaktionsprodukte nicht mehr vorhanden war.

Zur Isolierung der dem Jodsilber beigemengten Produkte habe ich dasselbe dann zunächst mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und schließlich mit verdünnter Natronlauge extrahiert. Beim Erkalten des Salzsäure enthaltenden Auszuges schieden sich beträchtliche Mengen einer chlorfreien Verbindung aus. Das Gleiche war der Fall, als das Filtrat davon mit Soda neutralisiert und der alkalische Auszug mit Essigsäure schwach angesäuert wurde. Alle diese Produkte erwiesen sich bei näherer Prüfung als identisch mit der als (A) bezeichneten, in Wasser schwer löslichen Verbindung. Dieselben wurden daher vereinigt und zusammen aus siedendem Alkohol von 80 % umkrystallisiert.

Es resultierte auf diese Weise ein weißes, krystallinisches Pulver von allen den Eigenschaften, welche L. Philips für das Aethyl-Theo-

bromin angibt, zugleich aber auch von den Eigenschaften, welche das reine Theobromin zeigt, wie ein direkter Vergleich lehrte. Gegen das Vorliegen eines Aethyl-Theobromins sprach jedoch die Fällbarkeit der wässerigen Lösung der fraglichen Verbindung durch Silbernitrat, welche bei allen alkylierten Theobrominen, infolge des Fehlens einer NH-Gruppe, nicht mehr vorhanden ist. Auch die leichte Löslichkeit dieser Base in verdünnter Natronlauge und die Wiederabscheidung derselben bei der Neutralisation dieser Lösung mit Essigsäure, wies auf Theobromin und nicht auf ein Aethyl-Theobromin hin.

Zur Identifizierung dieser Base stellte ich zunächst das Gold- und Platindoppelsalz derselben dar.

Golddoppelsalz. Feine, gelbe, zu kleinen Büscheln gruppierte, krystallwasserfreie Nadeln. Schmp. 241° .

0,2338 g enthielten 0,088 g Au.

Gefunden: Berechnet für $C_7H_8N_4O_2, HCl + AuCl_3$:

Au 37,63 37,86.

Platindoppelsalz. Orangegelbe, kleine Nadeln bei direkter Ausscheidung aus heißer Lösung, durchsichtige Prismen bei freiwilliger Verdunstung.

0,489 g verloren bei 100° 0,0415 g H_2O = 8,49%.

0,1615 " " " 100° 0,0175 " " = 10,83 "

0,4505 " getrocknetes Salz enthielten 0,1142 g Pt = 25,35%.

Berechnet für $(C_7H_8N_4O_2, HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O + 5H_2O$:

H_2O 8,53 10,47.

Berechnet für $(C_7H_8N_4O_2, HCl)_2PtCl_4$:

Pt 25,51.

Nach den s. Z. von H. Preßler und mir (l. c.) gemachten Beobachtungen krystallisiert das Theobrominplatinchlorid bald mit 4, bald mit 5 Mol. H_2O .

Die Analyse der freien Base ergab folgende Daten:

0,191 g lieferten 0,3257 g CO_2 und 0,0845 g H_2O .

Gefunden: Berechnet für $C_7H_8N_4O_2$:

C 46,50 46,66

H 4,91 4,44.

Auch die Silberverbindung dieser Base stimmte in dem Verhalten und in den Eigenschaften mit Theobrominsilber überein. Dieselbe verlor bei 115° 8,45% H_2O und enthielt getrocknet 36,22% Ag. L. Philips (l. c.) fand in der Silberverbindung des „Aethyltheobromins“ 34,2% Ag.

Das Hydrochlorid jener Base entsprach der Formel $C_7H_8N_4O_2, HCl + H_2O$; dasselbe verlor bei 100° , ebenso wie das Theobrominhydrochlorid, seinen Gehalt an $HCl + H_2O$ vollständig.

Obschon diese analytischen Daten, sowie die Silber-, Gold- und Platindoppelsalze durch die Form und die Zusammensetzung kaum einen Zweifel darüber lassen, daß es sich bei der vorliegenden Base nur um Theobromin handelt, habe ich es doch nicht für überflüssig erachtet, noch einen Teil derselben nach der früher von H. Preßler und mir angegebenen Methode in Koffein überzuführen. Letzteres resultierte in den typischen, bei 230° schmelzenden Nadeln. Dieselben lieferten die Amalinsäurereaktion und ergaben mit Goldchlorid das charakteristische, in feinen, glänzenden Nadeln krystallisierende Koffeingoldchlorid vom Schmp. 242—243°.

0,2628 g verloren bei 100° 0,017 g an Gewicht.

Gefunden: Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_9 \cdot HCl + AuCl_3 + 2H_2O$:

H ₂ O	6,46	6,31.
------------------	------	-------

0,2458 g wasserfreier Substanz enthielten 0,0908 g Au.

Gefunden: Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_8 \cdot HCl + AuCl_3$:

Au 36.94 36.85.

Ein Aethyl-Theobromin von den Eigenschaften, welche nach L. Philips dieser Verbindung zukommen sollen, habe ich aus dem Einwirkungsprodukt des Jodäthyls auf das Theobrominsilber nicht isolieren können, gleichgültig, ob ersteres im großen Ueberschuß oder in einer Menge, die die theoretisch berechnete nur wenig überstieg, zur Anwendung gelangte. In beiden Fällen bestand die Hauptmenge des Reaktionsproduktes aus Theobromin, welches aus seiner Silberverbindung wohl zunächst als Hydrojodid regeneriert und daraus durch die zur Isolierung angewendeten Lösungsmittel alsdann hydrolytisch abgespalten worden war. Sowohl der alkoholische als auch der wässrige Auszug des zuvor durch Destillation von Jodäthyl befreiten Reaktionsproduktes zeigten infolge eines Gehaltes an Jodwasserstoff saure Reaktion.

Die Reaktionsprodukte, welche unter Anwendung von Jodäthyl in etwas mehr als der berechneten Menge erhalten wurden, enthielten nach der Extraktion mit verdünnter Natronlauge und darauffolgendem sorgfältigen Auswaschen noch Theobrominsilber.

Der Reaktionsverlauf zwischen dem Theobrominsilber und dem Jodäthyl ist nach den im vorstehenden niedergelegten Beobachtungen kein glatter und einheitlicher. Es erhellet dies einestheils aus der geringen, nur etwa 10% der Theorie betragenden Ausbeute an Aethyltheobromin, anderenteils aus der Bildung von Jodwasserstoff und von Theobromin. Es unterscheidet sich somit das Jodäthyl in seinem Verhalten gegen Theobrominsilber wesentlich von dem relativ glatt reagierenden, unter den gleichen Versuchsbedingungen Koffein bildenden

Jodmethyl. Dieses abweichende Verhalten jener beiden Jodalkyle gegen Theobrominsilber erinnert in gewisser Beziehung an den Reaktionsverlauf, welcher sich zwischen dem Koffein und dem Jodmethyl bzw. Jodäthyl abwickelt. Während Jodmethyl, wie ich früher gezeigt habe, das Koffein bei 130° glatt in Koffeinmethyljodid verwandelt, wirkt Jodäthyl auf Koffein unter den gleichen Bedingungen nicht addierend ein.

Die Menge an reinem Theobromin, welche aus dem Reaktionsprodukte Jodmethyl-Theobrominsilber isolieren würde, schwankte zwischen 3 und 3,5 g für je 10 g des angewendeten, bei 120° getrockneten Theobrominsilbers. Ein Teil des Theobromins bzw. Theobrominsilbers scheint bei der Einwirkung von Jodmethyl einer tiefergreifenden Zersetzung anheim zu fallen, wenigstens weist das Auftreten von Ammoniak und Methylamin, sowie von anderen leicht löslichen basischen Stoffen in den letzten Mutterlaugen darauf hin.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

205. Ueber das Pseudotheobromin.

Von Dr. Willmar Schwabe jun.

(Eingegangen den 2. VI. 1907)

Die nachstehenden Untersuchungen über das mit dem Theobromin, dem Theophyllin und dem Paraxanthin isomere Pseudotheobromin gelangten zur Ausführung, um die chemische Natur dieses Dimethylxanthins etwas mehr aufzuklären, als dies durch die früheren Arbeiten, welche H. Pommerehne¹⁾ über diese Base ausführte, geschehen war.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Pseudotheobromins diente einesteils Xanthin, welches ich der Liebenswürdigkeit der Herren Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim verdankte, anderenteils Xanthin, welches ich selbst nach den Angaben von W. Traube²⁾ aus Guanidin synthetisch darstellte.

Zu letzterem Zwecke löste ich Guanidinhydrochlorid in absolutem Alkohol, fügte dieser Lösung Natriumäthylat in berechneter Menge zu

1) Dieses Archiv 1896, 371; 1898, 105.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1371, 3035.