

457. Oskar Widmann: Ueber eine neue Gruppe organischer Basen.

(Eingegangen am 18. Octbr.: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich im vorstehenden Aufsätze mitgetheilt habe, erhält man die Acetamidooxypropylbenzoësäure, wenn die Amidooxypropylbenzoësäure mit der äquivalenten Menge Essigsäureanhydrid ohne äussere Erwärmung behandelt wird. Kocht man aber die Amidosäure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid noch einige Minuten, nachdem alles in Lösung gegangen ist, und verjagt dann das überschüssige Essigsäureanhydrid durch wiederholte Abdampfungen mit Alkohol, so erhält man einen ganz anderen Körper als ein röthliches Oel, der aus Alkohol krystallisirt und nach einigen Umkrystallisationen schöne, farblose, bei 218° C. schmelzende, in Wasser unlösliche Rhomboëder darstellt. Der neue Körper ist, wie die Acetamidopropenylbenzoësäure, nach der Formel $C_{12}H_{13}NO_3$ zusammengesetzt:

	Berechnet	Gefunden
C	65.75	65.11 pCt.
H	5.94	5.90 »

Wird er mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so löst er sich leicht auf und nachdem der Säureüberschuss durch wiederholte Abdampfungen mit Wasser entfernt worden ist, bleibt ein in Wasser äusserst leicht lösliches Hydrochlorat zurück, aus dessen Lösung der Körper unverändert beim Zusatze von Natriumacetat als weisse Nadeln ausfällt. Beim Krystallisiren aus Alkohol werden dieselben schönen, bei 218° schmelzenden, rhombischen Tafeln oder Rhomboëder erhalten. Eine Analyse ergab auch dasselbe Resultat:

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	65.75	65.55 pCt.
H_{13}	13	5.94	5.70 »
N	14	6.39	6.66 »
O_3	48	21.92	— »
	219	100.00.	

Dieselbe Verbindung wird auch gebildet, wenn die Acetamidooxypropylbenzoësäure mit gewöhnlicher Chlorwasserstoffsäure gekocht wird. Sie bleibt in Lösung und wird nach dem Verjagen des Säureüberschusses aus der Lösung des Hydrochlorats durch Natriumacetat gefällt.

Auffallend ist eine dritte Bildungsweise. Derselbe Körper entsteht nämlich auch beim Kochen der isomeren Acetamidopropenylbenzoësäure mit Chlorwasserstoffsäure. Nachdem sie sich gelöst hat, was sehr langsam vor sich geht, wird im Wasserbade zur Trockne

verdampft und der Rückstand giebt dann, in Wasser gelöst, beim Zusatz von Natriumacetat einen Niederschlag von weissen Nadeln, die nach Umkrystallisation aus Alkohol denselben neuen Körper darstellen. Die Ausbeute ist jedoch gar nicht glatt und wurde die Lösung darum mit Aether extrahirt, der bei der Destillation ein Oel zurücklässt, das zu einer glasigen Masse, nicht aber zu Krystallen erstarrt. Beim Kochen mit Wasser löst sich diese zum Theil unter Abscheiden von einem braunen Harz und die Lösung setzt beim Erkalten und Verdampfen Krystalle von freier Amidopropenylbenzoësäure ab. Beim einfachen Lösen in Salzsäure und Verdampfen der Lösung im Wasserbade wird somit die Acetamidopropenylbenzoësäure zum Theil verseift, zum Theil in den fraglichen Körper umgewandelt — das entstehende Harz rührt wahrscheinlich von secundärer Zersetzung der freien Amidosäure her.

Den Körper, den ich aus Gründen, die ich bald anführen werde, Methylcumazonsäure nennen will, krystallisirt, wie er auch dargestellt sein mag, aus Alkohol in schönen, farblosen, glänzenden, wohl ausgebildeten, kleinen Rhomboëdern oder rhombischen Tafeln, die langsam bei 217—218° C. schmelzen und geschmolzen zu einem Glas erstarren. Er ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser selbst in kochendem unlöslich. In verdünnten Säuren, z. B. sehr verdünnter Schwefelsäure, löst er sich sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Salzen auf — bester Unterschied von der Acetylamidopropenylbenzoësäure, mit welcher er leicht verwechselt werden könnte, da die Zusammensetzung dieselbe ist und der Unterschied in den Schmelzpunkten nur 4 bis 5° beträgt. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich ebenso ohne Färbung leicht auf. Mit oder ohne Kalk erhitzt, giebt er ein theeriges Destillat, das stark nach Indol riecht, ohne jedoch einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth zu färben. Beim vorsichtigen Erhitzen im Rohr, z. B. bei der Verbrennung im Schiffchen im Sauerstoffstrom sublimiren weisse Nadeln.

Die Verbindung ist eine tertiäre Base. Wenn eine Lösung von dem Hydrochlorate mit Kaliumnitrit versetzt wird, krystallisirt unter starker Entwicklung von salpetriger Säure unveränderte, freie Methylcumazonsäure in weissen, bei 217° C. schmelzenden Nadeln heraus. Ein Versuch durch Erhitzen im Rohr mit Jodäthyl ein Aethylderivat oder das Jodid einer Ammoniumbase darzustellen, gab nur eine syrupartige Substanz, die nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte.

Das saure Sulfat der Methylcumazonsäure, $C_{12}H_{13}NO_3 \cdot H_2O_2SO_2 + H_2O$, wird erhalten, wenn die reine Base in der kleinsten Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung zur Syrup-

consistenz im Wasserbade abgedampft wird. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu weissen, feinen, seidenglänzenden Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind und stark saure Reaction besitzen. Für die Analyse wurde das Salz sorgfältig ausgepresst und im Exsiccator getrocknet. Es enthält 1 Molekül Krystallwasser, das bei $100-140^{\circ}$ C. entweicht. Bei 140° C. beginnt schon Zersetzung einzutreten.

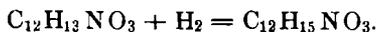
	Berechnet	Gefunden
S	9.55	9.72 pCt.
H ₂ O	5.37	5.79 »

Das Hydrochlorat krystallisirt beim Verdunsten einer Lösung der Methylcumazonsäure in Salzsäure in weissen, spröden Nadeln, die in Wasser äusserst leicht löslich sind. Das Salz verliert kein Chlorwasserstoff bei wiederholten Abreibungen der Wasserlösungen zur Trockne im Wasserbade.

Das Chloroplatinat, $[C_{12}H_{13}NO_3 \cdot HCl]_2PtCl_4$, ist in Wasser sehr leicht löslich. Wird eine selbst concentrirte Lösung des Hydrochlorats mit Platinchlorid versetzt, so entsteht kein Niederschlag, beim Eindampfen der mit Chlorwasserstoffsäure stark versetzten Lösung aber krystallisiren in der Hitze glänzende, wohl ausgebildete, viereckige Tafeln oder kubische Krystalle, beim Erkalten und zufolge dessen schnelleren Krystallisiren glänzende Prismen von dunkelgelber Farbe heraus. Das Salz wurde für die Analyse im Exsiccator getrocknet und enthält kein Wasser.

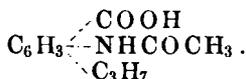
	Berechnet	Gefunden
Pt	22.85	22.89 pCt.

Die Reduktion der Methylcumazonsäure. Wenn die Säure in Natronlauge gelöst wird und dazu Natriumamalgam im Ueberschuss gesetzt wird, tritt Reduktion ein. Die Lösung wird von dem Quecksilber abfiltrirt und mit Essigsäure versetzt. Eine Weile nachher kommt ein krystallinischer Niederschlag heraus, der nach dem Auspressen einen schönen, atlasglänzenden Körper bildet. Nachdem er durch wiederholte Umkrystallisationen gereinigt worden ist, krystallisirt er aus heissem Alkohol bei langsamem Erkalten in feinen Nadeln, bei schnellerer Krystallisation als ein weisses Pulver und schmilzt constant bei 246° C. Er ist in Aether und Alkohol sehr schwer löslich. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen über dem Schmelzpunkte sublimirt der Körper in weissen Nadeln. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{13}NO_3$, und ist er somit nach folgender Gleichung entstanden:



	Berechnet		Gefunden
C ₁₂	144	65.16	64.53 pCt.
H ₁₅	15	6.79	6.83 »
N	14	6.33	6.80 »
O ₃	48	21.72	— »
	221	100.00.	

Die Acetamidocuminsäure aus Nitrocuminsäure,



Da diese Procentzahlen die Zusammensetzung der Acetamidocuminsäure angeben, und da diese selbst nicht vorher bekannt ist, habe ich sie zum Vergleich mit dem Reduktionsprodukte der Methylcumazonsäure aus der Nitrocuminsäure dargestellt. Die *m*-Amidocuminsäure ist schon früher von Fileti und Paternò ¹⁾ und von Lippmann und Lange ²⁾ durch Einwirkung von Schwefelammonium oder Zinn und Salzsäure dargestellt worden. Ich bereitete sie sehr bequem durch die Reduktion der Nitrocuminsäure mit der berechneten Menge krystallisirtem Ferrosulfat und Ammoniak. Die von dem Eisenniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Essigsäure versetzt und mit Aether ausgezogen. Das beim Abdestilliren des Aethers abgesehene Oel wurde dann gleich mit Essigsäureanhydrid erhitzt und nach beendeter Reaction die gebildete Acetamidocuminsäure aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, wobei sie in feinen, bei 246° C. schmelzenden Nadeln von vollkommen denselben Eigenschaften wie das Reduktionsprodukt der Methylcumazonsäure sich abscheidet.

	Berechnet	Gefunden
C	65.16	65.09 pCt.
H	6.79	6.82 »
N	6.33	6.47 »

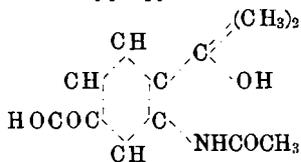
Bei der Reduktion der Methylcumazonsäure mit Natriumamalgam wird somit die Acetamidocuminsäure gebildet.

Versuche, aus der Methylcumazonsäure eine Acetylgruppe abzuspalten. Wie oben erwähnt, wird die Acetamidopropenylbenzoësäure, in welcher doch die Acetylgruppe von einer primären Amidogruppe gebunden ist, schon beim Lösen in Salzsäure und einmaligem Verdampfen zur Trockne im Wasserbade zum Theil in Amidopropenylbenzoësäure und Essigsäure zersetzt. Diesem Verhalten zufolge sollte, wenn eine Acetylgruppe als solche in der Methylcumazonsäure enthalten wäre, auch diese leicht abgespalten werden. Dieses

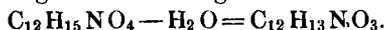
¹⁾ Jahresbericht 1875, S. 747.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1661.

oder aus der Acetylamidooxypropylbenzoësäure,

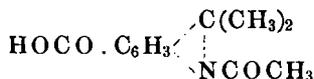


durch Kochen mit Salzsäure oder Essigsäureanhydrid unter Verlust von Wasser nach folgender Gleichung:



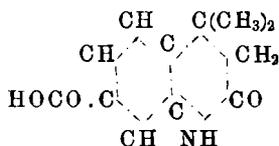
Die Verbindung ist eine Säure; die Carboxylgruppe hat somit keinen Theil an der Reaction genommen und die Wasserabspaltung muss innerhalb der übrigen beiden Seitenketten vor sich gegangen sein.

Die Oxypropylgruppe allein kann nicht ein Molekül Wasser verloren haben, sonst würde nämlich die Acetamidopropenylbenzoësäure entstanden sein, mit welcher der Körper jedoch nur isomer nicht identisch ist. Da noch weniger die Acetamidogruppe allein Wasser verlieren kann, muss die Anhydridbildung auf Kosten der beiden Gruppen vor sich gegangen sein. Hierbei lassen sich mehrere Condensationsvorgänge denken. Am nächsten liegt es anzunehmen, dass die Hydroxylgruppe des Oxypropyls sich mit dem an das Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatom zu Wasser verbunden habe und dass die Verbindung somit nach folgender Constitutionsformel



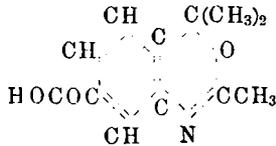
zusammengesetzt sei. Dieses kann jedoch nicht der Fall sein, weil diese Formel nicht dem entschieden basischen Charakter der Verbindung entspricht und auch nicht erklärt, warum die Acetylgruppe so schwer abzuspalten ist.

Nimmt man indessen an, dass die Hydroxylgruppe sich mit einem von den Wasserstoffatomen der Acetylgruppe zu Wasser verbunden hat — eine Reaction, die an und für sich nicht sehr wahrscheinlich ist —, so kommt man indessen nicht zu besserem Resultate. Die Verbindung sollte in dem Falle nach dem Schema

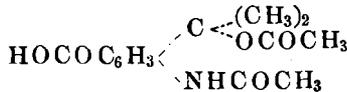


constituirt, eine Dimethylhydrocarbostyrilsäure sein. Gegen diese Auffassung streiten der scharf ausgeprägte basische Charakter der Verbindung, die Bildung der Acetamidocuminsäure bei der Reduktion und die Unmöglichkeit ein Nitrosoderivat zu erhalten.

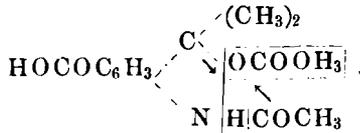
Die Wasserabspaltung muss darum, insofern die Hydroxylgruppe daran Theil genommen hat, was wohl nicht bezweifelt werden kann, in der That doch auf die erstere Weise vor sich gegangen sein; das Zusammenschliessen der Reste, d. h. die Sättigung der frei werdenden Affinitäten aber auf eine andere. Das Kohlenstoffatom des Propylrestes könnte sich mit dem Sauerstoffatome der Acetylgruppe und dann das mit dem Sauerstoff gebundene Kohlenstoffatom der Acetylgruppe sich mit dem Stickstoffatome in doppelter Bindung nach folgendem Schema verbunden haben:



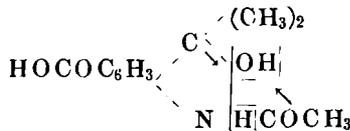
In der That liefert diese Auffassung eine befriedigende Erklärung über alle Reaktionen und Eigenschaften der Methylcumazonsäure. Eine Verbindung von dieser Constitution muss eine wirkliche tertiäre Base sein, enthält keine Acetylgruppe und kann ziemlich ungezwungen bei der Reduktion in Acetamidocuminsäure umgewandelt werden. Die Bildung aus der Amidooxypropylbenzoësäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid kann auf die Weise erklärt werden, dass sowohl die Hydroxyl- als die Amidogruppe in der Wärme acetyliert werden, dass aber die so gebildete Diacetylverbindung



momentan Essigsäure verliert und in den fraglichen Körper übergeht.

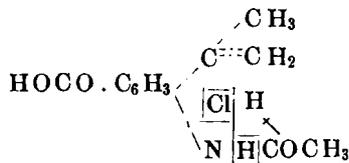


Bei dem Kochen der Acetamidooxypropylbenzoësäure mit Salzsäure wirkt der Chlorwasserstoff wasserentziehend und die Reaktion vollzieht sich auf gleiche Weise.

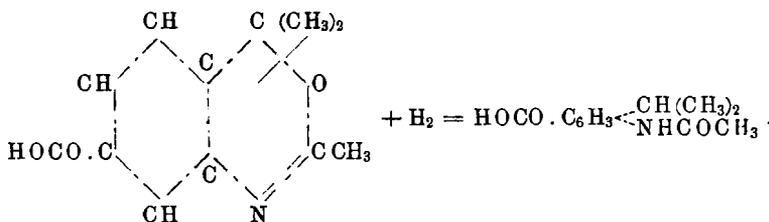


Die Bildungsweise aus Acetamidopropenylbenzoësäure ist schwieriger zu erklären, die Reaktion ist auch nicht glatt. Vielleicht darf

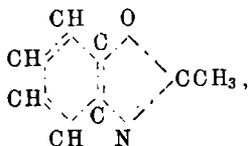
man jedoch annehmen, dass der Chlorwasserstoff zuerst sich zu der ungesättigten Propenylgruppe addirt, um sogleich wieder abgespalten zu werden, doch so, dass das Chloratom beim Austritt aus dem Molekül sich mit dem an das Stickstoff gebundenen Wasserstoffatom verbindet.



Die Reduktionsprozesse werden leicht so erklärt, dass der sauerstoffhaltige Kern leicht gesprengt wird, zwei Wasserstoffatome aufgenommen und sowohl die Isopropyl- als die Acetylgruppe wieder hergestellt werden.



Eine gute Stütze für diese Auffassung liefert die vollständige Analogie in Reaktionen und Bildungsweise mit den von Ladenburg¹⁾ studirten Condensationsprodukten des Orthoamidophenols mit Säureanhydriden. Z. B. mit Essigsäureanhydrid erhielt Ladenburg eine Verbindung

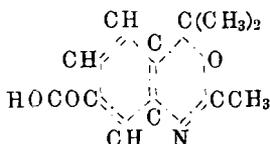


die sich von der sogenannten Methylcumazonsäure hinsichtlich der Zusammensetzung wesentlich nur darin unterscheidet, dass sie einen Kern von 5 statt 6 Glieder enthält. Diese Verschiedenheit in der Constitution veranlasst jedoch auch gewisse Modifikationen in dem chemischen Verhalten, die ein interessantes Licht auf den chemischen Charakter der beiden verschiedenen Kerne im Vergleich mit einander wirft. Aus der Beschreibung Ladenburg's geht hervor, dass seine Verbindung schwieriger als die meinige gebildet und viel leichter zersetzt wird und dass sie eine schwächere Base ist. Auch auf diesen

¹⁾ Diese Berichte IX, 1524.

zugleich Sauerstoff und Stickstoff enthaltenden Kern findet somit der Satz Anwendung, den man mehrmals in den analog zusammengesetzten Pyrrol- und Pyridin-, Indol- und Chinolinreihen bestätigt gefunden hat, dass ein Kern mit 6 Gliedern eine stabilere Gleichgewichtslage als ein Kern von 5 einnimmt, was sich genau durch leichtere Bildung, grössere Beständigkeit und schärfer ausgeprägte chemische Eigenschaften zeigt.

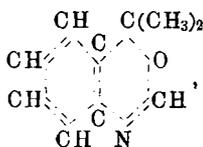
Nach der Analogie mit dem gebräuchlichen Benennen der anderen analogen Condensationsprodukte in der Orthoreihe sollte man die Verbindung



Aethenylamidooxypropylbenzoësäure nennen. Dieses scheint mir jedoch aus mehreren Gründen unangemessen. Theils werden die Namen durch ihre Länge schwer anzuwenden, theils ist »Propenyl«, das in den Namen des nächsten höheren Homologen eingehen würde, schon in der hierher gehörenden Propenylbenzoësäure (Nitro-, Amido-, Acetamidopropenylbenzoësäure) angewendet, um eine anders constituirte Gruppe

($\text{---C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array}$ statt $\text{---C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$) zu bezeichnen, theils scheint mir

auch diese Benennungsweise ziemlich undeutlich, da die Verbindung in der That keine Amidogruppe, keine Hydroxylgruppe und sogar keine Propylgruppe enthält. Ich schlage darum für die freilich hypothetische, noch nicht bekannte Verbindung

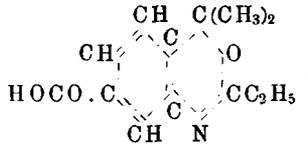


die doch als Muttersubstanz einer Reihe von Verbindungen aufgefasst werden kann, den Namen Cumazon vor, und nenne folglich den fraglichen Körper Methylcumazonsäure, um anzudeuten, dass diese Verbindungen von der Cuminsäure deriviren und sowohl Stickstoff als Sauerstoff enthalten.

Es ist deutlich, dass wenn diese Ansicht über die Constitution der Methylcumazonsäure die richtige ist, auch andere Derivate der Cumazonsäure sich auf analoge Weise darstellen lassen müssen. In der That habe ich auch die Aethyl- und Phenylcumazonsäuren erhalten. Die Versuche aber, die Cumazonsäure selbst durch längeres

Kochen der Amidooxypropylbenzoësäure mit wasserfreier Ameisensäure darzustellen, waren erfolglos. Keine fassbare Substanz konnte dabei erhalten werden.

Die Aethylcumazonsäure,



wird erhalten, wenn man die reine Amidooxypropylbenzoësäure mit einem Ueberschuss von Propionsäureanhydrid einige Minuten kocht, und dann den Ueberschuss durch mehrmaliges Abtreiben zur Trockne mit Alkohol im Wasserbade verjagt. Der Rückstand wird dann einige Male aus Alkohol krystallisirt und giebt so die reine Verbindung in schönen, kleinen, glänzenden, wohl ausgebildeten, schiefen Pyramiden, die scharf bei 202°C . schmelzen und in Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich sind. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3$.

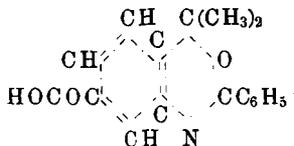
	Berechnet	Gefunden
C	66.95	66.87 pCt.
H	6.44	6.94 »

Das Hydrochlorat krystallisirt in weissen Nadeln und ist in Wasser äusserst leicht löslich. Aus der Lösung schlägt Natriumacetat die Base krystallinisch nieder.

Das saure Sulfat, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2\text{SO}_2$, krystallisirt auch in weissen Nadeln und ist in Wasser äusserst leicht löslich. Die freie Base löst sich in selbst sehr verdünnter Schwefelsäure leicht auf. Wenn man die Lösung stark concentrirt, erstarrt sie beim Erkalten. Das Salz ist nach dem Auspressen und Trocknen im Exsiccator wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden
S	9.75	9.67 pCt.

Die Phenylcumazonsäure,



Die Amidooxypropylbenzoësäure wurde mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid übergossen und das Gemenge im Schwefelsäurebade auf $100-120^\circ \text{C}$. erhitzt, wo eine lebhafte Chlorwasserstoff-

entwicklung eintrat. Nachdem diese abgeschlossen war, wurde die Reaktionsmasse mit etwas Alkohol gekocht, wobei ein rein weisses Pulver sich abschied, das ungelöste abfiltrirt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und dann mehrmals mit viel Wasser gekocht.

Wenn man nun die so erhaltene Substanz aus Alkohol krystallisirt, so erhält man schöne, durchsichtige Krystalle, die bei 218—220° C. unter starker Gasentwicklung schmelzen und in verdünnter Salzsäure leicht löslich sind. Die Zusammensetzung, durch Analysen von bei verschiedenen Bereitungen erhaltenem Material ausgemittelt, entspricht der Formel $2C_{17}H_{15}NO_3 + C_2H_5OH = C_{36}H_{36}N_2O_7$. Beim Krystallisiren aus Alkohol haben 2 Moleküle Phenylcumazonsäure sich somit mit einem Molekül Alkohol verbunden.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{17}H_{15}NO_3$	$C_{36}H_{36}N_2O_7$	I.	II.
C	72.59	71.05	71.03	71.19 pCt.
H	5.34	5.92	5.99	6.00 »

Vermeidet man aber bei der Reinigung der Substanz Umkrystallisationen aus Alkohol, so erhält man die einfache Säure. Für diesen Zweck wurde der mit Wasser gekochte Körper durch Lösen in viel kochender, verdünnter Schwefelsäure in das in der Kälte äusserst schwer lösliche Sulfat umgewandelt, dieses durch Auspressen von der Mutterlauge befreit und dann durch Kochen mit einer Lösung von Natriumacetat zerlegt. Der so erhaltene, rein weisse Körper stellt nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator die ganz reine Phenylcumazonsäure dar.

	Berechnet	Gefunden
C	72.59	72.59 pCt.
H	5.34	5.67 »

Die Verbindung schmilzt ohne Gasentwicklung bei 219—220° C. und ist in Wasser unlöslich. In Alkohol löst sie sich ziemlich langsam, krystallisirt aber daraus erst nach starker Concentration.

Das saure Sulfat, $C_{17}H_{15}NO_3 \cdot H_2O_2SO_2 + 2H_2O$, wird erhalten, wenn die freie Phenylcumazonsäure in gewöhnlicher, verdünnter Schwefelsäure beim Erhitzen gelöst wird. Beim eintretenden Erkalten krystallisirt es in dünnen, farblosen, glänzenden, elliptischen Blättern oft concentrisch gruppirt aus. Es ist in der Kälte äusserst schwer löslich. Die Krystalle enthalten 2 Moleküle Wasser, das beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure entweicht.

	Berechnet	Gefunden
S	7.71	7.41 pCt.
H ₂ O	8.67	9.18 »

Die Phenylcumazonsäure ist im Vergleich mit den Methyl- und Aethylderivaten eine schwache Base. Wird das krystallisirte Sulfat mit Wasser behandelt, so löst es sich nicht, auch nicht beim Kochen, sondern wird grösstentheils als freie Base abgeschieden.

Upsala. Universitätslaboratorium, Juli 1883.

458. Ernst Schmidt: Ueber das Coffeïnmethyhydroxyd.

(Eingegangen am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ habe ich gezeigt, dass sowohl das Coffeïn, als auch das Theobromin durch rauchende Salzsäure erst bei Temperaturen zerlegt werden, welche über 200° C. liegen. Die hierbei auftretenden Spaltungsprodukte sind qualitativ bei beiden Verbindungen die gleichen, nämlich Kohlensäureanhydrid, Ammoniak, Methylamin, Sarkosin und Ameisensäure. Da diese Art des Zerfalls nicht den erwarteten Einblick in die Constitution jener beiden Basen gestattete, so habe ich obige Versuche mit dem Coffeïnmethyhydroxyd, einem wesentlich reaktionsfähigeren Körper, wiederholt. Letztere Verbindung: $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot CH_3.OH + H_2O$, lässt sich leicht in beliebiger Menge durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das früher bereits von mir beschriebene Coffeïnmethyiodid erhalten. Löst man das Coffeïnmethyhydroxyd in stark rauchender Salzsäure und überlässt die Lösung 14—20 Tage lang der freiwilligen Verdunstung, so scheidet sich allmählich Amalinsäure aus, während gleichzeitig Methylamin und Ameisensäure gebildet werden. Die auf diese Weise abgeschiedene Amalinsäure ist jedoch nicht als ein unmittelbares Spaltungsprodukt des Coffeïnmethyhydroxyds, sondern vielmehr als ein Umwandlungsprodukt der primär gebildeten Dimethyldialursäure zu betrachten. Die Spaltung des Coffeïnmethyhydroxyds in Dimethyldialursäure, Methylamin und Ameisensäure, welche vielleicht im Sinne nachstehender Gleichung verläuft:



umfasste jedoch nur einen Theil der angewendeten Verbindung, ein anderer, sehr beträchtlicher Theil derselben wird durch die Salzsäure nur in das sehr beständige Coffeïnmethychlorid: $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot CH_3Cl + H_2O$, übergeführt, während ein weiterer, allerdings geringer Theil, zu secundären Reaktionen Veranlassung giebt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 270.