

wärmt. Nachdem das Eisen durch Schwefelammonium weggeschafft ist, kann man in dem Filtrat leicht durch Ammoniummolybdat Phosphorsäure erkennen.

Einen Niederschlag, den wir auf einem vorher ausgeglühten Silberstreifen erhalten hatten, glühten wir in einem Strome von Sauerstoff. Die Gase wurden durch Barytwasser geleitet, und es ergab sich eine leichte doch merkliche Fällung, welche alle Eigenschaften des Baryumcarbonats besass.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Die hier gegebenen Resultate zeigen: dass das nach Classen abgeschiedene Eisen 0.15 pCt. bis 0.5 pCt. Kohlenstoff enthält; dass das nach Smith bestimmte Eisen 1.2 pCt. bis 5.0 pCt. enthält; dass die nach Moore's Methode erlangten Resultate ein Uebergewicht der Niederschläge von 0.2 pCt. bis 0.5 pCt. zeigen, welches theilweise oder gänzlich von Phosphor und Kohlenstoff herrührt.

Chemical Laboratory, University of Nebraska.

12. Thomas B. Baillie und Julius Tafel: Reduction von Acylaminen zu Alkylaminen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingeg. am 2. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein.)

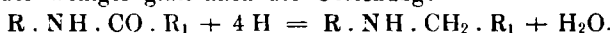
Durch die Untersuchungen des Einen von uns über die Constitution des Strychnins ist unter Anderem der Beweis erbracht worden, dass in diesem Alkaloïd ein Sauerstoffatom einer amidartig gebundenen Carbonylgruppe angehöre¹⁾. In neuerer Zeit ist es gelungen, dieses Sauerstoffatom durch Wasserstoff zu ersetzen und so zu einer Base zu gelangen, welche alle chemische Eigenschaften der alkylirten Tetrahydrochinoline aufweist²⁾.

Die Reduction des Amidsauerstoffs gelang beim Strychnin recht glatt durch Elektrolyse einer stark schwefelsauren Lösung des Alkaloids. Wir haben nun eine Untersuchung darüber begonnen, in wie weit sich etwa diese Methode zur Gewinnung anderer Alkylamine aus Acylaminen verwerthen lasse, und es hat sich ergeben, dass eine Reihe der einfachen Acylamine in der That der elektrolytischen Reduction in dem gewünschten Sinne zugänglich ist, so Benzamid, Dimethylbenzamid, dann Acetanilid, Acetyl-*o*-toluidin, ferner Acetyl-

¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 36.

²⁾ Ann. d. Chem. 301, 289.

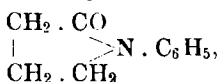
tetrahydrochinolin und Benzoylpiperidin. Die Reduction verläuft hier mehr oder weniger glatt nach der Gleichung:



Beim Acetamid und beim Acetylpipeidin konnten wir dagegen die Bildung von Aethylamin und Aethylpiperidin in irgend erheblicher Menge nicht nachweisen.

Bei einer grösseren Zahl von Amiden endlich scheitert die Methode unter den bisher eingehaltenen Bedingungen von vornherein an der Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit der Amide in Schwefelsäure. So z. B. bei Phenacetin, Acetylmesidin, Benzanilid, Benzoyltetrahydrochinolin.

Wir haben im Weiteren versucht, auch einige complicirtere amidartige Stoffe zu reduciren, welche die Amidgruppe als Glied eines Ringes enthalten. Das 2-Methylpyrrolidon, welches von Natrium in amyalkoholischer Lösung zu 2-Methylpyrrolidin reducirt wird, hat sich der elektrolytischen Reduction nicht zugänglich erwiesen, dagegen haben wir das Succinanil recht glatt in Phenylpyrrolidon,

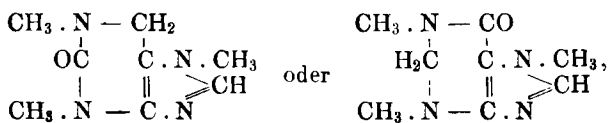


überführen können. Damit ist dieses Pyrrolidonderivat, welches von Anschütz und Beavis¹⁾ durch Reduction von Dichlormaleinanilchlorid mit Natriumamalgam und Eisessig in ätherischer Lösung erhalten worden ist, zu einem leicht zugänglichen Körper geworden.

Nach den bisher angeführten Beispielen positiver Ergebnisse möchte es erscheinen, dass zum Gelingen unserer Reaction das Vorhandensein eines Benzolkerns im Molekül des Acylaminkörpers erforderlich sei.

Die ebenfalls gelungene, recht glatt verlaufende Reduction des Caffeins, $C_8H_{10}N_4O_2$, zu einem sauerstoffärmeren Körper, $C_8H_{12}N_4O$, beweist jedoch zum Mindesten, dass der Benzolkern in diesem Einflusse auch durch eine anderweitige dichte Atomgruppierung ersetzt werden kann.

Für das Reductionsproduct des Caffeins, welches wir bis auf Weiteres Desoxycaffein nennen wollen, kommen in erster Linie folgende Formeln in Betracht:



wonach es einer bisher nicht bekannten Körperklasse, den Hydro-purinen, angehört. Mit dieser Auffassung als ungesättigtes Hydro-

¹⁾ Ann. d. Chem. 295, 39.

derivat eines besonders beständigen Ringsystems steht die auffallend grosse Oxydirbarkeit des Körpers in vollem Einklang. Von den eben aufgestellten Formeln scheint uns die erste die grössere Wahrscheinlichkeit zu besitzen. Mit Versuchen, einen sicheren experimentellen Beweis für eine derselben zu schaffen, sind wir gegenwärtig beschäftigt.

Das Desoxycaffein zeigt dem Caffein gegenüber prägnante Unterschiede im chemischen Verhalten¹⁾. Wie erwähnt, wird es ungemein leicht oxydirt, ebenso leicht wird es von Brom und zwar zuvörderst unter Substitution angegriffen. Es ist ferner weit stärker basisch als Caffein. Während die Salze des Caffeins zumeist von Wasser völlig zersetzt werden, bildet das Desoxycaffein mit starken Säuren krystallisirte, wasserbeständige, z. Th. in Wasser sehr leicht lösliche Salze. Beim Kochen des Desoxycaffeins mit Barytwasser tritt Spaltung ein. Die Untersuchung der Spaltungsproducte ist noch nicht abgeschlossen.

Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen, mit Ausnahme der Reduction des Caffeins, wurde die Elektrolyse genau in der von dem Einen von uns in der dritten Abhandlung über Strychnin²⁾ beschriebenen Weise vorgenommen, nur wurden kleinere Apparate benutzt, und zwar kamen bei Verwendung von 3 g Substanz Thonzellen mit einer inneren Weite von 30 mm und eine flache Bleikathode von 15 mm Breite, bei Verwendung von 10 g Substanz Zellen von 50 mm Weite und eine Bleikathode von 35 mm Breite zur Verwendung. Die Kathode wurde so tief in die Zelle eingesenkt, dass sie eben noch, ohne den Boden zu berühren, rotiren konnte. Im Folgenden sind für jede Operation die Mengenverhältnisse der Reagentien im Kathodenraum und Anodenraum, die Stromstärke, die beobachtete Temperatur und endlich die Reaktionsdauer aufgeführt. Wenn Kühlung nothwendig schien, wurde der ganze Apparat in eine Wanne mit Eiswasser gestellt. Es sei übrigens besonders hervorgehoben, dass wir, mit einziger Ausnahme des Caffeins, bisher auf die Eruirung der günstigsten Bedingungen für den einzelnen Fall nicht eingegangen sind. Die Erfahrungen beim Caffein machen es wahrscheinlich, dass durch Abänderung der Bedingungen einzelne der im Folgenden angeführten

¹⁾ Durch Reduction des Theobromins habe ich ein dem Desoxycaffein ganz analoges Product mit prachtvollen äusseren Eigenschaften gewonnen, das in Bälde beschrieben werden soll. Ich habe ferner eine ebenfalls später zu beschreibende Methode ausgearbeitet, welche den Verlauf solcher Reductionen in bequemer Weise zu verfolgen gestattet. Ich beabsichtige an Hand derselben die Reaction auf weitere Purinderivate, sowie überhaupt amidartig constituirte Körper auszudehnen und darf wohl die Bitte aussprechen, dass mir dieses Gebiet für einige Zeit überlassen bleibe. Tafel.

²⁾ Ann. d. Chem. 301, 302.

Ausbeuten nicht unwesentlich gesteigert werden können und insbesondere, dass die Versuchsdauer in einigen Fällen kürzer bemessen werden darf, als wir es gethan haben. Endlich haben uns besondere Versuche am Caffein gezeigt, dass die Vortheile einer beweglichen, als Rührer verwendeten Kathode, wenigstens bei Verarbeitung verhältnissmässig kleiner Mengen, nicht so wesentliche sind, dass sie die grosse Unbequemlichkeit, welche der Verwendung eines solchen Apparates im Laboratorium anhaftet, aufwiegen würden. Die im Folgenden beschriebenen Resultate werden sich also voraussichtlich nur wenig ändern, wenn die Versuche mit feststehender Kathode ausgeführt werden.

Benzylamin aus Benzamid.

10 g Benzamid in 60 g concentrirter Schwefelsäure und 40 g Wasser; im Anodenraum 20-procentige Schwefelsäure. 2 Ampère. 5" bei Eiskühlung. 8½ Stunden. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit gelb und bald scheidet sich ein bernsteingelbes Harz ab, während intensiver Bittermandelölgeruch auftritt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser verdünnt und sorgfältig mit Aether ausgezogen. Die mit Kaliumcarbonat getrockneten Aetherauszüge hinterliessen beim Abdestilliren des Aethers ein Oel, dessen Haupttheil zwischen 176° und 184° übergang und mit Phenylhydrazin reichliche Mengen eines Hydrazons lieferte, welches, am gleichen Thermometer mit einer aus reinem Benzaldehyd dargestellten Probe von Benzaldehydphenylhydrazon erhitzt, übereinstimmend mit diesem bei 154—156°¹⁾ schmolz. Das Oel bestand also jedenfalls zum grössten Theil aus Benzaldehyd, dem wohl Benzylalkohol beigemengt war. Der Destillationsrückstand erstarrte beim Erkalten krystallinisch und bestand zumeist aus unverändertem Benzamid.

Die mit Aether ausgezogene schwefelsaure Lösung wurde mit Baryumcarbonat nahezu neutralisirt, filtrirt und das Filtrat abgedampft. Die zurückbleibende Salzmasse wurde mit Kali destillirt, das übergehende Oel mit Kali entwässert und wieder destillirt. Es ging unter 745 mm Druck zwischen 184° und 186° (Faden ganz im Dampf) über und zeigte auch im Uebrigen alle Eigenschaften des Benzylamins. Zum Ueberfluss wurde es noch in's Hydrochlorat übergeführt, dieses aus Alkohol umkrystallisirt und analysirt.

$C_7H_{10}NCl$. Ber. Cl 24.70. Gef. Cl 24.47.

Die Ausbeute an Benzylamin war nur sehr gering, nämlich 0.75 g der reinen Base.

¹⁾ Der Schmelzpunkt des Körpers findet sich in der Literatur zu 152.5° angegeben.

Dimethylbenzylamin aus Dimethylbenzamid.

3 g Dimethylbenzamid in 30 g 50-procentiger Schwefelsäure. Im Anodenraum 20-procentige Schwefelsäure. 2 Ampère. 35° ohne Kühlung. 10 Stunden. Die mit Wasser verdünnte Reactionsflüssigkeit wurde mit Aether extrahirt, welcher 0.6 g unverändertes Amid aufnahm. Die saure Lösung wurde, wie beim Benzylamin beschrieben, weiter behandelt. Die Ausbeute an reinem Dimethylbenzylamin vom Sdp. 180—181° unter 749 mm Druck (Faden ganz im Dampf) betrug 1.3 g, also 63 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

$C_9H_{13}N$. Ber. N 10.30. Gef. N 10.34.

Das Dimethylbenzylamin ist von Jackson und Wing¹⁾ aus Benzylchlorid und Dimethylamin erhalten worden. Sie geben den Siedepunkt zu 183—184° bei 765 mm Druck an und beschreiben die Base als in Wasser unlöslich. In Wirklichkeit löst sich das Dimethylbenzylamin in kaltem Wasser in ziemlich reichlicher Menge und die kalt gesättigte, stark alkalisch reagirende Lösung trübt sich bei gelindem Erwärmen unter Abscheidung der Base. Beim Abkühlen verschwindet die Trübung wieder. Die Löslichkeit der Base in Wasser nimmt also mit steigender Temperatur stark ab. Mit Wasserdämpfen ist der eigenthümlich aromatisch riechende Körper sehr leicht flüchtig.

Aethylanilin aus Acetanilid.

10 g Acetanilid in 100 g 70-procentiger Schwefelsäure. Im Anodenraum 20-procentige Schwefelsäure. 5 Ampère. 18° bei Eiskühlung. 9 Stunden. Nach 5-stündiger Elektrolyse schied sich ein Theil des Acetanilids aus und löste sich während der Operation nicht mehr vollständig auf. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde nach 12-stündigem Stehen vom auskrystallisirten, unveränderten Acetanilid (5 g) abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wurde mit Schwefelsäure angesäuert und unter Kühlung mit 2.5 g Natriumnitrit versetzt, nach einigem Stehen mit Aether extrahirt und der Aether abdestillirt. Es blieb ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Oel zurück, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse (1.5 g) wurde einmal aus Alkohol und einmal aus Eisessig umkrystallisirt und erwies sich nach Schmelzpunkt (119°), Liebermann'scher Nitrosoreaction und nach dem Stickstoffgehalt als *p*-Nitronitrosoäthylanilin.

$C_8H_9N_3O_3$. Ber. 21.53. Gef. N 21.01.

Die Entstehung dieses von Meldola und Streatfeild²⁾ zuerst beschriebenen Körpers beweist, dass das Acetanilid zum Theil in dem gewünschten Sinne reducirt worden ist. Seine Bildung aus bei der

¹⁾ Am. chem. Journ. 9, 79.

²⁾ Journ. of the chem. soc. 49, 61.

Reduction entstandenem Aethylanilin in stark schwefelsaurer Lösung mit überschüssigem Natriumnitrit hat nach den neuerdings von Stoermer publicirten Erfahrungen¹⁾ kaum etwas Auffallendes an sich.

In gleicher Weise, wie Acetanilid, wurde Acetyläthylanilin behandelt. Hier blieb aber weitaus der grössere Theil der Substanz unverändert. Aus dem angesäuerten Wasserdampfdestillat wurde jedoch mit Natriumnitrit ein grünes Nitrosoprodukt in geringer Menge gewonnen, sodass auch hier das Eintreten der Reaction wahrscheinlich gemacht ist.

Aethyl-*o*-Toluidin aus Acetyl-*o*-Toluidin.

10 g Acetyltoluidin in 60 g concentrirter Schwefelsäure und 40 g Wasser gelöst, wurden wie das Acetanilid elektrolysiert. Unverändert wurden zurückgewonnen 3.25 g. Die Menge des durch Natriumnitrit aus der schwefelsauren Lösung abgeschiedenen öligen Nitrosamins betrug 5 g, also auf die überhaupt in Reaction getretene Substanz berechnet 67.5 gCt. der möglichen Menge. Das Nitrosamin wurde mit Zinn und Salzsäure in gewohnter Weise wieder in das secundäre Amin übergeführt. Dasselbe siedete unter 737 mm Druck bei 214–216°.

$C_9H_{13}N$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.60.

Es lag also Aethyl-*o*-Toluidin vor, für welches Reinhardt und Staedel²⁾ den Siedepunkt 213–214° angaben.

Aethyltetrahydrochinolin aus Acetyltetrahydrochinolin.

10 g Acetyltetrahydrochinolin in 60 g concentrirter Schwefelsäure und 40 g Wasser. Im Anodenraum 20-procentige Schwefelsäure. Die Reduktionsflüssigkeit wurde mit Baryumcarbonat von dem grössten Theil der freien Schwefelsäure befreit, filtrirt und nach dem Uebersättigen mit Natriumcarbonat mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und Abdestilliren des Aethers 7 g eines gelblichen Oeles, welches zum weitesten Theil zwischen 254° und 260° überging. Die Fraction 256–258° (unter 765 mm Druck) wurde analysirt.

$C_{11}H_{15}N$. Ber. N 8.69. Gef. N 9.02.

Das Oel liefert in saurer Lösung mit Eisenchlorid die für Alkyltetrahydrochinoline charakteristische, in der Siedebitze beständige Rothgelbfärbung. Es lag also zweifellos Aethyltetrahydrochinolin³⁾ vor. Die Ausbeute betrug 76 pCt. der theoretisch möglichen Menge,

¹⁾ Diese Berichte 31, 2523.

²⁾ Diese Berichte 16, 31.

³⁾ Vgl. Wischnegradsky, diese Berichte 13, 2400 und Claus und Stegelitz, daselbst 17, 1328.

d. h. die Reaction verläuft hier recht glatt, ähnlich wie beim Acetyl-*o*-Toluidin und im Gegensatz zum Acetanilid und Aethylacetanilid. Es scheint also das Vorhandensein einer Seitenkette in der *o*-Stellung zur Acylamidogruppe des Benzolkernes für den Verlauf der Reduction günstig zu sein. Die Untersuchung, ob vielleicht die Reduction noch leichter vor sich gehe, wenn beide *o*-Stellungen besetzt sind, wollten wir am Acetylmessidin ausführen. Sie scheiterte aber an der Schwerlöslichkeit dieser Substanz in Schwefelsäure.

Benzylpiperidin aus Benzoylpiperidin.

3 g Benzoylpiperidin wurden mit 30 g 70-procentiger Schwefelsäure übergossen, wobei zunächst ein Theil ungelöst bleibt. Aber schon nach halbstündiger Elektrolyse mit 2 Ampère bei 40° trat völlige Lösung ein. Dauer 10 Stunden. Die fast farblose Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge nahezu neutralisirt und mit Aether extrahirt, der aber nur 0.2 g unverändertes Benzoylpiperidin aufnahm. Die saure Lösung wurde mit Alkali übersättigt und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren desselben blieb ein Oel, welches nach dem Trocknen mit Kali zwischen 243° und 247° destillirte. Seine Menge betrug 2 g, was 77 pCt. der theoretisch berechneten Menge entspricht. Die etwa 1 g betragende Fraction 245° — 247° wurde analysirt und erwies sich als Benzylpiperidin¹⁾.

$C_{12}H_{17}N$. Ber. N 8.00. Gef. N 8.11.

Phenylpyrrolidon aus Succinanil.

10 g Succinanil in 90 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit 10 g Wasser versetzt. Im Anodenraum 40-procentige Schwefelsäure. 5 Ampère. 50° (ohne Kühlung). 9 Stunden. Die Flüssigkeit wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und stehen gelassen. Dabei scheiden sich direct 3 g farbloses Phenylpyrrolidon²⁾ vom Schmp. 64—68° ab. Das Filtrat wurde mehrmals mit Aether ausgezogen, der beim Abdestilliren noch weitere 3.2 g des gleichen Productes hinterliess. Das Ganze wurde im Vacuum über Schwefelsäure scharf getrocknet und aus der 25-fachen Menge Petroläther umkrySTALLISIRT.

$C_{10}H_{11}NO$. Ber. C 74.53, H 6.83, N 8.69.
Gef. » 74.90, 74.89, » 6.98, 7.09, » 8.71.

Die zur zweiten Verbrennung verwendete Substanz war im Vacuum destillirt.

¹⁾ Schotten (diese Berichte 15, 423) fand den Siedepunkt 245°.

²⁾ Anschütz und Beavis (Ann. d. Chem. 295, 39) fanden 68—69°.

Desoxycaffeïn. $C_8H_{12}N_4O \cdot H_2O$.

1 Theil Caffeïn wird in 2.5 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 2.5 Theilen Wasser gelöst und in einer Thonzelle als Kathodenraum unter Anwendung von Bleielektroden mit einer ungefähren Stromdichte an der Kathode von 15 Ampère pro qdm elektrolysiert. Der Anodenraum wird mit 50-procentiger Schwefelsäure beschickt, die Temperatur durch Wasserkühlung auf $20-30^{\circ}$ gehalten. Bei Anwendung einer Kathode von 1.6 qdm Oberfläche pro 100 g Substanz ist die Reduction nach 4 Stunden in der Hauptsache beendet, sodass es nicht zweckmässig ist, sie weiterzuführen. Die Reductionsflüssigkeit wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit gelöschtem Kalk alkalisch gemacht und vom Gyps abgesaugt. Das Filtrat wird, eventuell nach vorausgegangener Concentration im Vacuum, mit Chloroform ausgeschüttelt, beim Verdampfen des letzteren bleibt das Desoxycaffeïn als schwach gelb gefärbte Krystallmasse zurück.

Zur Reinigung wird 1 Theil der (am besten im Vacuum) bei $60-100^{\circ}$ scharf getrockneten Masse in 2 Theilen 10-procentiger Salzsäure gelöst und die Lösung einige Male mit geringen Mengen Chloroform ausgeschüttelt, wobei etwas unverändertes Caffeïn, sowie färbende Beimengungen in Lösung gehen. Dann wird alkalisch gemacht und wieder mit Chloroform extrahiert. Diese Chloroformlösung hinterlässt beim Abdunsten das Desoxycaffeïn in sehr reinem Zustande und einer Ausbeute von etwa 70 pCt. des angewandten Caffeïns.

Zur Analyse wurde das Product mehrmals aus warmem Essigester umkrystallisirt. Es zeigte dann nach kurzem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure die Zusammensetzung $C_8H_{14}N_4O_2$.

$C_8H_{14}N_4O_2$. Ber. C 48.48, H 7.07.

Gef. » 48.52, » 7.23.

Bei längerem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure, rascher bei 100° , verliert die Substanz ein Molekül Wasser.

$C_8H_{12}N_4O \cdot H_2O$. Ber. Verlust 9.09. Gef. Verlust 9.29.

Die wasserfreie Substanz zeigt die Zusammensetzung $C_8H_{12}N_4O$.

Ber. C 53.33, H 6.66, N 31.28.

Gef. » 53.08, 52.95, » 6.96, 6.82, » 31.30.

Das wasserhaltige Desoxycaffeïn schmilzt im Capillarrohr rasch erhitzt gegen 118° . Die wasserfreie Substanz schmilzt bei $147-148^{\circ}$ (uncorr.) und lässt sich im Vacuum unzersetzt destilliren. Bei 15—16 mm Druck geht sie zwischen 245° und 248° als farblose,

bei Zutritt von Luft sich sofort braun färbende Flüssigkeit über, welche beim Erkalten rasch erstarrt. Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton nehmen das Desoxycaffeïn schon in der Kälte sehr leicht auf. Die wässrige Lösung reagirt neutral, sie entfärbt Bromwasser momentan und reducirt zum Unterschied von Caffeïn Kaliumpermanganatlösung sofort. Von siedendem Essigester sind zur Lösung der wasserhaltigen Substanz etwas mehr, zur Lösung der wasserfreien etwas weniger als 10 Theile nöthig. Erstere krystallisirt beim Erkalten in langen Nadeln, letztere in körnigen Krystallen. Concentrirte Schwefelsäure oxydirt das Desoxycaffeïn unter heftiger Reaction. Wird dasselbe mit verdünnter Salzsäure und Kaliumchlorat gekocht, die Oxydationsflüssigkeit abgedampft und der Rückstand mit Ammoniak versetzt, so entsteht eine violette Färbung. Beim Kochen mit ammoniakalische Kupferlösung scheidet die wässrige Lösung langsam einen braunen Spiegel ab, dagegen wird sie von Fehling'scher Lösung nicht oxydirt. Quecksilberkaliumjodid, Cadmiumkaliumjodid und Phosphorwolframsäure erzeugen in einer zehnpcentigen Lösung der Base keinen Niederschlag. Wismuthkaliumjodid fällt auch aus sehr verdünnter Lösung nach einiger Zeit, aus etwas concentrirter sofort ein schweres zinnoberrothes Pulver aus, welches unter dem Mikroskop keine deutlich krystallinische Structur zeigt. Ueberschüssige Phosphor-Molybdänsäure erzeugt auch noch in sehr verdünnten Lösungen einen weissen, erdigen, beim Stehen stahlblau werdenden Niederschlag. Nessler's Reagens im Ueberschuss fällt langsam ein wenig gefärbtes Oel, das bei längerem Stehen krystallisirt. Jodjodkalium und Jodjodwasserstoff erzeugen, im Ueberschuss angewendet, schwarzbraune Niederschläge. Quecksilberchlorid liefert auch in der sehr verdünnten Lösung des Desoxycaffeïns einen krystallinischen Niederschlag von Desoxycaffeïndimercurichlorid, ebenso überschüssige Pikrinsäure einen gelben Niederschlag des Pikrats.

Desoxycaffeïn-Dimercurichlorid, $C_8H_{12}N_4O \cdot 2HgCl_2$. Ein Körper dieser Zusammensetzung bildet sich in einer wässrigen Lösung des Desoxycaffeïns auf Zusatz von Quecksilberchlorid sofort als krystallinischer, aus grossentheils büschelförmig vereinigten Nadelchen bestehender Niederschlag, selbst wenn Base im Ueberschuss vorhanden ist. Der gleiche Körper entsteht langsam in einer Lösung des Hydrochlorats auf Zusatz überschüssigen Quecksilberchlorids. Es wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

$C_8H_{12}N_4OHg_2Cl_4$. Ber. N 7.77. Gef. N 7.61, 7.74.

Die Quecksilberverbindung ist in heissem Wasser und Aethylalkohol schwer, in warmem Methylalkohol leichter löslich. Aus der warmen, wässrigen Lösung krystallisirt sie beim Erkalten unverändert

aus. Wird die Lösung jedoch längere Zeit erhitzt, so scheidet sich allmählich ein amorpher Niederschlag ab.

Desoxycaffeïn-Hydrochlorat, $C_8H_{12}N_4O \cdot HCl$. Das Salz wird am besten aus der Chloroformlösung der Base durch gasförmige Salzsäure gefällt, aus heissem Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

$C_8H_{13}N_4OCl$. Ber. Cl 16.85. Gef. Cl 16.61.

Das Hydrochlorat ist in kaltem Wasser ungemein leicht löslich und löst sich auch leicht in heissem Alkohol, nicht aber in Aether und Chloroform. Die wässrige Lösung des Salzes reagirt stark sauer, giebt aber an Chloroform nur ganz wenig Base ab. Sie liefert mit wenig Quecksilberchloridlösung nur eine beim Umschütteln verschwindende Trübung. Erst wenn 1 Molekül Quecksilberchlorid eingetragen ist, hat weiterer Zusatz die Abscheidung der oben beschriebenen Quecksilberverbindung zur Folge. Beim Erwärmen der Lösung des Hydrochlorats mit Kupferacetat tritt rasch eine Trübung ein, und es scheiden sich farblose Nadelchen neben einem grünlich-weissen, amorphen Niederschlag ab.

Desoxycaffeïn-Chloroplatinat fällt als goldgelber, in kaltem Wasser schwer löslicher, aus Nadelchen bestehender Niederschlag, der in heissem Alkohol fast unlöslich ist und beim Kochen mit Wasser sich ziemlich leicht auflöst, dabei jedoch Zersetzung erleidet, sodass er beim Erkalten nicht mehr krystallisirt.

Desoxycaffeïnpikrat. Das Salz fällt als schwefelgelber, aus eigenthümlich dendritisch angeordneten Nadelchen bestehender Niederschlag, der sich in etwa 65 Theilen kochenden Wassers auflöst und beim Erkalten in wohlausgebildeten, mikroskopischen Kryställchen (anscheinend Rhomboëdern) krystallisirt. Sie wurden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{14}H_{15}N_7O_6$. Ber. N 23.96. Gef. N 24.01.

Das Pikrat schmilzt bei $194-195^{\circ}$ (uncorr.) unter Gasentwicklung. In Alkohol ist es fast unlöslich.
