

Es ist zwar schon von verschiedener Seite darauf hingewiesen worden, dass sich Säurechloride besser zur Darstellung von Substitutionsprodukten eignen als die Säurehydrate, aber als ein allgemein anwendbares Hilfsmittel zur Erleichterung der Bromirung von Säuren wurde meines Wissens diese Methode niemals benutzt. Es mag dazu der Umstand beigetragen haben, dass man das Chlorid, bezw. Bromid rein darstellen zu müssen vermeinte, was natürlich mit grossem Aufwand an Zeit und Material verbunden war.

Wenn man die Schwierigkeiten bedenkt, welche bis jetzt der Darstellung grösserer Mengen gebromter Bernsteinsäuren und ihrer Homologen sich entgegenstellten, wenn man die Verluste an kostbarem Material berücksichtigt, die bei der bis dahin üblichen Darstellungsmethode durch das Zerspringen der Röhren kaum zu vermeiden waren (man vergleiche in dieser Beziehung einen erst neuerdings ausgestossenen Schmerzensschrei von A. Bauer und M. Gröger, Monatshefte für Chemie 1880, 509), so wird eine Methode, welche die Darstellung von Bromsubstitutionsprodukten dieser Säuren in kurzer Zeit bei Wasserbadhitze ohne Verlust ermöglicht, sehr willkommen sein, und wir dürfen uns wohl der Hoffnung hingeben, dass mit der erleichterten Darstellung dieser gebromten Säuren auch ihre Anwendung für synthetische Zwecke eine häufigere werden wird, als dies bisher der Fall war.

Stuttgart, Chem. Labor. der techn. Hochschule, März 1881.

### 168. Richard Maly und Franz Hinteregger: Studien über Caffeïn und Theobromin. II. Theil.

[Auszug einer der Kais. Akademie der Wissenschaften in Wien am 20. Januar 1881 vorgelegten Abhandlung.]

(Eingegangen am 4. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der ersten Abhandlung <sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass sowohl Caffeïn als auch Theobromin durch Chromsäuremischung oxydirt werden und dass dabei in reichlicher Menge aus dem ersteren Dimethylparabansäure, aus dem letzteren Monomethylparabansäure entstehen.

Die beiden Parabansäuren wurden mit Aether möglichst vollständig ausgezogen und es erübrigt jetzt die Besprechung der Körper, die sich noch in der Flüssigkeit befinden, und die Aufstellung der Oxydationsgleichungen für die beiden Basen.

Da vorwiegend und in viel grösseren Quantitäten mit Caffeïn gearbeitet wurde, so bezieht sich das Folgende zunächst auf diesen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV.

Körper. Die grüne Chromsäure wurde mit Baryumcarbonat digerirt und dadurch Chromoxyd und Schwefelsäure entfernt, wobei sich besonders, wenn man ein wenig erwärmt, ein deutlicher Geruch nach Ammoniak und Methylamin, wovon das letztere meist in grösserer Menge aufgefunden wurde, bemerkbar machte.

Es wurden nach der Ueberführung in die Platinsalmiake gefunden: 42.67 pCt. Platin, was in der Mitte zwischen einfachem und methylyrtem Platinsalmiak steht.

Auch der reine Methylplatinsalmiak wurde mehrmals dargestellt, so dass über die Entstehung des Methylamins bei der Oxydation durch Chromsäure kein Zweifel sein kann. Erhaltene Procentzahlen sind z. B.:

41.83, 41.38, 41.49, 41.16 pCt. Platin,

während Methylplatinsalmiak 41.6 pCt. Platin enthält. Nachdem diese Ammoniake nachgewiesen waren, hat sich folgender Weg der Verarbeitung des Filtrates vom Baryumcarbonatniederschlage als geeignet erwiesen.

Da die Flüssigkeit wegen des vom Kaliumbichromat herrührenden Gehaltes an Kaliumcarbonat, nach Ausfällung des Chromoxyds und der Schwefelsäure alkalisch reagirte, wurde die Digestion mit kohlen-saurem Baryum in nur gelinder Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und auf dem Wasserbade unter sorgfältiger Correctur der Reaction eingedampft. Der Rückstand wurde mit warmem Alkohol ausgezogen, wobei Kaliumsulfat zurückblieb. Der alkoholische Auszug gab eingedampft einen klaren Syrup, der auch nach langem Stehen nicht krystallinisch wurde.

Löst man den Syrup in Wasser, versetzt mit Baryumchlorid und reibt mit einem Glasstabe, so trübt sich sofort die Flüssigkeit und scheidet ein schweres Krystallmehl, im Verhältniss zum angewandten Caffein nur in geringer Menge, ab.

Dieses Baryumsalz ist dadurch charakterisirt, dass es, wie schon angedeutet, sehr leicht übersättigte Lösungen gibt; in kaltem Wasser ist es schwierig, in heissem leicht löslich. Aus der heiss gesättigten Lösung scheiden sich beim Erkalten klare, farblose, harte Krystalle aus, die, besonders wenn sie noch unter der Mutterlauge sich befinden, Diamantglanz zeigen.

In Alkohol ist das Salz unlöslich, auf dem Platinblech bläht es sich unter Bildung weisser, pharaoschlängenartiger Bildungen von Baryumcarbonat auf; es ist stickstoffhaltig und enthält Krystallwasser, das erst bei 130° entweicht, wobei die Krystalle porzellanartig werden.

## Analysen.

In 100 Theilen gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	19.21	—	—	—	19.52	—	—	—
H	3.44	—	—	—	3.47	—	—	—
N	—	6.47	—	—	—	—	6.97	—
Ba	—	—	36.05	35.63	—	—	—	36.22
H <sub>2</sub> O	—	9.40	9.44	9.60	—	9.72	—	9.63.

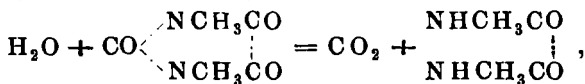
Für ein Baryumsalz von der Formel  $C_3H_4baNO_3 + H_2O$  verlangt die Rechnung:

C <sub>3</sub>	19.10 pCt.
H <sub>6</sub>	3.18 -
N	7.42 -
ba	36.34 -
O <sub>4</sub>	33.95 -
	100.00 pCt.
Wasser	9.55 pCt.

Ein einfacher Versuch zeigte, dass dieses Baryumsalz jenes der Methyloxaminsäure war. Kocht man eine Portion mit Lauge durch 10 Minuten, so entweicht Methyamin und die Flüssigkeit enthält reichlich Oxalsäure.

Mit der Auffindung der Methyloxaminsäure schien uns zuerst das Schema des Oxydationsvorganges des Caffeïns abgeschlossen, aber bald zeigte sich, dass die Methyloxaminsäure gar kein direktes Zersetzungsprodukt des Caffeïns ist, dass dieselbe vielmehr erst im Laufe der Verarbeitung der Chromlaugen, aus jenem Reste des Cholestrophans sich bildet, der auch mehrfachen Ausschüttelungen zum Trotze noch darin gelöst bleibt, und bei der Behandlung mit kohlen-saurem Baryt unter alkalische Bedingungen gelangt.

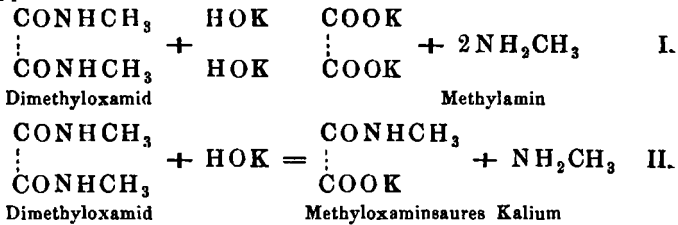
Digerirt man nämlich Cholestrophanlösung mit kohlen-saurem Baryum einige Zeit in der Wärme, so gibt das Filtrat, zum Krystallisiren gebracht, nicht mehr die glasigen Tafeln des Cholestrophans, sondern es erscheinen seideglänzende Aggregate von Nadeln, die nach Eigenschaften und Zusammensetzung (23.93 pCt. N gefunden, 24.14 pCt. berechnet) Dimethyloxamid  $C_4H_8N_2O_2$  sind. In dem abfiltrirten kohlen-sauren Baryt ist kein Baryumoxalat enthalten, und die Bildung aus dem Cholestrophan erfolgt nach der Gleichung:



welche dem gewöhnlichen Zerfalle des einfachen Harnstoffs in Ammoniak und Kohlensäure correspondirt. Während also die alkalischen

Hydroxyde <sup>1)</sup> das Oxalyl aus dem Cholestrophan herausholen und den Harnstoff intakt lassen, greift das kohlen saure Baryum nur das Carboxyl des Harnstoffs heraus.

Lässt man nunmehr auf das Dimethyloxamid stärker basische Körper einwirken, so wird daraus Methylamin entwickelt, aber je nach Stärke der Reagentien und Dauer der Einwirkung ist die Zersetzung verschieden, indem sich entweder nur eine oder beide Methylamingruppen ablösen:



Die Gleichung I läuft ab, wenn man mit 10 proc. Natronlauge eine Minute kocht; die Gleichung II realisirt sich, wenn man mit Barytwasser kurze Zeit kocht, ferner auch, wenn man Dimethyloxamid mit einer verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat ein paar Stunden in gelinder Wärme digerirt.

Damit sind wir zur Klarstellung der Abkunft jener Methyloxaminsäure gekommen, die sich aus den Chromlaugen darstellen liess, denn es braucht kaum mehr hervorgehoben zu werden, dass durch die Einwirkung des kohlen sauren Baryums das Cholestrophan theils der Einwirkung von diesem, theils der von Kaliumcarbonat ausgesetzt war.

Wir kehren zu jener Flüssigkeit zurück, aus der durch Zusatz von Chlorbaryum der methyloxaminsaure Baryt abgeschieden worden ist. Nach Entfernung des überschüssigen Chlorbaryums mit Alkohol erhält man wieder einen Syrup, der nicht krystallisirt, aber auf Zusatz von Salpetersäure völlig erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt, wurde ein Haufwerk lockerer Nadeln von salpetersaurem Dimethylharnstoff erhalten, während in der Mutterlauge nur noch Methylamin enthalten war. Der Dimethylharnstoff stammte offenbar ebenfalls von der Ausschüttelung entgangenem Cholestrophan her.

Die Oxydationsprodukte des Caffeïns und Theobromins sind demnach folgende:

bei Caffeïn	bei Theobromin
Cholestrophan	Methylparabansäure
Ammoniak	Ammoniak
Methylamin	Methylamin
Kohlensäure	Kohlensäure.

<sup>1)</sup> Siehe unsere erste Abhandlung.

Um mit vollständiger Sicherheit die Oxydationsgleichungen aufstellen zu können, wurde auch die Menge der Kohlensäure bestimmt; sie sollte nach der erwarteten Gleichung 2 Moleküle auf 1 Molekül Caffein resp. Theobromin betragen.

Zu diesem Zwecke diente ein Apparat, der aus folgenden Theilen bestand: eine kleine tubulirte Retorte war mit einem Rückflusskühler verbunden, in dem Tubulus steckte ein Glasrohr, das mit Glashahn oder Quetschhahn verschlossen werden konnte. Auf den Kühler folgten eine Waschflasche mit Schwefelsäure, ein Chlorcalciumrohr, ein Geissler'scher Kaliapparat, ein Kalirohr, endlich ein Schutzrohr.

In die Retorte kamen das gewogene Caffein und die 3—4 Atomen Sauerstoff entsprechende Chromsäuremischung. Dann wurde 3 Stunden gekocht, darauf das Schutzrohr mit einem Aspirator verbunden und der Glashahn geöffnet. Nach Wägung der Apparate wurde neuerdings 3 Stunden gekocht, wieder Luft durchgesaugt und dies ein drittes Mal wiederholt.

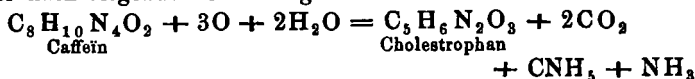
Versuch 1	46.6	pCt.	Kohlensäure	
- 2	41.8	-	-	-
- 3	44.1	-	-	-
Mittel	44.16	pCt.	-	-

Die Theorie verlangt für:

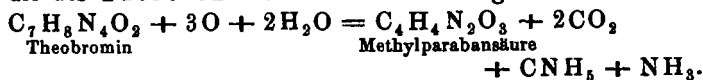
1 Molekül Kohlensäure aus 1 Molekül Caffein	22.67	pCt.
2 - - - - -	45.35	-
3 - - - - -	68.01	-

wonach bewiesen ist, dass bei der Oxydation mit Chromsäure 2 Atome Kohlenstoff als Kohlensäure austreten.

Die Oxydation des Caffeins durch Chromsäuremischung findet daher nach folgender Gleichung statt:



und die des Theobromins nach der Gleichung:



Die Benutzung dieser Gleichungen zur Aufstellung einer Constitutionsformel für beide Substanzen behalten wir uns, bis weitere Reaktionen studirt sein werden, vor.

Graz, März 1881.