

Iso-p-Diazosulfanilsaures Natrium.

4 g wurden unter genau denselben Bedingungen wie das Normal-salz reducirt. Versuchsdauer 2 — 2½ Stunden, Amalgamverbrauch 40 g. Ertrag an Phenylhydrazinsulfosäure 2.02 g = 63 pCt. der Theorie.

Bei einem zweiten Versuch kamen 5.5 g Salz, gelöst in 50 *ccm* Wasser, zur Anwendung. Ausbeute an sulfurtem Hydrazin 3.1 g = 70.5 pCt. der Theorie.

Die folgende Tabelle vereinigt sämtliche bisher erhaltenen Reductionsergebnisse:

	Norm. Salz lieferte Hydra- zin in Procenten der Theorie:	Isosalz lieferte Hydrazin in Procenten der Theorie:
Diazobenzolkalium . . .	{ 1) Null 2) Null	{ 1) 72 2) 75
<i>p</i> -Chlordiazobenzolkalium .	{ 1) 7½ 2) Null	{ 74
<i>p</i> -Bromdiazobenzolkalium .	{ 1) Null 2) Null	{ 54
<i>p</i> -Sulfodiazobenzolkalium .	1) 28 2) 31	1) 63 2) 70

Zürich, Analyt.-chem. Labor. des Polytechnicums.

38. Emil Fischer und O. Bromberg: Notiz über Caffeidin-carbonsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

Nach den Beobachtungen von Maly und Andreasch²⁾ wird das Caffein durch kalte verdünnte Alkalien in Caffeidincarbon-säure verwandelt, welche beim Erwärmen der wässrigen Lösung weiter in Kohlensäure und das von Strecker entdeckte Caffeidin³⁾ zerfällt.

Der Versuch, diesen Vorgang umzukehren, ist uns nur zur Hälfte gelungen. Die Caffeidincarbon-säure lässt sich zwar durch Er-

¹⁾ Diese Zahl bezieht sich auf den gesammten Ligoinrückstand, dürfte also, da derselbe keine reine Hydrazinbase repräsentirt, noch zu hoch sein. Alle hier angegebenen Zahlen gelten selbstredend nur für den bei obigen Versuchen benutzten Maassstab.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 4, 369.

³⁾ Anm. d. Chem. 123, 361.

hitzen mit Phosphoroxychlorid in Caffein zurückverwandeln; dagegen war uns die Einführung der Kohlensäure in das Caffeidin nicht möglich.

Caffeidincarbonsäure.

Für die Bereitung der Säure haben wir die Vorschrift von Maly und Andreasch mit folgenden kleinen Abänderungen befolgt. Das Gemisch von Alkali und Caffein wurde mit einer Maschine dauernd geschüttelt, wodurch bei Zimmertemperatur eine völlige Lösung in 3–4 Tagen erreicht werden kann, mithin die Zeit der Operation auf etwa ein Viertel reducirt wird. Ferner haben wir die wässrige Lösung der aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff frei gemachten Säure im Vacuum aus einem Bade, dessen Temperatur auf 40° gehalten wurde, abdestillirt. Bei kleineren Mengen erstarrt die Säure bei dieser Art des Verdampfens direct krystallinisch, bei grösseren Mengen bleibt sie dagegen als dicker Syrup zurück.

Löst man denselben in etwa 5 Theilen Eisessig unter gelindem Erwärmen und versetzt die Flüssigkeit mit dem 4fachen Volumen Benzol, so scheiden sich schöne farblose Nadeln ab, welche zwischen 127° und 130° schmelzen und eine Verbindung von Caffeidincarbonsäure mit Essigsäure zu sein scheinen.

Um daraus die reine Caffeidincarbonsäure zu bereiten, löst man in etwa 30 Theilen siedendem Aceton und kühlt das Filtrat stark ab, wobei farblose, ziemlich lange, prismatische Nadeln ausfallen. Dieselben wurden für die Analyse im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_4O_2$.

Procente: C 45.28. H 5.66.

Gef. » » 45.5, » 5.8

Das Präparat, welches jedenfalls reiner war, als die von Maly und Andreasch beschriebene »meist gelbliche, wenig krystallinische Masse«, schmolz unter starker Gasentwicklung und Rothfärbung im Capillarrohr gegen 160°.

Verwandlung der Caffeidincarbonsäure in Caffein.

2 g der reinen trockenen Säure wurden mit 12 g Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr 3 Stunden im Oelbad auf 115° erhitzt, und die entstandene hellgelbe Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zum dünnen Syrup verdampft. Letzterer löste sich in wenig Wasser, und als diese Lösung unter guter Kühlung mit starker Natronlauge im Ueberschuss versetzt wurde, fiel eine krystallinische Masse aus, welche mit kaltem Chloroform ausgelaugt wurde. Das Chloroform hinterliess beim Verdampfen 1.4 g eines krystallinischen, schwach grünlich-gelben Rückstandes, welcher zum allergrössten Theil aus Caffein bestand. Zur völligen Reinigung wurde die Base erst

aus heissem Benzol, dann zweimal aus wenig warmem Wasser und zum Schluss wieder aus Benzol umkrystallisirt. Die farblosen feinen Nadeln schmolzen dann bei 234—235° und hatten auch die Zusammensetzung des Caffëins.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_4O_2$.

Procente C 49.48, H 5.15.

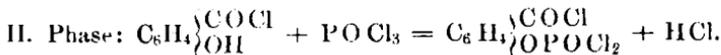
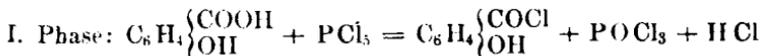
Gef. » » 49.63, » 5.16

39. R. Anschütz: Ueber ein Gesetz der Bildung freier Phenolcarbonsäurechloride.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn].

(Eingegangen am 28. Januar.)

In Gemeinschaft mit Hrn. G. D. Moore¹⁾ zeigte ich vor einigen Jahren, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die drei Monoxybenzoesäuren die freien Phenolcarbonsäurechloride deshalb nicht erhalten werden können, weil das bei der Reaction entstehende Phosphoroxychlorid sich mit dem Phenolhydroxyl umsetzt, und Phosphoroxychloridabkömmlinge der Phenolcarbonsäurechloride nach folgenden Gleichungen entstehen:



Später hatte ich gemeinschaftlich mit Hrn. E. Schroeder²⁾ gefunden, dass sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die β -Kresotin- oder o -Homosalicyl-Säure das o -Homosalicylid oder β -Kresotid $\left[CH_3 \left[\begin{array}{l} \text{3} \\ \text{3} \end{array} \right] C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{1} \\ \text{2} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{O} \end{array} \right]_4$ bildet. Diese Beobachtung gab die erste Veranlassung, im Verlaufe der letzten zwei Jahre eine grössere Anzahl von substituirtcn Salicylsäuren mit Phosphorpentachlorid zu behandeln. Bei diesen Versuchen hatte ich mich der Hülfe der Herren E. Weber, H. Mehring³⁾, Anspach, Robitsek und Hildebrand zu erfreuen. Das wichtigste Ergebniss unserer Arbeiten ist die Erkenntniss folgender Gesetzmässigkeit:

» o -Oxybenzoesäuren, bei denen die zweite o -Stellung in Bezug auf das Phenolhydroxyl substituirt ist, geben bei

¹⁾ Ann. d. Chem. 228, 308; 239, 314, 333.

²⁾ Ann. d. Chem. 273, 90.

³⁾ Inaug.-Diss.: Ueber die Einwirkung der Chloride des Phosphors auf 3.5-Dichlorsalicylsäure. Bonn 1896.