

Aus unserer Untersuchung geht deutlich hervor, dass der durch Oxydation von Zucker mit Kaliumpermanganat erhaltene braune Niederschlag mit Huminsubstanz nichts zu thun hat, und dass die Angabe, dass Huminsubstanz aus Zucker und Kaliumpermanganat entstehe, mit voller Entschiedenheit zurückgewiesen werden muss.

460. Heinrich Brunner und Heinrich Leins: Ueber einige Derivate des Theobromins und die Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von
Hrn. W. Marckwald.)

Gelegentlich der von Brunner¹⁾ zuerst veröffentlichten, später auch von E. Kunze²⁾ mitgetheilten Methode der quantitativen Bestimmung und Trennung des Caffeïns und Theobromins mittelst Silbernitrat stellten wir noch einige Derivate des Theobromins dar, die, wenn auch nicht wesentlich Neues bietend, doch wohl hier angeführt werden mögen.

Wir stellten zunächst nach der von Strecker zuerst angewandten, später von Philips³⁾ zur Bereitung von Aethyltheobromin benutzten Methode einige Homologe des Theobromins⁴⁾ dar, indem wir scharf getrocknetes Theobrominsilber mit den betreffenden Alkyljodiden 24 Stunden lang im Druckrohr auf 100° erhitzten; der Inhalt wurde dann mit Alkohol behandelt, filtrirt, das Filtrat mit Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation gestellt. Die so erhaltenen Homologen des Theobromins bildeten, wie dieses, körnig-krystallinische Pulver, wenig löslich in kaltem Alkohol und kaltem Wasser, etwas löslich in Chloroform und Aether, leichter löslich in heissem Alkohol und kochendem Wasser. Mit Chlorwasser und Ammoniak geben alle die Theobromin- und Caffeïn-Reaction; ihre Schmelzpunkte lagen über 270°. Auf Zusatz von Silbernitrat zu ihren wässrigen Lösungen entstanden flockige Niederschläge, die sich in Ammoniak lösten; wurde diese Lösung erhitzt, so schied sich keine Silberverbindung ab.

¹⁾ Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm., 10, März 1893.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 1894, 346.

³⁾ Diese Berichte 9, 1308.

⁴⁾ Heinrich Leins, Inaugural-Dissertation, 1894.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

| | Berechnete Procente | | | Gefundene Procente | | |
|--|---------------------|--------|---------|--------------------|--------|---------|
| Normalpropyltheobromin $C_7H_7(C_3H_7)N_4O_2$ | C 54.05 | H 6.80 | N 25.22 | C 53.58 | H 6.23 | N 25.74 |
| Isopropyltheobromin $C_7H_7(C_3H_7)N_4O_2$ | » | » | » | » 53.65 | » 6.05 | » 25.78 |
| Normalbutyltheobromin $C_7H_7(C_4H_9)N_4O_2$ | » 55.92 | » 6.78 | » 23.73 | » 55.27 | » 6.70 | » 23.93 |
| Amyltheobromin $C_7H_7(C_5H_{11})N_4O_2$ | » 57.60 | » 7.20 | » 22.40 | » 57.20 | » 7.14 | » 22.44 |

Ein Versuch, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Theobrominsilber das Benzoyltheobromin zu erhalten, scheiterte.

van der Slooten¹⁾ hat vor nicht langer Zeit ebenfalls Homologe des Theobromins durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Theobrominkalium mit Alkyljodiden dargestellt und zwar Aethyl-, Propyl- und Isobutyl-Theobromin, deren Eigenschaften aber wesentlich von denen der von Philips und uns erhaltenen Homologen abweichen. Philips und wir erhielten körnig-krystallinische Körper, deren Schmelzpunkte über 270° liegen; die van der Slooten'schen Homologen krystallisiren dagegen in weissen Nadeln und zeigen relativ niedrige Schmelzpunkte: Aethyltheobromin 164—165°; Propyltheobromin 136° und Isobutyltheobromin 129—130°. Diese Differenzen dürften kaum dadurch eine Erklärung finden, dass Philips' und unsere Derivate vielleicht noch Spuren unveränderten Theobromins enthielten²⁾; es scheint vielmehr die Annahme berechtigt, dass Theobrominsilber zu anderen Ergebnissen als Theobrominkalium führt und gewinnt eine Wiederholung der Versuche im vergleichenden Sinne an Interesse.

Nitrotheobromin, $C_7H_7(NO_2)N_4O_2$.

Wir gewannen es nach der von Schultzen³⁾ für das Nitrocaffein angewandten Methode, indem wir Theobromin mit Salpetersäure unter Vermeidung zu starken Erwärmens eindampften. Nach einmaligem Eindampfen hinterblieb ein hellgelbes Pulver, aus welchem durch heisses Wasser die Hauptmenge des Nitrotheobromins ausgezogen wurde, während der grösste Theil des noch unveränderten Theobromins ungelöst blieb. Es ging aber auch eine kleine Menge Theobromin mit in die wässrige Lösung, welches, da es sich erst nach dem Nitrotheobromin ausscheidet, an der helleren Farbe erkannt werden konnte.

¹⁾ Chem. Centr.-Bl. 1897, 284.

²⁾ Wir verweisen auf die analytischen Resultate, welche allerdings nicht immer sehr befriedigend sind, und auch Philips' Analyse des Aethyltheobromins ergibt 0.9 Proc. Kohlenstoff zu wenig.

³⁾ Zeitschr. f. Chem. 1867, 614.

Es wurde deshalb die ganze Masse nochmals zur Trockne verdampft und noch zweimal in oben angeführter Weise mit Salpetersäure behandelt. So gelang es denn auch, obgleich immer noch unverändertes Theobromin vorhanden war, wenigstens den ersten Auszug frei von demselben zu erhalten. Das durch Auskrystallisiren gewonnene Product stellt ein hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver dar, das bei längerem Trocknen bei 100° sich dunkel färbt. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, leichter in heissem Wasser und Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt über 270°; bei 200° fängt das Product an sich stark zu bräunen. Vorsichtig erwärmt, sublimirt es ohne Zersetzung zu erleiden.

Analyse: Ber. für $C_7H_7(NO_2)N_4O_2$.

Procente: C 37.33, H 3.11, N 31.11.

Gef. » » 37.26, » 3.95, » 31.13.

» » » 37.31, » 3.93, » 31.37.

Aminotheobromin, $C_7H_7(NH_2)N_4O_2$.

Bei dem Versuche, dasselbe aus dem Nitrotheobromin durch Erhitzen desselben im geschlossenen Rohre mit alkoholischem Schwefelammonium auf 150° darzustellen, constatirten wir, dass unter diesen Bedingungen wesentlich Theobromin zurückgebildet wird; wohl aber führte Natriumamalgam zum Ziele. Zu 1 Theil Nitrotheobromin, welches in 20 Theilen Wasser suspendirt war, wurde allmählich breiiges Natriumamalgam eingetragen; bald löste sich das Nitrotheobromin mit dunkelgelber Farbe, die vorübergehend in kirschroth umschlug. Nach zweistündiger Einwirkung des Amalgams, unter zeitweiligem Kühlen, erschien die Flüssigkeit farblos. Die Lösung wurde nun in eine kleine Menge verdünnter Salzsäure filtrirt, wobei sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, sofort das Aminotheobromin in Form eines weissen Niederschlages ausscheidet. Das Aminotheobromin ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, wohl aber in verdünnter Natronlauge und concentrirter Salzsäure. Vorsichtig erhitzt, sublimirt es anscheinend ohne Zersetzung; sein Schmelzpunkt liegt oberhalb 270°. Eine Stickstoff-Bestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_7H_7(NH_2)N_4O_2$.

Procente: N 35.89.

Gef. » » 36.34.

Es mag noch erwähnt werden, dass wir in gleicher Weise aus Nitrocaffein das zuerst von E. Fischer¹⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromcaffein dargestellte Aminocaffein erhielten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 215, 265.

Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin.

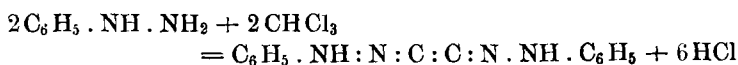
Als wir Theobromin mit Chloroform und Phenylhydrazin im Druckrohr erhitzten, blieb — es war anzunehmen — das Theobromin unverändert; wir constatirten jedoch die Bildung weisser, glänzender Schuppen, die sich als salzsaures Phenylhydrazin zu erkennen gaben: sie reducirten Silbernitrat, gaben mit Glucose das charakteristische Glucosazon und bei der Analyse die entsprechenden Werthe:

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_2 \cdot HCl$.

Procente: C 49.82, H 6.23, N 19.37, Cl 24.56.

Gef. » » 50.00, » 6.11, » 19.50, » 24.53.

Wir erhitzten darauf 2.5 g Phenylhydrazin mit 50 g Chloroform im Druckrohr 8 Stunden lang auf 100° . Beim Oeffnen des Rohres entwich Stickstoff; neben ausgeschiedenem Salmiak und salzsaurem Phenylhydrazin machte sich ein penetranter Geruch nach Isonitril geltend, das bei weiterer Behandlung sich in Anilin und Ameisensäure umsetzte. Die Reaction weiter verfolgend erkannten wir, dass das Erhitzen nicht nöthig ist, sondern dass Chloroform und Phenylhydrazin schon bei gewöhnlicher Temperatur reagiren und nach kurzer Zeit sich aus dem Gemisch salzsaures Phenylhydrazin ausscheidet. Da das weitere Studium dieser Reaction in einer späteren Mittheilung eingehender behandelt wird, wollen wir hier nicht weiter darauf eingehen und nur noch erwähnen, dass wir unsere Aufmerksamkeit der von Ellioth und Ruhemann¹⁾ gemachten Beobachtung zuwandten, nach welcher durch halbstündiges Erwärmen von Phenylhydrazin mit Chloroform und alkoholischem Kali Carbophenylhydrazin entstehen soll; dieses hätte auch in unserem Falle nach der Gleichung



sich bilden können. Diese Vermuthung bestätigte sich nicht, vielmehr müssen wir noch erwähnen, dass es uns nicht gelang, nach der Ellioth und Ruhemann'schen Vorschrift Carbophenylhydrazin zu erhalten; die Reaction ist so energisch, dass dieselbe schon bei gelindem Erwärmen von Phenylhydrazin mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge fast nicht zu beherrschen ist.

Lausanne, Laboratorium der Universität, im October 1897.

¹⁾ Journal of the chemical society 53, 550.