

Einen bei etwa 153—155° schmelzenden Körper von ähnlichen Eigenschaften habe ich auch durch Umsetzung von Azobenzolresorcin mit Diazonaphtalin erhalten. Gefunden N = 15.46 pCt., berechnet 15.22. Näher sind diese, nach dem oben Gesagten als Azonaphtalinresorcinazobenzol und Azobenzolresorcinazonaphtalin zu bezeichnenden Verbindungen noch nicht untersucht.

Den weiteren Ausbau und die nochmalige genaue Controlle der mitgetheilten Versuche behalte ich mir vor.

Für heut möchte ich noch darauf hinweisen, dass während die eben beschriebenen Verbindungen fast sämmtlich in Wasser unlöslich sind, man nach den mitgetheilten Methoden auch schöne, in Wasser ungemein leicht lösliche Farbstoffe erhalten kann, wenn man z. B. Azobenzolresorcin oder Azonaphtalinresorcin mit diazotirter Sulfanilsäure oder ähnlichen Amidosulfosäuren paart<sup>1)</sup>. Die betreffenden Reaktionen lassen sich ferner ebenso gut mit dem Orcin verwirklichen, die aus diesem entstehenden Farbstoffe sind meist lebhafter und schöner.

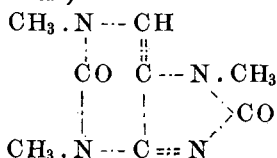
Schliesslich benutze ich die Gelegenheit, um Hrn. Bernhard Fischer, der mich mit ebenso viel Ausdauer als Geschick bei diesen Versuchen unterstützte, meinen Dank zu sagen.

## 5. Emil Fischer: Ueber das Caffeïn.

[Dritte Mittheilung.]

[Aus dem Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 3. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Aus den früher mitgetheilten, experimentellen Resultaten wurde für das Caffeïn die Formel<sup>2)</sup>:



abgeleitet.

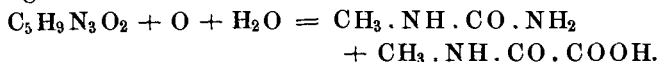
Zur weiteren Begründung derselben habe ich mich zunächst bemüht, die Constitution des Caffolins aufzuklären. Dasselbe hat die Zusammensetzung  $\text{C}_5 \text{H}_9 \text{N}_3 \text{O}_2$  und entsteht aus dem Caffeïn durch successive Abspaltung von ein Methylamin und zwei Kohlensäure.

<sup>1)</sup> Auf die Darstellung derartiger Farbstoffe hat die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation ein Patent genommen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1915.

Durch Oxydation mit Chromsäure zerfällt es in Ammoniak und Dimethylparabansäure. Beim längeren Kochen mit Alkalien liefert es Oxalsäure und beim gelinden Erwärmen mit Jodwasserstoff entsteht Monomethylharnstoff. Die Bildung des letzteren erklärt sich am einfachsten, wenn man das Caffolin als ein Methylharnstoffderivat der Glyoxylsäure betrachtet. Dass dem in der That so ist, wird durch die folgenden Versuche zweifellos.

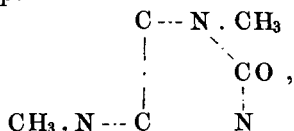
Durch eine alkalische Lösung von Ferricyankalium wird das Caffolin schon in der Kälte sofort zersetzt und die Menge des verbrauchten Oxydationsmittels entspricht genau einem Atom Sauerstoff. Die dabei zunächst entstehende Verbindung konnte nicht isolirt werden; sie ist in der Kälte beständig, zerfällt aber beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade in Monomethylharnstoff und Methyloxaminsäure. Die Bildung dieser Produkte aus dem Caffolin erfolgt nach der Gleichung:



Ganz verschieden von diesem Vorgang ist die Spaltung des Caffolins durch Kaliumpermanganat. Eine schwach alkalische kalte Lösung beider Körper scheidet nach einiger Zeit Braunstein ab. Hat man einen Ueberschuss von Permanganat angewandt, so ist die Oxydation bei Mengen von 1—2 g in 24 Stunden beendet. Unter diesen Bedingungen liefert das Caffolin keinen Methylharnstoff, sondern zerfällt in Ammoniak, Kohlensäure und Dimethyloxamid nach der Gleichung:

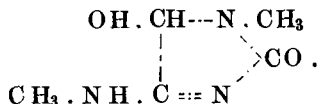


Aus diesen verschiedenen Zersetzungen geht hervor, dass das Caffolin die Atomgruppe



enthalten muss.

Von den verschiedenen Constitutionsformeln, welche sich aus jenem Schema ableiten lassen, scheint mir folgende bei Weitem die wahrscheinlichste zu sein:

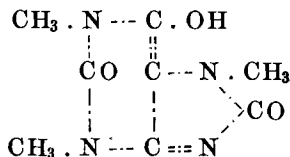


Wenn dieser Schluss richtig ist, so kann auch die Berechtigung obiger Caffeinformel nicht mehr in Frage gestellt werden; denn das Caffolin enthält gerade die Atomgruppe des Cafféins, welche bei dem Zerfall der Base in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff ge-

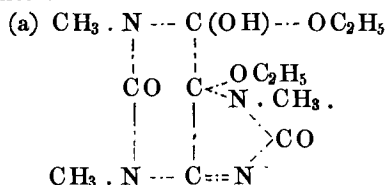
spalten wird und deren Struktur deshalb am wenigstens sicher zu beurtheilen war.

Um den Werth der Formel zu prüfen, erübrigt es noch, mit Hülfe derselben den Abbau des Caffeins bis zur Caffursäure und zum Caffolin schematisch darzustellen.

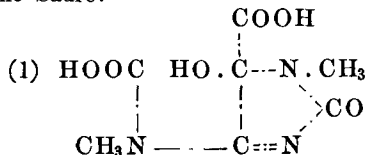
In dem Hydroxycafein ist das Hydroxyl unzweifelhaft an Kohlenstoff gebunden. Dasselbe erhält die Formel:



Durch Anlagerung von zwei Aethoxyl entsteht daraus das Diäthoxyhydroxycafein:

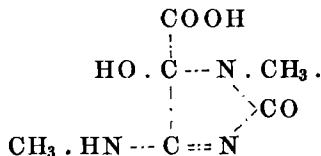


Beim Kochen mit Säuren werden beide Aethyl als Alkohol abgespalten; gleichzeitig tritt das mit (a) bezeichnete Methylamin aus und es resultirt eine Säure:



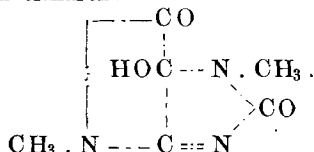
welche noch ein Molekül Wasser verliert und in Apocaffein übergeht.

Ob die Anhydridbildung hier zwischen den beiden Carboxyl oder was wahrscheinlicher ist, zwischen einem Carboxyl und dem Hydroxyl stattfindet, lässt sich einstweilen nicht entscheiden. Aus dem Apocaffein werden durch Abspaltung von Kohlensäure gleichzeitig Caffursäure und Hypocaffein gebildet. Die Caffursäure ist ein Abkömmling der Mesoxalsäure; sie entsteht durch Ablösung des mit (1) bezeichneten Carboxyls und erhält also die Formel:



In der Hydrocaffursäure,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ , ist das Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt.

Das Hypocaffein ist unzweifelhaft das Anhydrid einer Caffolin-carbonsäure. Nimmt man an, dasselbe sei ebenso, wie die Caffursäure, ein Derivat der Mesoxalsäure, wofür allerdings der experimentelle Beweis noch fehlt, so würde folgende Formel das eigenthümliche Verhalten der Verbindung und ihre grosse Verschiedenheit von der Caffursäure wohl am besten erklären:



Dieselbe bedarf jedoch weit mehr als alle anderen Formeln noch der Bestätigung durch neue Thatsachen.

#### Theobromin.

Die für das Caffein ermittelten Thatsachen und die daraus gefolgerten Schlüsse gelten unzweifelhaft auch für das Theobromin, welches bekanntlich durch Einführung einer Methylgruppe<sup>1)</sup> in jenes übergeführt worden ist. Da das Caffein aber drei Methyl enthält, so bleibt noch die Frage zu entscheiden, welches derselben in dem Theobromin fehlt.

Nach den neueren Versuchen von Maly und Hinteregger<sup>2)</sup> entsteht durch Oxydation mit Chromsäure aus der ersten Base Dimethyl- und aus der zweiten Monomethylparabansäure.

Da das Caffein bei der Behandlung mit Chlor Dimethylalloxan liefert und dieses durch weitere Oxydation mit der grössten Leichtigkeit in Cholestrophan übergeht, so liegt die Vermuthung nahe, dass das letztere bei dem Versuch von Maly und Hinteregger ebenfalls aus intermediär gebildetem Dimethylalloxan entstanden sei. Daraus würde weiter folgen, dass das Theobromin einen einfach methylirten Alloxankern enthalten muss. Das ist in der That der Fall. Ich habe die von Rochleder und Hlasiwetz<sup>3)</sup> sehr kurz beschriebene Zersetzung der Base durch Chlor genauer untersucht und gefunden, dass dabei Monomethylharnstoff und Monomethylalloxan entstehen, von denen das zweite als Dimethylalloxantin isolirt wurde.

Das Theobromin enthält mithin einen Alloxankern mit einer Methylamin- und einer Ammoniakgruppe. Die relative Stellung derselben musste sich durch den Abbau der Base nach den beim Caffein benutzten Methoden bestimmen lassen. Durch unerwartete technische Schwierigkeiten veranlasst, habe ich für diesen Zweck statt des Brom-

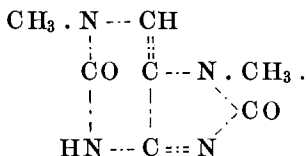
<sup>1)</sup> Strecker, Ann. Chem. Pharm. 118, 170.

<sup>2)</sup> Monatshefte für Chemie 1881, 87.

<sup>3)</sup> Jahresbericht 1850, 437.

theobromins die entsprechende Aethylverbindung verwandt. Dieselbe entsteht in reichlicher Menge beim längeren Erhitzen des Bromtheobrominsilbers mit Jodäthyl auf 100° und ist dem Bromcaffein sehr ähnlich. Mit alkoholischem Kali gekocht, liefert sie in glatter Weise die Aethoxyverbindung und diese geht beim Erwärmen mit Salzsäure in das schön krystallisirende Hydroxyäthyltheobromin,  $C_7H_6N_4O_2 \cdot C_2H_5 \cdot OH$ , über. Behandelt man das letztere, ähnlich dem Caffein-derivat, mit Brom und Alkohol, so addirt es ebenfalls zwei Aethoxyl und der so entstandene Aether zerfällt, mit Salzsäure erwärmt, in Alkohol, Methylamin und eine Verbindung, welche unzweifelhaft homolog mit dem Apocaffein ist und noch die zuvor eingeführte Aethylgruppe enthält.

Daraus folgt bei Zugrundelegung der früheren Caffeinformel für das Theobromin die Formel:



Die ausführliche Beschreibung obiger Versuche und die weitere Discussion der daraus abgeleiteten Formeln werde ich demnächst in Liebig' Annalen folgen lassen.

### 6. O. v. Dumreicher: Zur Kenntniss der Chloraluminium- reaktion.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Januar; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Als Beitrag zur Beurtheilung des Verlaufs der Friedel-Crafts'schen Aluminiumchloridreaktion erlaube ich mir mitzutheilen, dass Monobrombenzol beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid ziemlich erhebliche Mengen von Dibrombenzolen (flüssigen, sowie festem vom Schmelzpunkt 89°) liefert.

Zugleich bildet sich eine bei ca. 80° siedende Flüssigkeit, wahrscheinlich Benzol.

Ausser den genannten Produkten entsteht reichlich Bromwasserstoff und ein sehr schwer flüchtiges Oel.

Das Studium dieser Reaktionen möchte ich mir vorbehalten.

Zürich, Laboratorium des Prof. Victor Meyer.