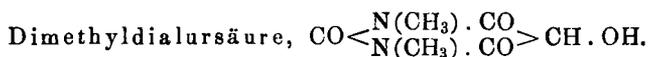


563. Walter Tschow: Ueber die Verwandlungen
des Dimethylalloxans.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. November.)

Die Methylderivate der Harnsäure und ihrer Spaltungsproducte zeichnen sich meist vor den Stammverbindungen durch schönere physikalische Eigenschaften und glattere Verwandlungen aus. Ich habe deshalb auf Veranlassung von Prof. Emil Fischer aus dem Dimethylalloxan und der Amalinsäure, welche leicht durch Spaltung des Caffeïns erhalten werden, mehrere neue Glieder der Gruppe dargestellt, welche als Material für weitere Synthesen dienen sollten.



Dass dieselbe beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine heisse, wässrige Lösung von Amalinsäure (Tetramethylalloxantin) entsteht, ist schon von Maly und Andreasch¹⁾ wahrscheinlich gemacht, da sie aus der Flüssigkeit durch Zusatz von Dimethylalloxan wieder Amalinsäure gewannen. Aber isolirt wurde die Säure bisher nicht.

Am besten gelingt ihre Darstellung durch Reduction der Amalinsäure mit Natriumamalgam. Man rührt dieselbe mit wenig Wasser zu einem dicken Brei an und trägt unter kräftigem Schütteln nach und nach $2\frac{1}{2}$ procentiges Amalgam ein. Die Masse färbt sich zunächst tief violett und erstarrt allmählich. Durch Zusatz von wenig Wasser muss sie in dickflüssigem Zustande erhalten werden, ebenso muss man Erwärmung durch zeitweises Kühlen verhindern. Wenn sie farblos geworden und sich auf erneuten Zusatz von Amalgam nicht mehr färbt, ist die Reduction beendet. Man löst nun die breiige Masse in verdünnter, heisser Salzsäure und filtrirt schnell. Beim Erkalten krystallisirt die Dimethyldialursäure in derben Prismen aus. Sie werden abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und sofort in einen Vacuumexsiccator gebracht. Man muss alle Operationen möglichst beschleunigen, da die Säure sehr empfindlich ist. In feuchtem Zustand färbt sie sich an der Luft in kürzester Zeit roth, wobei viel Amalinsäure entsteht; trocken ist sie haltbarer. Zur Analyse wurde sie im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$.

Procente: C 41.86, H 4.65.

Gef. » » 41.79, » 4.69.

Die Dimethyldialursäure ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol gar nicht löslich. Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sie sich bei

¹⁾ Wiener Monatshefte III.

etwa 100° roth, und schmilzt gegen 170° unter Zersetzung. Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden von ihr in der Kälte reducirt. Die reine Säure giebt mit Barytwasser keine Färbung, wodurch sie von der Amalinsäure leicht unterschieden werden kann.

Das Kaliumsalz wurde dargestellt durch Lösen der Säure in verdünnter kalter Kalilauge und Fällen mit Alkohol. Es scheidet sich dann in voluminösen Flocken ab, die sich in feuchtem Zustande an der Luft bald tief blau färben. Man muss daher das Salz möglichst rasch absaugen, mit Alkohol und Aether waschen und in einem evacuirten Exsiccator trocknen. In trockenem Zustande ist es haltbarer. Es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_6H_7N_2O_4K$.

Procente: K 18.57.

Gef. » » 18.70.

Das Baryumsalz erhält man in mikroskopischen Krystallen, wenn man eine gesättigte Lösung von dimethyldialursäurem Kalium mit Chlorbaryum versetzt. Es ist in Wasser schwer löslich und enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die es bei 105° verliert.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_4O_8Ba + 2H_2O$.

Procente: H_2O 6.9.

Gef. » » 6.9.

Berechnet für das wasserfreie Salz: Ba 28.60, gefunden Ba 28.75 pCt.

Dichlordimethylbarbitursäure, $CO(N[CH_3].CO)_2CCl_2$.

Während A. Baeyer die Dibrombarbitursäure auf dem Umweg über die Violursäure oder Hydurilsäure gewann, lässt sich obige Verbindung leicht aus der Amalinsäure durch Chlorphosphor darstellen.

Amalinsäure wird mit dem doppelten Gewicht Phosphorpentachlorid gemischt und im Oelbade auf 180° erhitzt. Es tritt eine heftige Reaction ein, die Masse schäumt auf und schmilzt allmählich zusammen. Man erhält noch einige Zeit auf dieser Temperatur und lässt dann erkalten. Die erstarrte Schmelze wird in wenig heissem Alkohol gelöst, beim Erkalten scheidet sich die Chlorverbindung in zierlichen Nadeln aus, die schwach gelb gefärbt sind und durch nochmalige Krystallisation rein weiss werden. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_2O_3Cl_2$.

Procente: C 32.00, H 2.66, Cl 31.55.

Gef. » » 32.38, » 2.70, » 31.44.

Die Dichlordimethylbarbitursäure schmilzt scharf bei 157° (uncorr.). Sie ist in heissem Alkohol leicht löslich. Beim langsamen Verdunsten scheidet sie sich in grossen, wohl ausgebildeten Prismen ab. In Wasser löst sie sich schwer; bei längerem Kochen der wässrigen Lösung wird Chlorwasserstoff abgespalten, in der Lösung kann dann Dimethyl-

alloxan nachgewiesen werden. Noch leichter erfolgt diese Abspaltung beim Kochen mit Alkalien oder Silberoxyd.

Dimethylbarbitursäure, $\text{CO}(\text{N}[\text{CH}_3] \cdot \text{CO})_2\text{CH}_2$.

Dieselbe ist bereits von Mulder¹⁾ aus Malonsäure und Dimethylharnstoff dargestellt worden. Leichter erhält man sie durch Reduction ihrer Dichlorverbindung. Letztere wird mit starker Jodwasserstoffsäure unter zeitweisen Zusatz von Jodphosphonium so lange erhitzt, bis eine farblose Lösung entstanden ist. Man destillirt dann den Jodwasserstoff ab und erhitzt den Rückstand bis ungefähr 160° . Beim Erkalten erstarrt er zu einer festen Masse, die in wenig heissem Wasser gelöst wird. Beim Abkühlen scheiden sich reichliche Mengen feiner, schwach gelb gefärbter Nadeln aus, die durch nochmalige Krystallisation blendend weiss werden und den von Mulder angegebenen Schmp. 123° zeigen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 46.15, H 5.12.

Gef. » » 45.94, » 5.22.

Zur näheren Charakterisirung der Säure wurde das Kaliumsalz dargestellt. Man erhält es, wenn man die alkoholische Lösung der Säure mit Kalilauge versetzt, als eine lockere, aus Nadeln bestehende Masse. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und färbt sich beim Erhitzen auf 100° roth.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3\text{K}$.

Procente: K 20.10.

Gef. » » 20.24.

Dimethylviolursäure, $\text{CO}(\text{N}[\text{CH}_3] \cdot \text{CO})_2\text{C}:\text{N} \cdot \text{OH}$.

Moleculare Mengen von Dimethylalloxan und salzsaurem Hydroxylamin werden in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst. Innerhalb 24 Stunden scheiden sich wohl ausgebildete, harte Krystalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 124° haben. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Alkohol, der sie in der Kälte sehr wenig, in der Hitze ziemlich reichlich löst. Beim Abkühlen scheiden sich dann feine Nadeln aus, welche zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: C 38.91, H 3.78.

Gef. » » 38.80, » 3.89.

Durch heisse Salzsäure wird die Dimethylviolursäure in Hydroxylamin und Dimethylalloxan gespalten. Reducirende Substanzen, z. B. Jodwasserstoffsäure, verwandeln sie in Dimethyluramil. Sie hat stark

¹⁾ Diese Berichte 12, 466.

saure Eigenschaften; aus Carbonaten macht sie Kohlensäure frei und bildet intensiv gefärbte Salze.

Das Kaliumsalz erhält man am besten, wenn man die alkoholische Lösung der Säure vorsichtig mit reiner Kalilauge versetzt. Es scheidet sich dann als flockige Krystallmasse aus, die eine intensiv blau violette Färbung besitzt. In Wasser ist es leicht, in Alkohol garnicht löslich. Durch Zusatz von viel Kalilauge wird es aus der wässrigen Lösung zunächst gefällt, dann tritt Entfärbung und Zersetzung ein. Wenig Kalilauge führt zwar keine Fällung, aber auch allmähliche Zersetzung herbei. Beim Erwärmen tritt dieselbe sofort ein. Das Salz ist somit Kalilauge gegenüber sehr unbeständig.

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_3O_4K$.

Procente: K 17.48.

Gef. » » 17.55.

Das Verhalten und die Färbung des Natronsalzes ist dem des Kalisalzes vollkommen analog.

Das Ammoniumsalz wurde durch Zusatz von Ammoniak zu der heissen gesättigten Lösung der Säure in Alkohol dargestellt. Beim Abkühlen schied es sich voluminös aus. In Wasser ist es sehr leicht löslich und krystallisirt daraus mit einem Molekül Wasser. Es besitzt eine tiefrothe Farbe, die beim Erhitzen in Hellroth übergeht.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}N_4O_4 + H_2O$.

Procente: H_2O 8.18.

Gef. » » 8.32.

Ber. für das trockene Salz, $C_6H_{10}N_4O_4$.

Procente: N 27.72.

Gef. » » 27.86.

Durch Umsetzung zwischen Chlorbaryum und einer gesättigten Lösung von dimethylviolursäurem Kalium fällt das Barytsalz als schwerer rother Niederschlag aus. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leicht löslich. Es enthält ein Molekül Krystallwasser, welches bei 105° entweicht.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}N_6O_8Ba + H_2O$.

Procente: H_2O 3.44.

Gef. » » 3.50.

Ber. für die wasserfreie Verbindung.

Procente: Ba 27.12.

Gef. » » 27.38.

Dimethylnitrobarbitursäure, $CO(N[CH_3].CO)_2CH.NO_2$

Dimethylviolursäure wird in kleinen Portionen in die doppelte Menge heisser starker Salzsäure eingetragen. Jedesmal erfolgt heftiges Aufschäumen von braunen Gasen. Zum Schlusse erwärmt man auf dem Wasserbade so lange, als sich noch Stickoxyde entwickeln. Die vorher dunkel gefärbte Flüssigkeit nimmt dann eine rein gelbe Farbe

an. Beim Erkalten scheidet sich die Dimethylnitrobarbitursäure zum Theil aus, vollständig erhält man sie durch Zusatz von Wasser. Sie bildet dann einen dicken weissen Niederschlag. Zur Reinigung löst man sie in möglichst wenig kaltem Aceton. Beim Verdunsten des Filtrats bleibt sie als mikrokrystallinische weisse Masse zurück, die bei 148° ohne Zersetzung schmilzt. Sie ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, leichter in Essigäther und Aceton. Durch Reduction geht sie in Dimethyluramil über.

Analyse: Ber. für $C_6H_7N_3O_5$.

Procente: N 20.89.

Gef. » » 21.24.

Die Dimethylnitrobarbitursäure lässt sich in Alkalien mit tief gelber Farbe, welche aber durch überschüssiges Alkali bald zerstört wird. Löst man sie in heisser Natriumcarbonatlösung, so krystallisirt in der Kälte das Natriumsalz in feinen gelben Prismen, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten.

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_3O_5Na + 4H_2O$.

Procente: H_2O 24.41.

Gef. » » 24.80.

Ber. für das trockene Salz.

Procente: Na 10.31.

Gef. » » 10.52.

Die Verbindung ist in warmem Wasser leicht löslich und wird zum Unterschied von den sehr beständigen Salzen der Nitrobarbitursäure durch verdünnte Mineralsäuren leicht zersetzt.

Dimethylthionursäure.

Das Ammoniaksalz, $CO(N[CH_3].CO)_2CH.NH.SO_3NH_4 + 2H_2O$, entsteht unter den gleichen Bedingungen wie die Verbindung der Thionursäure. Eine concentrirte Ammoniaklösung wird mit Schwefeldioxyd gesättigt, mit überschüssigem festem Ammoniumcarbonat und mit Dimethylalloxan oder noch bequemer mit der durch Oxydation der Amalinsäure erhaltenen Lösung desselben versetzt und etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich innerhalb 24 Stunden zierliche glänzende Nadeln ab, die zu strahligen Büscheln vereinigt sind. Das Salz ist in warmem Wasser leicht löslich und bildet gerne übersättigte Lösungen; es enthält 2 Mol. Krystallwasser und verliert dasselbe völlig bei 105° , wobei es sich gleichzeitig roth färbt.

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}N_4O_6S + 2H_2O$.

Procente: H_2O 11.8, C 23.68, H 5.26.

Gef. » » 11.9, » 23.53, » 5.40.

Ber. für wasserfreies Salz.

Procente: N 20.9.

Gef. » » 21.3.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt das Ammonsalz bei etwa 180° unter vollständiger Zersetzung. Silbernitrat wird von ihm unter Spiegelbildung reducirt.

Versetzt man seine Lösung mit Chlorbaryum, so scheidet sich nach einigem Schütteln das Barytsalz in seidenglänzenden Krystallen ab, die in kaltem Wasser fast garnicht, und in warmem sehr schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_6H_7N_3O_6SBa$.

Procente: Ba 35.4.

Gef. » » 35.2.

Die Dimethylthionursäure fungirt also im Barytsalz als zwei-basische Säure; die freie Dimethylthionursäure ist in Wasser sehr leicht löslich, reagirt stark sauer, bleibt beim Verdunsten über Schwefelsäure als amorphe Masse zurück und wird durch Kochen der Lösung bald in Schwefelsäure und Dimethyluranil gespalten.

Dimethyluramil, $CO(N[CH_3]CO)_2CH.NH_2$.

Man löst ein Theil dimethylthionursaures Ammon in 4—5 Theilen rauchender Salzsäure und lässt bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen. Dann verdünnt man mit soviel Wasser, als zur Lösung der ausgeschiedenen Ammonsalze nöthig ist und neutralisirt mit Ammoniumcarbonat. Dabei scheidet sich das Dimethyluramil in schneeweissen, seidenglänzenden Flocken aus, die abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet werden.

Analyse: Berechnet für $C_6H_9N_3O_3$.

Procente: C 42.10, H 5.26, N 24.51.

Gef. » » 42.00, » 5.42, » 24.34.

Das Dimethyluramil färbt sich in feuchtem Zustande an der Luft binnen wenigen Minuten dunkelroth; man muss daher alle Operationen bei seiner Darstellung möglichst beschleunigen. Trocken ist es haltbarer. In Alkohol ist es garnicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt es unter Zersetzung bei ungefähr 200°. Silbernitrat und Fehling'sche Lösung werden augenblicklich reducirt. Von Alkalien wird es unter Zersetzung gelöst, selbst von kohlen-saurem Ammon. Ein Ueberschuss des letzteren ist also bei der Darstellung zu vermeiden.

Eigenthümlich ist sein Verhalten gegen Säuren. In der Kälte löst es sich in grosser Menge in ihnen auf, augenscheinlich unter Salz-bildung. Versucht man aber die Salze aus der sauren Lösung mit Alkohol zu fällen, so erhält man nur einen Niederschlag der freien Basis.

Dagegen erhält man das Hydrochlorat beim Verdunsten der salz-sauren Lösung in kleinen, harten Krystallen, welche schon beim

Trocknen im Vacuum etwas Salzsäure verlieren. Beständiger ist das Chloroplatinat. Dasselbe fällt aus der concentrirten salzsauren Lösung auf Zusatz von Platinchlorid in gelben Prismen.

Analyse: Ber. für $(C_6H_9O_3N_3)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 25.8.

Gef. » » 26.0.

Kocht man die salzsaure Lösung des Dimethyluramils einige Zeit, so enthält dieselbe viel Salmiak und beim Neutralisiren krystallisirt Amalinsäure. Letztere entsteht wahrscheinlich durch Oxydation aus intermediär gebildeter Dimethylodialursäure.

Dimethylpseudoharnsäure, $CO(N[CH_3].CO)_2CH.NH.CO.NH_2$.

Dieselbe entsteht ganz analog der von A. Baeyer entdeckten Pseudoharnsäure. Dimethyluramil wird mit einer concentrirten wässrigen Lösung von überschüssigem reinem Kaliumcyanat auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfangs rothe Flüssigkeit farblos geworden ist, und nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt. Die Dimethylpseudoharnsäure scheidet sich alsbald in kleinen, weissen Krystallen ab und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}N_4O_4$.

Procente: C 39.25, H 4.67,

Gef. » » 39.12, » 4.66.

Die Säure ist an der Luft beständig; beim Erhitzen auf 100° röthet sie sich und schmilzt im Capillarrohr bei etwa 210° unter vollständiger Zersetzung.

In heissem Wasser ist sie ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer und in Alkohol fast gar nicht löslich. Sie reducirt Silberlösung und wird durch Salpetersäure in Dimethylalloxan und Harnstoff gespalten. Sie ist eine starke einbasische Säure, welche Acetate zersetzt. Das Kaliumsalz, welches bei der Darstellung aus dem Dimethyluramil entsteht, ist in Wasser leicht löslich, scheidet sich deshalb erst aus der stark concentrirten Lösung krystallinisch ab und enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 105° entweicht.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N_4O_4K + H_2O$.

Procente: H_2O 6.6.

Gef. » » 6.7.

Ber. für das wasserfreie Salz.

Procente: K 15.47.

Gef. » » 15.65.

Das Kupfersalz wird aus der Lösung des Kaliumsalzes durch Kupfervitriol als hellgrüner Niederschlag gefällt. Es enthält 2 Mol.

Krystallwasser, welche bei 105° entweichen, wobei die Farbe in Gelblichbraun umschlägt.

| | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| Analyse: Ber. für | $(C_6H_9N_4O_4)_2Cu + 2H_2O$. |
| | Procente: H_2O 6.85. |
| Gef. | » » 6.97. |
| Ber. für das wasserfreie Salz. | |
| | Procente: Cu 12.8. |
| Gef. | » » 12.9. |

564. Lüppo Cramer: Ueber einige Derivate des Caffeïns.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. November.)

Wie E. Fischer gezeigt hat, lassen sich Aethoxy-, Hydroxy- und Amino-Caffeïn leicht aus dem Chlorderivat gewinnen. Auf demselben Wege habe ich auf Veranlassung von Prof. Fischer die Verbindungen des Alkaloids mit Methylamin, Aethylamin, Hydrazin und einigen aromatischen Basen dargestellt.

Methylamino - Caffeïn.

5 g Chlorcaffeïn werden mit 12 ccm einer 33 proc. wässrigen Lösung von Methylamin und 40 ccm Alkohol im zugeschmolzenen Rohr 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Erkalten fällt die Verbindung krystallinisch aus. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, farblosen Nadeln, welche zwischen 310 und 315° unter Bräunung schmelzen. Sie löst sich in Wasser und Alkohol in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte aber recht schwer; in Aether ist sie fast unlöslich. Dagegen wird sie von verdünnten Mineralsäuren leicht gelöst.

Das Pikrat krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben Blättchen. Mit Chlorwasser giebt sie ebenso wie die folgenden Producte die bekannte Reaction des Caffeïns.

| | |
|---------------|-------------------------------------|
| Analyse: Ber. | $C_9H_{13}N_5O_2$. |
| | Procente: N 31.39, C 48.43, H 5.83. |
| Gef. | » » 31.22, » 48.30, » 6.00. |

Aethylamino - Caffeïn.

5 g Chlorcaffeïn werden mit 50 ccm einer 10 proc. alkoholischen Lösung von Aethylamin im geschlossenen Rohr 4 Stunden lang auf 140—150° erhitzt.

Im Uebrigen gilt das zuvor Gesagte. Die Substanz bildet auch feine Nadeln, welche bei 226—230° schmelzen und theilweise sublimiren.