

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 $140-150^{\circ}$ erhitzt.

Im Uebrigen gilt das zuvor Gesagte. Die Substanz bildet auch feine Nadeln, welche bei $226-230^{\circ}$ schmelzen und theilweise sublimiren.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}N_5O_2$.

Procente: N 29.53, C 50.63, H 6.37.

Gef. » » 29.60, » 50.53, » 6.48.

Hydrazino-Caffein, $C_8H_9N_4O_2 \cdot N_2H_3$.

20 g gepulvertes Chlorcaffein werden mit 200 ccm Wasser und soviel Hydrazinhydrat, als aus 40 g Sulfat durch Destillation mit Aetzkali entsteht, 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht, wobei das feste Product sich zusehends verändert. Dasselbe wird nach dem Erkalten filtrirt, gewaschen und nach dem Trocknen mit Chloroform ausgekocht, um unverändertes Chlorcaffein zu entfernen. Der Rückstand krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, farblosen Nadeln, welche sich gegen 240° völlig zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_6O_2$.

Procente: C 42.85, H 5.36, N 37.50.

Gef. » » 43.33, » 5.75, » 37.40.

Das Hydrazinocaffein ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser und Alkohol viel leichter löslich. Es reducirt in der Wärme die Fehling'sche Lösung. Sein Hydrochlorat ist in warmem Wasser leicht löslich und krystallisirt gut.

Benzalhydrazinocaffein, $C_8H_9N_4O_2 \cdot N_2H : CH \cdot C_6H_5$. Fügt man 1 Th. Benzaldehyd zu einer Lösung von 2 Th. Hydrazinocaffein in verdünnter Essigsäure, so geseht dieselbe bald zu einem Krystallbrei. Aus heissem Alkohol krystallisirt das Product in feinen Nadeln, welche gegen 270° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_6O_2$.

Procente: C 57.69, H 5.13, N 26.92.

Gef. » » 57.79, » 5.41, » 26.98.

Azoimidocaffein, $C_8H_9N_4O_2 \cdot N_3$.

Versetzt man die kalte wässrige Lösung des salzsauren Hydrazinocaffeins mit Natriumnitrit, so scheiden sich sofort rothe Flocken, welche filtrirt und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. Die reine Substanz bildet farblose Nadeln, welche sich im feuchten Zustand leicht roth färben, in Wasser sehr schwer löslich sind und ohne zu schmelzen bei höherer Temperatur zersetzt werden.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_7O_2$.

Procente: C 40.85, H 3.83, N 41.70.

Gef. » » 40.63, » 4.17, » 41.66.

Anilinocaffein, $C_8H_9N_4O_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$.

1 Th. Chlorcaffein wird mit 2 Th. Anilin 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht und die erkaltete dunkle Flüssigkeit mit 5proc. Essigsäure behandelt. Dabei bleibt das Anilinocaffein als Krystall-

masse zurück. Die Ausbeute ist gleich der Menge der angewandten Chlorverbindung. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet das Anilinocaffeïn farblose Nadeln, welche sich gegen 260° färben und bei wenig höherer Temperatur unter Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}N_5O_2$.

Procente: C 58.94, H 5.26, N 24.56.

Gef. » » 59.01, » 5.39, » 24.18.

Die Verbindung ist in Wasser und kaltem Alkohol sehr schwer löslich.

Das Hydrochlorat scheidet sich aus der Lösung der Base in warmer, rauchender Salzsäure beim Erkalten in feinen Nadeln ab. Dasselbe wird von Wasser sofort unter Rücklassung von Anilinocaffeïn zerlegt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}N_5O_2 \cdot HCl$.

Procente: Cl 11.00.

Gef. » » 10.75.

Dus Pikrat krystallisirt aus Alkohol in rothbraunen Nadeln.

Nitrosoanilinocaffeïn. Uebergiesst man 5 g gepulvertes Anilinocaffeïn mit 70 g Eisessig und leitet salpetrige Säure ein, so findet vorübergehend Lösung statt und nach kurzer Zeit fällt der Nitrosokörper krystallinisch aus. Derselbe wird aus warmem Alkohol umkrystallisirt und für die Analyse bei 80° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_4O_2N(NO)C_6H_5$.

Procente: N 26.75, C 53.50, H 4.46.

Gef. » » 26.59, » 53.29, » 4.60.

Die Substanz zersetzt sich gegen 225° ; sie ist in Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol, Chloroform und Aether dagegen leicht löslich. Sie giebt die Liebermann'sche Reaction.

Benzoylanilinocaffeïn. Anilinocaffeïn wird mit der 10fachen Menge Benzoylchlorid bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung scheidet auf Zusatz von Aether das Benzoylderivat ab. Dasselbe wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 225° .

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{19}N_5O_3$.

Procente: C 64.52, H 4.88, N 17.99.

Gef. » » 64.20, » 5.07, » 18.16.

Spaltungen des Anilinocaffeïns. Die Wirkung der Alkalien und des Chlors ist im Wesentlichen dieselbe wie beim Caffëïn.

Wird Anilinocaffeïn mit der 50fachen Menge 5 proc. alkoholischer Kalilauge 4 Stunden auf 120° erhitzt, so liefert es neben Kohlensäure eine Base, welche dem Caffëidin sehr ähnlich ist und als Anilinocaffeïdin aufgefasst werden kann. Dieselbe wurde als Sulfat, welches in heissem 90 proc. Alkohol leicht löslich ist und daraus gut krystallisirt, isolirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{17}N_5O \cdot H_2SO_4$.

Procente: SO_3 22.41.

Gef. » » 22.51.

Bei 160° findet eine weitere Spaltung des Anilinocaffeïns durch das alkoholische Kali statt. Als Producte derselben wurden Anilin, Ammoniak, Methylamin und Sarkosin nachgewiesen.

Löst man 2 Th. Anilinocaffeïn in 8 Th. Salzsäure (spec. G. 1.19), fügt dann 8 Th. Wasser zu und trägt in den auf 70° erwärmten Brei im Laufe von 15 Minuten 1 Th. Kaliumchlorat, so erfolgt zuerst Lösung. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Chloranil und die Lösung enthält dann reichliche Mengen von Dimethylalloxan.

p-Toluidinocaffeïn, $C_8H_9N_4O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Dasselbe wird durch 3stündiges Kochen von Chlorcaffeïn mit der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge *p*-Toluidin bereitet und aus dem erkalteten Gemisch durch Alkohol abgeschieden. Es ist der Anilinoverbindung sehr ähnlich und schmilzt unter Gelbfärbung bei $270-275^\circ$.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}N_5O_2$.

Procente: N 23.41, C 60.20, H 5.7.

Gef. » » 23.27, » 60.31, » 5.93.

o-Toluidinocaffeïn.

Dasselbe wird ebenso wie die vorige Verbindung dargestellt. Aber die Reinigung ist schwer. Am besten löst man die Schmelze in concentrirter Salzsäure, fällt das *o*-Toluidinocaffeïn durch Wasser und krystallisirt aus heissem Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}N_5O_2$.

Procente: N 23.41, C 60.20, H 5.7.

Gef. » » 23.70, » 59.92, » 6.24.

Die farblosen Nadeln schmelzen gegen 230° und färben sich dabei dunkel.

m-Xylidinocaffeïn, $C_8H_9N_4O_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$.

Wird ebenso dargestellt wie die *p*-Toluidinoverbindung und schmilzt bei $210-212^\circ$.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{19}N_5O_2$.

Procente: C 61.34, H 6.07, N 22.37.

Gef. » » 61.26, » 6.02, » 22.56.