

k) **Ferrocyanwasserstoffsäures Phenylhydrazin.**

Phenylhydrazin wurde tropfenweise zu 20 ccm concentrirter, wässriger Lösung von Liebig'scher Ferrocyanwasserstoffsäure gesetzt und gut durchgerührt, wobei schon der erste Tropfen eine weisse, flockige, aus sehr kleinen Blättchen bestehende Abscheidung bewirkte.

4 g Phenylhydrazin waren zur völligen Ausfällung erforderlich. Der breiartige Niederschlag wurde abgesaugt, wiederholt mit Aether ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Hierbei schien der Körper ziemlich beständig geblieben zu sein, an der Luft veränderte er sich dagegen bald unter Röthlichfärbung.

$4(C_6H_5NH.NH_2).H_4FeCy_6$ . Ber. Fe 8.63. Gef. Fe 8.81, 8.74.

**68. Emil Fischer und Friedrich Ach:**  
**Verwandlung des Caffeïns in Paraxanthin, Theophyllin und Xanthin<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 24. Januar 1906.)

Sowohl das Xanthin wie seine Methyl-derivate, Heteroxanthin, Paraxanthin, Theophyllin und Theobromin, gehen bekanntlich bei weiterer Methylierung in Caffeïn über. Umgekehrt war darum die Möglichkeit gegeben, durch die Abspaltung von Methyl aus dem Caffeïn alle diese Producte zurück zu gewinnen. In der That gelang es einem von uns<sup>2)</sup> schon vor 10 Jahren, zwei Methyle aus dem Caffeïn durch Phosphor-pentachlorid bei 178—180° abzuspalten und das 7-Methyltrichlorpurin

<sup>1)</sup> Nach Verabredung mit mir ist der erste Theil der folgenden Versuche unter Leitung des leider so früh verstorbenen Dr. Friedrich Ach im wissenschaftlichen Laboratorium der Firma C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim ausgeführt und, so weit diese ein technisches Interesse besitzen, in den D. R.-P. 105 050 [1897], 151 190, 145 880 und 153 122 [1902] kurz beschrieben worden. An ihrer Ausführung waren dort meine ehemaligen Schüler und Assistenten, die HHrn. Dr. V. Fritz, H. Hunsalz und L. Beensch betheilig. Der Erste hat das 3<sup>1</sup>.8-Dichlorcaffein aufgefunden und seine Verwandlungen studirt; der Letzte fand das isomere 7<sup>1</sup>.8-Dichlorcaffein. Für die Mittheilung der Daten nach den Journalen bin ich Hrn. Dr. Lorenz Ach zu Dank verpflichtet. Die Resultate sind dann von mir unter Mitwirkung von Hrn. Dr. Karl Kautzsch im Berliner Institut nachgeprüft und durch die Gewinnung des Tetrachlorcaffeïns, sowie seine Verwandlung in Xanthin wesentlich ergänzt worden. E. Fischer.

<sup>2)</sup> E. Fischer, diese Berichte 28, 2489 [1895].





Uebereinstimmend damit ist die Verwandlung des Tetrachlorkörpers in ein Tetramethoxycafein durch Erwärmen mit einer Lösung von Natriummethylat.

Durch successive Abspaltung von Methyl mit Hilfe der Chlorverbindungen ist es also jetzt möglich, aus dem Cafein zwei Dimethylxanthine (Paraxanthin und Theophyllin), ein Monomethylxanthin (Heteroxanthin) und endlich das Xanthin selbst zu gewinnen.

3<sup>1</sup>.8-Dichlor-cafein (3-Chloromethyl-8-chlor-paraxanthin).

Für seine Bereitung geht man am besten vom 8-Chlorcafein aus und behandelt es bei höherer Temperatur entweder mit Phosphor-pentachlorid oder mit freiem Chlor. Im ersten Falle werden 23 Theile getrocknetes Chlorcafein mit 30 Theilen (1½ Mol.) Phosphor-pentachlorid und 100 Vol.-Theilen Phosphoroxychlorid während 10—11 Stunden im Einschlussrohr oder im Autoclaven auf 158—162° erhitzt; nach dem Erkalten ist kein Druck im Gefäß, und in der rothbraunen Lösung sind 10—15 pCt. von unverändertem Chlorcafein als farblose Krystallnadeln suspendirt. Man filtrirt und verdampft die Lösung unter stark vermindertem Druck möglichst weit und löst das zurückbleibende, rothbraune, zähe Harz in Chloroform. Zur Zerstörung der noch vorhandenen Phosphorchloride wird diese Lösung zuerst mit Wasser geschüttelt, dann wieder getrocknet und verdampft. Löst man den hierbei erhaltenen Syrup in trockenem Aether und lässt verdunsten, so scheidet sich das Dichlorcafein in warzenförmigen Krystall-Aggregaten ab, die durch Waschen mit Benzol von dem anhaftenden Syrup befreit werden und dann farblos sind. Die Ausbeute an Krystallen beträgt etwa 30 pCt. des angewandten Chlorcafeins. Löst man sie nochmals in wenig warmem Benzol, fügt das fünffache Volumen Aether hinzu und überlässt dann die Flüssigkeit der Krystallisation, so erhält man hübsche, meist warzenartig verwachsene Nadeln vom constanten Schmp. 144—145° (corr. 145—146°). Die Ausbeute an diesem reinen Präparat ist ungefähr die Hälfte des Rohproductes.

0.2133 g Sbst.: 0.2883 g CO<sub>2</sub>, 0.0583 g H<sub>2</sub>O. — 0.1842 g Sbst.: 32.6 ccm N (10°, 768 mm). — 0.1564 g Sbst.: 0.1738 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 36.50, H 3.04, N 21.29, Cl 27.00.

Gef. » 36.86, » 3.03, » 21.41, » 27.49.

Die Substanz ist leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester, auch in warmem Aether und Alkohol, dagegen sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Sie giebt mit Chlorwasser die Murexidreaction.

Aus der ätherischen Mutterlauge des rohen Dichlorcafeins scheidet sich beim längeren Stehen ein chlorreicheres Product ab, das

durch Umlösen aus Benzol in farblosen Krystallen erhalten wird. Die Analyse (gef. 34.56 pCt. Cl) deutet auf die Zusammensetzung eines Trichlor-caffeins hin (ber. 35.80 pCt. Cl), zeigt aber auch, dass das Product nicht rein war. Seine geringe Ausbeute hat eine ausführliche Untersuchung bisher verhindert.

An Stelle des Phosphoroxychlorids lassen sich bei obigem Verfahren auch andere Lösungsmittel, z. B. Tetrachlorkohlenstoff verwenden, aber sie bieten keine besonderen Vortheile. Will man endlich die Chlorirung durch freies Chlor herbeiführen, so wird in geschmolzenes Chlorcaffein ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet und gleichzeitig die Masse tüchtig gerührt. Anfangs erhält man die Temperatur auf etwa 200°, später, wenn die Schmelze dünnflüssiger geworden ist, kann man auf 170° heruntergehen. Theoretisch ist ein Molekül erforderlich; es empfiehlt sich aber, einen Ueberschuss, etwa 1.2—1.5 Mol., anzuwenden. Als auf 250 g Chlorcaffein im Laufe von 7½ Stunden 88 g Chlor verbraucht wurden, war das Product in der Kälte eine harte, spröde Masse und in gepulvertem Zustand hellgelb gefärbt. Die Ausbeute betrug 282 g statt der berechneten 288 g. Man kann aus dieser Masse mit einiger Mühe nach der oben gegebenen Vorschrift Dichlorcaffein gewinnen, aber die Ausbeute ist schlechter und die Operation mühsamer als bei der Darstellung mit Phosphor-pentachlorid. Dagegen lässt sich aus diesem Producte durch Kochen mit Wasser ohne grosse Mühe Chlorparaxanthin bereiten, aber die Ausbeute an reinem Präparat betrug auch nicht mehr als 18 pCt. des angewandten Chlorcaffeins.

#### Verwandlung des 3<sup>1</sup>.8-Dichlor-caffeins in Chlor-paraxanthin.

Das Dichlorcaffein löst sich beim Erwärmen mit der 10-fachen Menge Wasser ziemlich leicht auf. Nach kurzem Kochen beginnt die Entwickelung von Formaldehyd, und lässt man nach einiger Zeit erkalten, so krystallisirt das Chlorparaxanthin in feinen Nadelchen aus. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Präparat zeigt dieselben Eigenschaften, wie sie früher für Chlorparaxanthin angegeben wurden<sup>1)</sup>. Für die Darstellung des Chlorparaxanthins auf diesem Wege ist es überflüssig, das Dichlorcaffein zu reinigen. Man kann dafür ebenso gut das rohe amorphe Product benutzen, das beim Verdampfen der Lösung in Phosphoroxychlorid zurückbleibt. Es wird mit etwa der 30-fachen Menge Wasser zum Sieden erhitzt, und gleichzeitig ein Dampfstrom etwa 4 Stunden durch die Flüssigkeit geleitet, bis die

<sup>1)</sup> F. Eischer und H. Clemm, diese Berichte 31, 2622 [1898].

Entwicklung von Formaldehyd beendet ist. Man filtrirt dann vom ungelösten Harz, behandelt die gefärbte Lösung mit Thierkohle und verdampft das Filtrat etwa auf die Hälfte. Beim längeren Stehen in der Kälte krystallisirt das Chlorparaxanthin in feinen, zu Warzen verwachsenen Nadelchen. Die Mutterlauge giebt nach dem Einengen auf ein Drittel ihres Volumens bei längerem Stehen noch eine zweite Krystallisation, und in den letzten Mutterlaugen bleiben dann ziemlich leicht lösliche, chlorreichere Producte zurück. Das rohe Chlorparaxanthin enthält eine ziemlich grosse Menge von fremden Körpern; zur Reinigung wird es deshalb in das schön krystallisirende und in kaltem Wasser schwer lösliche Natriumsalz verwandelt und aus diesem regenerirt. Die Ausbeute an reinem Präparat betrug 21—22 pCt. vom angewandten Chlorcaffein, was etwa 25 pCt. der Theorie entspricht. Für die Analyse wurde das Präparat aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

0.2835 g Sbst.: 0.1891 g AgCl.

$C_7H_7N_4O_2Cl$ . Ber. Cl 16.55. Gef. Cl 16.50.

### 3<sup>1</sup>-Methoxy-8-chlor-caffein.

Es entsteht, wie zuvor erwähnt, aus dem 3<sup>1</sup>.8-Dichlorcaffein durch Kochen mit Methylalkohol und scheidet sich aus der Lösung, wenn sie nicht zu verdünnt ist, in der Kälte in feinen Nadeln oder derben Drusen ab. Bequemer gewinnt man es aus dem rohen Dichlorcaffein, wie folgender Versuch zeigt.

13 g Chlorcaffein, 20 g Phosphorpentachlorid ( $1\frac{3}{4}$  Mol.) und 56 ccm Phosphoroxychlorid wurden 10 Stunden auf 160—162° im Einschmelzrohr im Volhard'schen Petroleumofen erhitzt. Nach dem Erkalten waren 2 g unverändertes Chlorcaffein ausgeschieden. Die filtrierte Lösung wurde unter stark vermindertem Druck möglichst weit eingedampft, um das Phosphoroxychlorid zu entfernen, und der Rückstand mit 50 ccm Methylalkohol 30 Minuten gekocht. Als die Flüssigkeit, auf die Hälfte eingengt, 12 Stunden im Eisschrank gestanden hatte, war eine dicke, bräunliche Krystallmasse abgeschieden, die abgesaugt und aus heissem Methylalkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute betrug bei obiger Menge Chlorcaffein 2.3 g, mithin 20 pCt. des angegriffenen Materials. Die Verbindung krystallisirt aus Methylalkohol in feinen glänzenden Nadeln, die bei 125° anfangen zu sintern und bei 129—130° (corr. 130—131°) schmelzen.

0.2049 g Sbst.: 0.1145 g AgCl. — 0.1877 g Sbst.: 0.2865 g CO<sub>2</sub>. 0.0738 g H<sub>2</sub>O. — 0.1602 g Sbst.: 29.0 ccm N (12°, 761 mm.)

$C_9H_{11}N_4O_3Cl$ . Ber. C 41.78, H 4.26, N 21.66, Cl 13.73.

Gef. » 41.63, » 4.37, » 21.51, » 13.82.



Nadelchen, die bei 149—151° (corr. 150.5—152.5°) schmelzen. Sie ist sehr leicht löslich in Eisessig, etwas schwerer in heissem Alkohol (etwa 8-fache Menge) und in etwa 70 Theilen kochenden Wassers, leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Petroläther. Von dem 3<sup>1</sup>.8-Dichlorcaffein unterscheidet sie sich scharf durch Beständigkeit gegen heissen Methylalkohol, wovon sie auch bei mehrstündigem Erhitzen nicht zerstört wird. In Folge dessen lässt sie sich aus Gemischen mit dem Isomeren durch Kochen mit Methylalkohol leicht rein gewinnen, da letzteres dadurch in die Methoxyverbindung verwandelt wird. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Methylalkohol auf 100° wird aber auch das 7<sup>1</sup>.8-Dichlorcaffein wenigstens theilweise verändert; nur entsteht dabei keine Methoxyverbindung, sondern in ziemlich reichlicher Menge Chlortheophyllin. Viel leichter erfolgt dieselbe Zersetzung durch Kochen mit Wasser, wobei dann die eine Chlormethylgruppe wiederum als Salzsäure und Formaldehyd abgespalten wird.

#### Verwandlung des 7<sup>1</sup>.8-Dichlorcaffeins in Theophyllin.

Die Reaction geht etwas langsamer von statten, als bei dem 3<sup>1</sup>.8-Derivat. Zu ihrer praktischen Ausführung wird das 7<sup>1</sup>.8-Dichlorcaffein mit der zehnfachen Menge Wasser gekocht; es geht dabei allmählich in Lösung, während gleichzeitig Formaldehyd entweicht. Verjagt man diesen durch längeres Kochen, am besten unter Durchleiten von Dampf, und engt später die Lösung ein, so krystallisirt beim Abkühlen mit fast quantitativer Ausbeute das 8-Chlor-theophyllin, das in allen Eigenschaften mit dem früher beschriebenen Product<sup>1)</sup> übereinstimmt. Zur sicheren Identificirung wurde es mit Jodwasserstoff zu Theopyllin reducirt.

Für die Gewinnung des Chlortheopyllins kann man an Stelle des reinen 7<sup>1</sup>.8-Dichlorcaffeins auch das Rohproduct verwenden, das beim Abdampfen der Phosphoroxchloridlösung zurückbleibt. Es wird ebenfalls mit der 10-fachen Menge Wasser unter Durchleiten eines kräftigen Dampfstromes etwa 4 Stunden bei Verarbeitung von 30 g Chlorcaffein gekocht, bis der Formaldehyd ganz verschwunden ist. Beim Erkalten scheidet sich das Chlortheopyllin ab. Das Product ist so gut wie rein, falls die Chlorirung des Chlorcaffeins sorgfältig ausgeführt wurde, und die Ausbeute beträgt etwa 80 pCt. der Theorie. Das reine Product muss sich klar in Ammoniak lösen. Entbält es Chlorcaffein beigemischt, so bleibt dieses zurück. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Eindampfen noch eine zweite Krystallisation, die aber weniger rein ist.

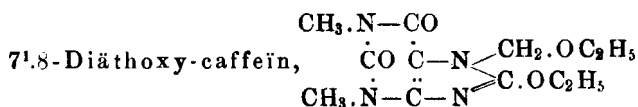
1) E. Fischer und L. Ach, diese Berichte 28, 3139 [1895].



Ungefähr ebenso gut war das Resultat, als bei der Chlorirung des Chlor-caffeïns Nitrobenzol als Lösungsmittel diente.

75 g trocknes Chlorcaffein wurden in 375 ccm frisch destillirtem Nitrobenzol suspendirt, dann eine Spur Jod zugegeben und unter Röhren bei 90—95° ein lebhafter Chlorstrom 5 Stunden durch die Flüssigkeit geleitet. Hierbei entstand eine klare Lösung, die beim Verdampfen unter stark vermindertem Druck einen festen Rückstand hinterliess, der erst in Chloroform gelöst und mit einer verdünnten, wässrigen Lösung von schwefliger Säure durchgeschüttelt wurde. In die abgehobene Chloroformlösung liess man dann direct einen starken Strom von Wasserdampf eintreten. Nach dem Abdstilliren des Chloroforms begann bald in der wässrigen Lösung die Entwicklung von Formaldehyd. Als dieser nach mehreren Stunden fast verschwunden war, wurde die Operation unterbrochen und nach dem völligen Erkalten der ziemlich concentrirten Lösung das ausgeschiedene Krystallpulver filtrirt. Seine Menge betrug 60 g, und es bestand aus fast reinem Chlortheophyllin, sodass hier die Ausbeute nahezu 90 pCt. der Theorie ist.

Zur Darstellung des 7<sup>1</sup>.8-Dichlorcaffeïns sind die Lösungsmittel zwar vortheilhaft, aber nicht unbedingt nothwendig. Man erhält dasselbe Product beim Ueberleiten von Chlor über trocknes und in dünner Schicht ausgebreitetes Chlorcaffein. Bei 60° ist die Wirkung des Gases noch kaum bemerkbar. Zwischen 100° und 145° entstehen reichliche Mengen der 7<sup>1</sup>.8-Dichlorverbindung. Bei 150—160° wird nebenher schon ziemlich viel der isomeren 3<sup>1</sup>.8-Verbindung gebildet, und über 170° scheint diese vorzugsweise neben chlorreicheren Producten zu entstehen. Im allgemeinen verläuft die Chlorirung unter diesen Bedingungen aber nicht so glatt, wie bei Anwendung von Lösungsmitteln, und wir verzichten deshalb auf eine ausführliche Schilderung der Versuche.



Zu einer Lösung von 25 g 7<sup>1</sup>.8-Dichlorcaffein in 280 ccm heissem, absolutem Alkohol wird portionenweise eine Natriumäthylatlösung von 6.5 g Natrium (3 Atomgew.) in etwa 150 ccm Alkohol zugefügt. Hierbei findet Aufkochen und Abscheidung von Kochsalz statt. Zur Vollendung der Reaction wird eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und heiss vom Kochsalz abfiltrirt. Aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten das Diäthoxycaffein in verfilzten, farblosen Nadeln. Es wird abgesaugt und zur Trennung von beigemengtem Chlornatrium mit Wasser gewaschen. Man erhält 22—23 g Diäthoxycaffein, das bei 123—125° schmilzt. Das Filtrat wird nach dem Neutralisiren mit verdünnter Salzsäure unter stark vermindertem Druck eingedampft

und der Rückstand aus ca. 150 ccm Wasser umkrystallisirt. Man gewinnt so noch 1 g des Diäthoxykörpers. Die Gesamtausbeute beträgt mithin 90 pCt. der Theorie.

Die aus Alkohol umgelöste Substanz verlor, nachdem sie im Exsiccator getrocknet war, bei 80° nicht an Gewicht.

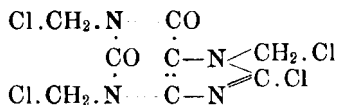
0.1869 g Subst.: 0.3497 g CO<sub>2</sub>, 0.1106 g H<sub>2</sub>O. — 0.1617 g Subst.: 27.3 ccm N (12°, 757 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 51.06, H 6.38, N 19.86.  
Gef. » 51.03, » 6.58, » 19.96.

Durch Umkrystallisiren wird der oben angegebene Schmelzpunkt kaum verändert; das noch aus Aether und dann aus Wasser umkrystallisirte Product schmolz bei 124—125° (corr. 125—126°), nachdem von 122—123° Sinterung eingetreten war.

1 g löst sich ungefähr in 70 ccm warmem Aether, in 10 ccm heissem, absolutem Alkohol, in 90 ccm kochendem Wasser und in 1250 ccm Wasser von 23°. Sehr leicht wird die Substanz von kaltem Benzol und von Eisessig aufgenommen. In heisser, verdünnter Natronlauge ist sie nur schwer löslich, ziemlich leicht dagegen in heisser, verdünnter Salzsäure.

Tetrachlor-caffein, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.



20 g 7<sup>1</sup>.8-Dichlorcaffein werden im Rohr mit 110 ccm Phosphoroxchlorid, in welchem 13.4 g Chlor (5 Atomgew.) gelöst sind, 11—12 Stunden im Volhard'schen Petroleumofen auf 160—162° erhitzt. Nach dem Erkalten ist nur geringer Druck im Gefäss. Die Lösung wird unter 15—20 mm Druck bei etwa 45° eingedampft und die gelbbraune, zähe Masse in heissem Benzol gelöst. Aus der etwas eingeengten Lösung scheiden sich schwach gelbe Krystalle ab, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt etwa 24 g. Dieses Product ist ziemlich unrein, wie der niedrige und unscharfe Schmelzpunkt zeigt. Es wird ungefähr in der 10-fachen Menge warmem Aether gelöst, mit Thierkohle behandelt und das Filtrat nach dem Einengen in Eis gekühlt. Dabei scheidet sich ziemlich reines Tetrachlorcaffein in farblosen Kryställchen ab, die von ungefähr 124—127° schmelzen. Die Ausbeute an diesem Präparat beträgt 14—15 g oder ungefähr 60 pCt. der Theorie. Durch nochmaliges Umlösen aus warmem Aether wird es rein erhalten und schmilzt dann bei 128—129.5° (corr. 129—130.5°)

zu einer farblosen Flüssigkeit. Für die Analyse wurde im Vacuum-Exsiccator getrocknet.

0.2035 g Sbst.: 0.2173 g CO<sub>2</sub>, 0.0381 g H<sub>2</sub>O. — 0.1667 g Sbst.: 24.7 ccm N (18.5°, 752 mm). — 0.1884 g Sbst.: 0.3237 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 28.92, H 1.81, N 16.87, Cl 42.77.  
Gef. » 29.12, » 2.08, » 16.94, » 42.51.

Das Tetrachlorcaffein löst sich sehr leicht in Aceton und Eisessig, leicht in Benzol und ziemlich leicht in Alkohol. Es wird von etwa 40 Gewichtstheilen warmem Aether aufgenommen; nach dem Einengen krystallisirt es als feines, weisses Pulver, das unter dem Mikroskop meist tafelförmig ausgebildete Krystalle zeigt. 1 g löst sich in ca. 10 ccm heissem Methylalkohol. Von heissem Wasser verlangt es mehr als die 100-fache Menge, wird aber dadurch bald unter Bildung von Formaldehyd angegriffen. In verdünntem Alkali ist es nicht löslich.

Wir haben versucht, die Darstellung des Tetrachlorcaffeins dadurch zu vereinfachen, dass wir das Chlorcaffein direct mit einem Ueberschuss von Chlor in Phosphoroxychlorid zuerst auf 100° und dann auf 160° erhitzten; das Resultat war aber wenig befriedigend, da die Reinigung des Productes erhebliche Schwierigkeiten machte und dadurch die Ausbeute zu gering wurde.

#### Tetramethoxy-caffein, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.

Zu einer Lösung von 7.8 g Tetrachlorcaffein in 80 ccm heissem, trockenem Methylalkohol wird eine Lösung von 2.7 g Natrium (5 Atomgew.) in 80 ccm Methylalkohol gegeben. Bereits beim Mischen scheidet sich Kochsalz ab. Man kocht  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade, filtrirt heiss vom Chlornatrium, neutralisirt mit Essigsäure und verdampft die Lösung unter stark vermindertem Druck zur Trockne. Der fast weisse, krystallinische Rückstand wird aus ca. 30 ccm Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt etwa 5 g, und das Product hat den Schmp. 114—116°. Beim nochmaligen Umlösen aus Wasser steigt derselbe auf 118—120° und bleibt dann auch beim weiteren Umkrystallisiren unverändert. Trotzdem ist das nur aus Wasser krystallisirte Präparat nicht ganz rein, denn die Analyse gab etwa 0.7 pCt. zuviel Kohlenstoff. Es wurde deshalb noch zwei Mal aus Methylalkohol und Aether und zuletzt nochmals aus Aether umkrystallisirt und gab dann nach dem Trocknen bei 80° folgende Zahlen:

0.2000 g Sbst.: 0.3369 g CO<sub>2</sub>, 0.1063 g H<sub>2</sub>O. — 0.1421 g Sbst.: 22.5 ccm N (18°, 745 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 45.86, H 5.73, N 17.83.  
Gef. » 45.94, » 5.91, » 17.96.

Das wiederholte Umkrystallisiren aus Methylalkohol und Aether hatte keinen nennenswerthen Verlust zur Folge, und der Schmelzpunkt blieb bei 118—120° (corr. 119—121°) constant.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Eisessig, etwas schwerer in heissem Alkohol, Methylalkohol (1 g in ca. 5 ccm), Chloroform und in Benzol. Ziemlich schwer löst sie sich in Aether und noch schwerer in kaltem Wasser; von kochendem Wasser verlangt sie etwa 13 Theile.

#### Verwandlung des Tetrachlor-caffeins in Chlor-xanthin.

Da das Tetrachlorcaffein in heissem Wasser recht schwer löslich ist, so diente für die Abspaltung der Chloromethylgruppe eine Lösung in verdünnter Essigsäure.

8 g der Chlorverbindung wurden mit 80 ccm einer Mischung aus 2 Vol. Eisessig und 1 Vol. Wasser 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht und die weingelbe Flüssigkeit auf dem Wasserbade stark eingeeengt, bis reichliche Krystallisation erfolgte. Da noch nicht aller Formaldehyd ausgetrieben war, so wurde das Gemisch von Niederschlag und Flüssigkeit nach Zusatz von ziemlich viel Eisessig unter Durchleiten eines starken Stromes von Wasserdampf nochmals eine Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wurde der schwach gelbe, krystallinische Niederschlag abgesaugt. Seine Menge betrug nach dem Trocknen 3.3 g, während nach der Theorie 4.5 g Chlorxanthin zu erwarten waren. Die Ausbeute an Rohproduct entspricht also 75 pCt. Dieses ist aber keineswegs rein; es wurde deshalb in das gut krystallisirende Ammoniumsalz verwandelt, dieses in wässriger Lösung mit Thierkohle entfärbt, dann zwei Mal aus warmer, sehr verdünnter Ammoniak-Lösung umkrystallisirt und schliesslich in wässriger Lösung durch Essigsäure zersetzt. Die Reinigung über das Ammoniumsalz muss eventuell noch einmal wiederholt werden. Für die Analyse war das Chlorxanthin bei 140° getrocknet.

0.1793 g Sbst.: 0.1354 g AgCl. — 0.1294 g Sbst.: 33.3 ccm N (18°, 766 mm).

$C_5H_3N_4O_2Cl$ . Ber. Cl 19.03, N 30.02.  
Gef. » 18.69, » 30.03.

Die Eigenschaften des Productes entsprechen ganz der Beschreibung, welche früher von dem Chlorxanthin gegeben wurde<sup>1)</sup>.

Zur weiteren Identificirung diente die Ueberführung des Präparates in Xanthin. Zu dem Zwecke wurde es mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gewicht 1.96 unter Zusatz von Jodphos-

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 30, 2237 [1897].

phonium auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Freiwerden von Jod mehr bemerkbar war. Als die Jodwasserstoffsäure durch die Operation verdünnter geworden war, schied sich schon in der Hitze das Jodhydrat des Xanthins ab; es wurde nach dem Erkalten filtrirt und auf Thon getrocknet. Das aus dem Jodhydrat durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Xanthin zeigte alle Eigenschaften dieser Base.

0.1153 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 36.3 ccm N (18.5°, 767 mm).

$C_5H_4N_4O_2$ . Ber. N 36.84. Gef. N 36.7.

### 69. K. Fries und E. Hübner:

#### Ueber 1-Methyl-2-naphtol und chinoide Abkömmlinge desselben.

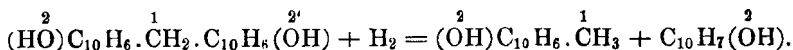
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 30. Januar 1906.)

Von den nächsten Homologen des 2-Naphtols war bisher nur das aus dem Santonin erhältliche 1.4-Dimethyl-2-naphtol<sup>1)</sup> bekannt.

Dem Einen von uns ist es nun vor einiger Zeit gelungen, das 1-Methyl-2-naphtol in einfacher Weise, durch Spaltung des Di-2-naphtolmethans mit Zinkstaub und Alkali, zu erhalten und zwar verläuft die Reaction so glatt, dass das Methylnaphtol zu den leicht-zugänglichen Körpern zählt<sup>2)</sup>.

Die Spaltung geht im Sinne folgender Gleichung vor sich:



Eine derartige Reaction war bisher nur bei Polyoxyderivaten des Diphenylmethans beobachtet worden<sup>3)</sup>. Verbindungen, wie das *p,p'*-Diphenol-methan, das *asymm.-p,p'*-Diphenol-äthan und das *Di-asymm.-m-xyleneol-methan*, werden, wie wir fanden, beim Kochen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung nicht verändert. Um so überraschender erscheint daher die leichte Spaltbarkeit des Dinaphtolmethans.

Das 1-Methyl-2-naphtol kann mit dem *o*-Kresol verglichen werden. Im Verhalten schliesst es sich dem 2-Naphtol an. Wie dieses giebt es Alkyläther von eigenartigem, wenn auch, im Vergleich zu den Naphtoläthern, schwachem Geruch. Die Hydroxylgruppe wird ähnlich leicht wie im 2-Naphtol gegen die Amidogruppe ausgetauscht,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, Ref. 116; 31, 1675.

<sup>2)</sup> D. R. P. 161450.

<sup>3)</sup> Böhm, Ann. d. Chem. 318, 253; 329, 269 und 301.