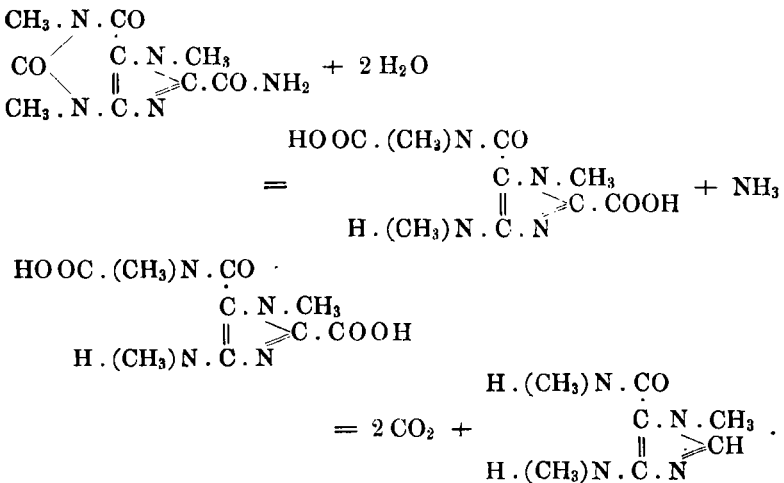


**193. Alfred Einhorn und Eduard Baumeister:
Ueber einige Derivate des Caffeins.**

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Nach Gomberg's¹⁾ Angaben, welche wir durchaus bestätigen können, bildet sich beim Digeriren einer verdünnten alkoholischen Lösung von Chlorcaffein mit Cyankalium nicht das Nitril, sondern direct das Carbonsäureamid des Caffeins, welches letzteres sich durch Erwärmen mit Schwefelsäure oder durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in die saure Lösung in die Caffeincarbonsäure überführen lässt. Andererseits erhält man nach Maly und Andreasch²⁾ beim Erwärmen von Caffein mit Alkalilauge durch Aufspaltung des Dimethylalloxankerns die Caffeidinmonocarbonsäure, es lag daher nahe, dass die Einwirkung ätzender Alkalien auf das Caffeincarbonsäureamid zur Caffeidindicarbonsäure führen würde, was in der That der Fall ist, und insbesondere auch dadurch bewiesen wird, dass die entstehende neue Säure schon beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und Caffeidin zerfällt.



Caffeidindicarbonsaures Natrium.

Werden 10 g Caffeincarbonsäureamid mit 56 g 11-procentiger Natronlauge bis zur vollständigen Lösung etwa $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt, und trägt man dann in die erkaltete Flüssigkeit, die nur noch wenig nach Ammoniak riecht, 8 g festes Aetznatron ein, so scheidet sich ein Theil des Natriumsalzes als weisser, flockiger Niederschlag

¹⁾ Americ. Chem. Journ. 17, 402.

²⁾ Wiener Monatshefte 4, 231.

ab, den man vermittelst der Saugpumpe abfiltrirt. Auf Zusatz von weiteren 9 g Aetznatron fällt aus dem Filtrat der Rest des Salzes vollständig aus, sodass man nach dem Trocknen auf Thon im Ganzen ca. 13 g schwach gelblich gefärbtes, rohes Salz erhält, welches man durch zweimaliges Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol reinigt, wobei kleine, weisse, prismatische Nadeln entstehen, die sehr leicht in Wasser löslich sind, bei gewöhnlicher Temperatur 3 Mol., nach dem Trocknen bei 120° jedoch nur 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

$C_9H_{10}N_4O_5 \cdot Na_2 + 3 aq.$ Ber. Na 12.99. Gef. Na 12.84.

$C_9H_{10}N_4O_5 \cdot Na_2 + 1 aq.$ Ber. aq 5.08, Na 14.46.

Gef. » 4.7, » 14.45.

Caffeïdindicarbonsaures Silber, $C_9H_{10}N_4O_5Ag_2$.

Dasselbe fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Natriumsalzes als gelatinöser, weisser, amorpher Niederschlag aus, der bei 100° getrocknet sich gelblich färbt.

$C_9H_{10}N_4O_5Ag_2$. Ber. Ag 45.95. Gef. Ag 45.59.

Caffeïdindicarbonsäure, $C_9H_{12}N_4O_5 + 1 aq.$

Fügt man vorsichtig zu einer kalt gehaltenen, concentrirten Lösung von caffeïdindicarbonsaurem Natrium concentrirte Salzsäure, so scheidet sich die freie Säure als feinkrystallinischer, weisser Niederschlag ab, der in kaltem Wasser unlöslich ist und, nach dem Auswaschen damit, im Exsiccator getrocknet und als Rohproduct, das bei 141° unter Gasentbindung schmilzt, analysirt wurde. Die Säure enthält 1 Mol. Wasser.

$C_9H_{12}N_4O_5 + 1 aq.$ Ber. C 39.4, H 5.1, N 20.43.

Gef. » 38.98, » 5.36, » 20.33.

Kocht man die Säure einige Zeit mit Wasser, so spaltet sie Kohlensäure ab, und es entsteht eine klare Lösung, die beim Eindunsten einen Syrup hinterlässt, aus welchem sich mit Aetzkali Caffeïdin als allmählich erstarrendes Oel abscheiden lässt, das man zweckmässig durch Extraction mit Chloroform isolirt und dessen Menge etwa die Hälfte des Gewichts der angewandten Säure beträgt. Zur Identificirung wurde die Base in das Sulfat verwandelt, welches aus verdünntem Alkohol in kurzen dicken Prismen vom Schmp. 222° krystallisirt, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol aber unlöslich sind und genau übereinstimmen mit dem Caffeïdinsulfat, welches nach Maly und Andreasch's Vorschrift zum Vergleich dargestellt wurde.

Wie sich das Chlorcaffein nach den Untersuchungen Cramer's¹⁾ mit primären Basen umsetzt, ebenso reagirt dasselbe auch mit secun-

¹⁾ Diese Berichte 27, 3089.

dären Basen, wenn man 1 Theil des gechlorten Alkaloïds mit etwas mehr, als der 2 Mol. entsprechenden Menge der secundären Base in Spritlösung 4–6 Stunden auf 130–180° im Rohr erhitzt. Zur Isolirung dunstet man aus der Reactionsmasse den Alkohol ab, wäscht den Rückstand, den man eventuell vorher noch mit Salzsäure behandelt, mit Wasser aus und krystallisirt ihn dann, wenn nicht eine besondere Behandlung erforderlich ist, direct aus verdünntem Alkohol um¹⁾.

Piperidylcaffeïn, $C_8H_9N_4O_2 \cdot C_5H_{10}N$.

Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 142° und ist selbst in heissem Wasser unlöslich, in verdünnter Salzsäure löst es sich jedoch auf.

$C_8H_9N_4O_2 \cdot C_5H_{10}N$. Ber. C 56.3, H 6.8.

Gef. » 55.7, » 7.01.

Diäthylaminocaffeïn.

Dasselbe krystallisirt aus wässrigem Alkohol in kleinen Prismen, die bei 91° zu sintern beginnen und bei 109° schmelzen. In concentrirter Salzsäure löst sich die Verbindung auf und fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus.

$C_8H_9N_4O_2 \cdot C_4H_{10}N$. Ber. C 54.34, H 7.02, N 26.42.

Gef. » 54.17, » 7.16, » 26.6.

Dipropylaminocaffeïn.

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 95°, die sich in Salzsäure lösen und mit Wasser wieder ausfallen.

$C_8H_9N_4O_2 \cdot C_6H_{14}N$. Ber. C 57.33, H 7.84, N 23.88.

Gef. » 57.25, » 7.83, » 24.05.

Diamylaminocaffeïn.

Dasselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine Nadeln vom Schmp. 99.5°, die aus concentrirter salzsaurer Lösung auf Zugabe von Wasser wieder abgeschieden werden.

$C_8H_9N_4O_2 \cdot C_{10}H_{22}N$. Ber. C 61.89, H 8.88, N 20.06.

Gef. » 61.68, » 8.9, » 20.16.

Dibenzylaminocaffeïn.

Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 162° und verhält sich gegen Säuren wie die vorhergehenden Verbindungen.

$C_8H_9N_4O_2 \cdot C_{14}H_{14}N$. Ber. C 67.87, H 5.91, N 18.29.

Gef. » 67.5, » 5.8, » 18.29.

¹⁾ Die näheren Angaben sind in der Dissertation des Hrn. E. Baummeister: »Ueber einige Derivate des Caffeïns«, München 1898 bei Val. Höfling, nachzusehen.

Benzylaminocaffeïn.

Im Anschluss an das Dibenzylaminocaffeïn wurde auch das Benzylaminocaffeïn dargestellt und zu dem Zweck 5 g Chlorcaffeïn mit 5 g Benzylamin und 25 g Sprit 9 Stunden im Einschmelzrohr auf 180° erhitzt und nachher der Alkohol weggedunstet. Den Rückstand behandelten wir dann mit verdünnter Salzsäure, um überschüssiges Benzylamin zu entfernen, und krystallisirten ihn schliesslich nach dem Digeriren mit verdünnter Natronlauge aus Alkohol um, wobei sich das Benzylaminocaffeïn in kleinen Nadeln abscheidet, die bei 226° sintern und bei 231° schmelzen. Die Verbindung löst sich in Salzsäure auf und fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus.

$C_8H_9N_4O_2 \cdot C_7H_8N$. Ber. C 60.2, H 5.68, N 23.41.

Gef. » 60.0, » 5.64, » 23.6.

Ueber die interessanten Resultate der physiologischen Untersuchung einiger der beschriebenen neuen Substanzen soll im Zusammenhang mit der Wirkung ihrer Abbauproducte von Hrn. Dr. Heinz und dem Einen von uns demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

194. A. Samtleben: Zur Kenntniss einiger Perhaloïde.

(Eingegangen am 5. Mai.)

Es ist bekannt, dass verschiedene, stickstoffhaltige Basen der aliphatischen und aromatischen Reihe die Fähigkeit besitzen, Halogene zu addiren. Insbesondere sind die Jodhydrate der Alkaloïde ausgezeichnet durch ihr Vermögen, direct Jod aufzunehmen und unlösliche Superjodide zu bilden. Dieselbe Eigenschaft besitzen die Jodüre der Ammoniumbasen. Ostermeyer¹⁾ lehrte die Additionsfähigkeit der Chlormethylate vom Pyridin und Chinolin für Chlorjod kennen und stellte Körper von der Zusammensetzung $C_5H_7N < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ Cl \end{smallmatrix} \cdot ClJ$ und $C_9H_7N < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ Cl \end{smallmatrix} \cdot ClJ$ dar. Durch Einwirkung von Chlorjod auf Pyridin, Chinolin und deren Chlorhydrate gelangte Dittmar²⁾ zu Verbindungen, denen die Formeln $C_5H_7N \cdot ClJ$ und $C_9H_7N(HCl) \cdot ClJ$ zukommen. Später erhielt Claus³⁾ auch Brom- und Jod-Additionsproducte des Chinolins von analoger Zusammensetzung und vermochte an die Propylhalogenverbindungen derselben Base 1 und 2 Moleküle eines Halogens anzulagern. Erst kürzlich berichtete J. F. Norris⁴⁾

¹⁾ Diese Berichte 18, 591.

²⁾ Diese Berichte 18, 1612.

³⁾ Diese Berichte 19, 1582, 2763.

⁴⁾ Amer. Chem. Journ. 20, 51.