

säure befeuchteter Fichtenspan durch die Dämpfe des Pyrrolkörpers intensiv rot gefärbt.

Nach wiederholter Destillation ergab die Analyse folgende Zahlen:

0.6015 g Sbst.: 0.5142 g H₂O. — 0.5285 g Sbst.: 1.4566 g CO₂, 0.4392 g H₂O. — 0.4360 g Sbst.: 1.2003 g CO₂, 0.3708 g H₂O.

C₆H₉N. Ber. C 75.78, H 9.47,
Gef. » 75.33, 75.25, » 9.49, 9.25, 9.45.

Ich erlaube mir, bei dieser Gelegenheit mitzuteilen, daß, wenn 2.5-Dimethylfuran-3-carbonsäure, welche nach der Methode von Feist¹⁾ bereitet wurde, sich in einem Exsiccator mit Brom befand, man nach 2—3 Wochen eine krystallinische Masse erhielt, die, aus Essigsäure umkrystallisiert, bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

0.7272 g Sbst.: 1.1994 g AgBr. — 0.8048 g Sbst.: 1.3276 g AgBr.
C₇H₄O₃Br₄. Ber. Br 70.18. Gef. Br 70.54, 70.56.

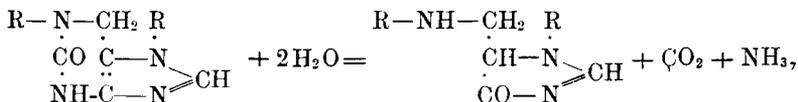
430. Julius Tafel und Rudolf Mayer: Hydrolyse von Xanthenen und Desoxyxanthenen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 29. Juni 1908; mitget. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Bei der Untersuchung der Desoxyxanthine²⁾ hat sich ein auffallender Unterschied in der Spaltbarkeit durch Mineralsäuren bemerkbar gemacht, insofern ein Teil derselben beim Erwärmen mit verdünnten Säuren sehr leicht unter Kohlensäureentwicklung zersetzt wurde, während ein anderer Teil weit größere Beständigkeit zeigte. Wir haben nun durch eine systematische Untersuchung festgestellt, daß hier tatsächlich nicht nur ein quantitativer Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern eine qualitative Verschiedenheit des Reaktionsverlaufes vorliegt.

Das Xanthin selbst und alle methylierten Xanthine, welche in Stellung 3 nicht methyliert sind, werden durch gelindes Erwärmen mit Säuren leicht gespalten und zwar nach folgendem Schema:

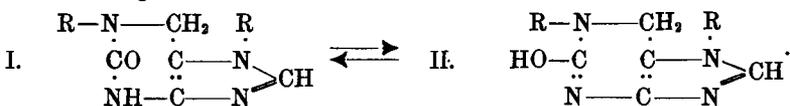


¹⁾ Diese Berichte **35**, 1551 [1902].

²⁾ Literatur siehe Tafel und Dodt, diese Berichte **40**, 3752 [1907].

also unter Entstehung von 5-Aminomethyl-4-imidazolon-derivaten¹⁾; und zwar verläuft die Spaltung unter gleichen Bedingungen bei den drei untersuchten Stoffen Desoxyxanthin, Desoxyheteroxanthin und Desoxyparaxanthin mit nur unwesentlich verschiedener Geschwindigkeit.

Dagegen sind alle in Stellung 3 methylierten Desoxyxanthine, also die Desoxyderivate von 3-Methylxanthin, Theobromin, Theophyllin und Kaffein gegen Säuren weit beständiger; und wenn Spaltung eintritt, so verläuft sie in weit komplizierterer Weise und führt zu nicht definierbaren Produkten. Es liegt nahe, den Grund für diese auffallende Verschiedenheit darin zu suchen, daß in den in Stellung 3 methylierten Substanzen eine Tautomeriemöglichkeit ausgeschlossen ist, welche bei den anderen besteht, und welche durch folgendes Schema ausgedrückt wird:



Es mag sein, daß die Desoxyxanthine nur in der Form II durch Säuren leicht unter Herauslösung des in Stellung 2 befindlichen Carboxyls angegriffen werden und die Form I gegen Säuren weit beständiger ist. Freilich sehen wir zunächst kein Mittel, diese Hypothese auf ihre Berechtigung zu prüfen.

Von den Aminomethyl-imidazolonen haben wir bisher nur Salze zur Analyse bringen können; die freien Basen sind wenig beständig und zeigen keine Neigung zur Krystallisation. Es sind sehr wasserlösliche, stark alkalisch reagierende Substanzen.

Im Anschluß an die geschilderten Versuche haben wir auch die Spaltbarkeit der Desoxyxanthine durch Baryt untersucht und mit derjenigen der Xanthine verglichen.

Bezüglich der Hydrolyse der Xanthine durch alkalische Mittel liegen Versuche von E. Fischer²⁾ mit Kali vor, welche es wahrscheinlich machten, daß der Grad der Spaltbarkeit mit der Acidität der Xanthine in direktem Zusammenhang stehe. Nachdem in neuerer Zeit Kerfoot Wood³⁾ die Acidität der Xanthine nach physikalisch-chemischen Methoden bestimmt hat, muß, wie die unten angegebene Tabelle zeigt, angenommen werden, daß jene Beziehung in der ver-

1) Wir zählen nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{c}
 (5) \text{CH}_2\text{-NH}(1) \\
 | \\
 (4) \text{CO-} \text{N}(3) \text{CH}(2)
 \end{array}$$

2) Diese Berichte **31**, 3269 [1898].

3) Proceed. Chem. Soc. **22**, 271; Journ. Chem. Soc. London **89**, 1839; Chem. Zentralbl. **1907**, I, 541.

muteten Einfachheit nicht besteht. Die Resultate unserer Versuche mit Baryt gehen denen von E. Fischer mit Kali ganz parallel. Ebensovienig wie bei den Xanthingen selbst haben wir bei ihren Desoxyderivaten eine einfache Beziehung zwischen Acidität und Spaltbarkeit durch Baryt gefunden. Wie Tafel und Dodt¹⁾ vor einigen Monaten gezeigt haben, sind die in Stellung 7 methylierten Desoxyxanthine überhaupt nicht sauer. Trotzdem wird das Desoxy-3-methylxanthin etwas rascher als das Desoxy-heteroxanthin (7) und umgekehrt das Desoxy-theophyllin (1.3) langsamer gespalten als das Desoxy-paraxanthin (1.7). Auch die Regel, welche bei den Xanthingen wenigstens angenähert Gültigkeit hat, daß die Spaltbarkeit mit der Zahl der Methylgruppen wächst, gilt bei den Desoxyxanthingen nicht, denn das Desoxy-kaffein wird wesentlich langsamer gespalten als das Desoxy-theobromin. Eine einfache Beziehung zwischen Spaltbarkeit durch alkalische Hydrolyse und der Stellung der Methylgruppen, wie wir sie für die Säurehydrolyse der Desoxyxanthine gefunden haben, läßt sich weder für die Xanthine, noch ihre Desoxyderivate konstruieren.

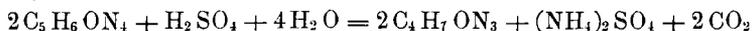
Experimentelles.

Isolierung der Spaltprodukte der Desoxy-xanthine durch Säurehydrolyse.

Quantitative Bestimmung der Kohlensäure und des Ammoniaks.

0.2—0.3 g der reinen, wasserfreien Base wurden in einem kleinen Rundkölbchen mit einer gewogenen Menge 20-prozentiger Schwefelsäure durch Erwärmen gespalten. Das Kölbchen trug einen Rückflußkühler, dessen oberes Ende mit Chlorcalciumrohr und Kaliapparat verbunden war. Es wurde zuerst gelinde erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung vorüber war, dann wurde 5 Minuten gekocht und schließlich 10 Minuten kohlenstofffreie Luft durch den Apparat gesaugt. Die Spaltungsflüssigkeit wurde mit Barytlösung zurücktitriert und die Differenz auf Ammoniak umgerechnet. Die gebildete Kohlensäure ergab sich aus der Zunahme des Kaliapparates.

Die im Folgenden angegebenen »berechneten« Zahlen sind (die Gleichung gilt für Desoxy-xanthin) nach der Gleichung



ausgerechnet. Die Bestimmung des Ammoniaks kann auf diese Weise nur angenähert richtig ausfallen, weil sowohl die Desoxyxanthine, als die Aminomethyl-imidazolone Basen sind und einen Teil der Schwefelsäure — vermutlich nicht in gleichem Grade — neutralisieren. Da

¹⁾ Diese Berichte 40, 3752 [1907].

aber die Salze beider Basenreihen stark sauer reagieren, so wird der Fehler doch nicht sehr bedeutend. Die verwandte Barytlösung war 0.175-fachnormal, der Farbumschlag sehr scharf.

Desoxyxanthin: Angewandt 0.2367 g Sbst.; 6.3013 g Säure = 71.80 ccm Ba(OH)₂; Rücktitration: 61.75 ccm.

Ber. CO₂ 0.0754 g, NH₃ 0.0291 g.

Gef. » 0.0730 », » 0.0300 ».

Desoxyheteroxanthin: Angewandt 0.2011 g Sbst., 6.2057 g Säure = 70.75 ccm Ba(OH)₂, Rücktitration: 63.35 ccm.

Ber. CO₂ 0.0582 g, NH₃ 0.0225 g.

Gef. » 0.0574 », » 0.0220 ».

Desoxyparaxanthin: Angewandt 0.3320 g Sbst., 6.2413 g Säure = 71.2 ccm Ba(OH)₂, Rücktitration: 59.9 ccm.

Ber. CO₂ 0.0880 g, NH₃ 0.0340 g.

Gef. » 0.0876 », » 0.0336 ».

1-Methyl-5-aminomethyl-4-imidazolone aus Desoxyheteroxanthin.

Da wir die Isolierung des Spaltungsprodukts beim Desoxyheteroxanthin am sorgfältigsten ausgearbeitet haben, so sei seine Besprechung voran gestellt. Die Spaltung der Desoxybasen kann mit Schwefelsäure und Salzsäure jeder Konzentration durchgeführt werden, doch hat sich für die Gewinnung der Aminomethylimidazolone-Salze die Anwendung konzentrierter Salzsäure als besonders zweckmäßig erwiesen, weil mit ihr die Spaltung sehr rasch verläuft, und die Bildung gefärbter Nebenprodukte stark zurücktritt.

5 g Desoxyheteroxanthin¹⁾ wurden in 50 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und die farblose Lösung auf dem Wasserbad erwärmt, wobei unter lebhafter Kohlensäureentwicklung die Farbe über gelb und rosa in tiefrot überging, um gegen Ende der Reaktion sich wieder aufzuhellen. Es wurde so lange erhitzt, bis aus der rötlich gefärbten Flüssigkeit auch beim Schütteln keine Kohlensäure mehr entwich. Dann wurde im Vakuum über Schwefelsäure und Natronkalk zur Trockne verdunstet. Der Rückstand enthielt neben dem Hydrochlorat der Imidazolonebase den gebildeten Salmiak. Die Trennung von letzterem ist stets mit großen Verlusten verknüpft. Am geringsten blieben

¹⁾ Die Base wurde nach der Vorschrift von Tafel und Weinschenk (diese Berichte **33**, 3374 [1900]) dargestellt mit der von Tafel und Ach (diese Berichte **34**, 1166 [1901]) für das Desoxyxanthin angegebene Abweichung, daß die Schwefelsäure aus der Reduktionsflüssigkeit nicht durch Bariumhydroxyd entfernt, sondern direkt mit Ammoniak neutralisiert wurde. Es erhöht dies die Ausbeute von 66 auf 90%.

dieselben, wenn die durch Verunreinigungen goldgelb gefärbte Lösung der Salze in möglichst wenig Wasser mit absolutem Alkohol versetzt und dieses Verfahren unter jedesmaligem Zusatz von etwas Salzsäure 4—5-mal wiederholt wurde. Infolge der hohen Schwerlöslichkeit des Hydrochlorats der Imidazolbase erhielt man dann dieses frei von Salmiak, und der Verlust ist wenigstens bei den späteren Fällungen nicht sehr beträchtlich. Es wurden so 30% der theoretisch möglichen Menge an reinem Hydrochlorat gewonnen.

0.2007 g Stbst.: 0.2692 g CO₂, 0.1120 g H₂O. — 0.1080 g Stbst.: 24.8 ccm N (21°, 749 mm). — 0.1314 g Stbst.: 0.1163 g Ag Cl.

C₅H₁₀ON₃Cl = 163.5. Ber. C 36.69, H 6.12, N 25.70, Cl 21.71.

Gef. » 36.58, » 6.25, » 25.75, » 21.88.

Das 1-Methyl-5-aminomethyl-4-imidazoln-Hydrochlorat bildet weiße, verfilzte Nadeln, welche sich in Wasser sehr leicht zu einer farblosen Flüssigkeit lösen. Auch in verdünntem Alkohol ist das reine Produkt sehr schwer löslich. Durch Verunreinigung mit Salmiak nimmt aber die Löslichkeit stark zu. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer. Beim Umkrystallisieren aus reinem Wasser verliert die Substanz etwas Salzsäure. In reinem Alkohol ist das Salz sehr schwer löslich, ebenso in anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die wäßrige Lösung entfärbt Bromwasser sofort. Mit Chloroform und alkoholischem Kali gibt das Salz die Isonitrilreaktion.

Chloroplatinat. Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung des Hydrochlorats mit 10-prozentigem Platinchlorid: stark glänzende, gelbrote Nadeln, in heißem Wasser löslich, beim Erkalten langsam krystallisierend.

C₁₀H₂₀O₂N₆Cl₆Pt = 664. Ber. Pt 29.35. Gef. Pt 29.20.

Pikrat. Das Salz kann aus der stark verdünnten Spaltungsflüssigkeit des Desoxy-heteroxanthins durch überschüssige Pikrinsäure gefällt werden, ergab aber dann bei der Analyse keine scharf stimmenden Zahlen. Aus dem reinen Hydrochlorat gewonnen, bildet es rein gelbe, lanzettliche Krystalle, welche sich in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton schwer, in Äther nicht auflösen.

C₁₁H₁₂O₈N₆ = 356. Ber. N 23.59. Gef. N 23.67.

Freie Base. Das Hydrochlorat wurde mit der berechneten Menge kohlenstofffreier Natronlauge zersetzt und die Lösung im Vakuum eingedunstet, wobei Geruch nach Ammoniak nicht auftrat. Es blieb eine weiße Masse. Sie wurde mit Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung der Base mit Äther gefällt, wobei eine flockige, nicht krystallisierende, weiße Masse ausfiel, welche sich in Wasser sehr leicht zu einer auf Lackmus und Curcuma stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit löste.

5-Aminomethyl-4-imidazolön aus Desoxyxanthin.

Das Hydrochlorat wurde analog wie das oben beschriebene dargestellt und zeigte ganz analoge Eigenschaften.

0.1010 g Sbst.: 0.0976 g AgCl.

$C_4H_8ON_3Cl = 149.5$. Ber. Cl 23.72. Gef. Cl 23.90.

1-Methyl-5-methylaminomethyl-4-imidazolön.

Bei der Spaltung des Desoxy-paraxanthins durch Salzsäure, welche im übrigen genau wie oben beschrieben ausgeführt wurde, darf die Temperatur 90° nicht übersteigen, wenn ein krystallinisches Produkt erhalten werden soll. Wir haben bei 80° etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. erhitzt, wobei die anfangs aufgetretene, intensiv gelbe Farbe sich allmählich aufhellte und dann in rosa umschlug. Zur Krystallisation des Hydrochlorats aus der wäßrigen Lösung war außer Alkohol auch Zusatz von etwas Äther zweckmäßig, trotzdem dadurch die Trennung vom Salmiak langwieriger gestaltet wurde, so daß 6—8 Krystallisationen notwendig wurden, um ein annähernd reines Salz zu erhalten.

0.0571 g Sbst.: 12.2 ccm N (18.5° , 743 mm).

$C_6H_{12}ON_3Cl = 177.5$. Ber. N 23.66. Gef. N 24.00.

Das Hydrochlorat bildet zu Drusen vereinigte Nadelchen. Unser Präparat löste sich mit etwas gelber Farbe, was wohl einer geringen Verunreinigung zuzuschreiben war. Die übrigen Eigenschaften, sowie das Verhalten gegen Platinchlorid und gegen Pikrinsäure stimmen mit denen des analogen Produkts aus Desoxy-heteroxanthin im wesentlichen überein.

Wirkung heißer Säuren auf die 3-methylierten
Desoxy-xanthine.

Beim Kochen von Desoxy-theophyllin oder Desoxy-kaffein mit 20-prozentiger Schwefelsäure unter Luftabschluß trat keine Färbung oder Gasentwicklung ein. Nach 5 Stdn. war keine unveränderte Base mehr nachzuweisen, auch keine krystallisierten Substanzen aus der Reaktionsmasse zu isolieren.

Als 1 g Desoxy-kaffein mit 10 ccm 20-prozentiger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr 9 Stdn. auf 110° erhitzt wurde, zeigte sich beim Öffnen schwacher Druck. Die Lösung hatte sich nicht dunkler gefärbt, und an der Glaswand war ein gelblicher, durchscheinender Firnis abgeschieden (0.5 g), der in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich war. Die abgegossene Flüssigkeit wurde mit Bariumhydroxyd von Sulfationen befreit und mit Chloroform ausgeschüttelt. Es ging kein Desoxy-kaffein in Lösung. Die alkalische Lösung wurde im luftverdünnten Raum zur Trockne abdestilliert. Es hinterblieben 0.3 g eines braunen Öls, welches auch nach mehrwöchentlichem Stehen nicht erstarrte. Das Filtrat wurde mit Salzsäure neutralisiert und

eingedampft. Es blieb eine weiße Krystallmasse 0.25 g, welche sich durch ihren Chlorgehalt von 66.2% als reiner Salmiak erwies (ber. 66.3%).

Auch als 1 g Desoxy-kaffein mit 20 g konzentrierter Salzsäure 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht wurden, wobei sich die Lösung zuerst tief braunrot färbte, später aber wieder etwas aufhellte, war kein Desoxy-kaffein mehr nachzuweisen. Beim Eindunsten der Lösung blieb neben reinem Harz nur Salmiak und kein Methylaminchlorhydrat zurück. Bei der Spaltung von Kaffein durch energische Einwirkung von Säuren scheint also nur das Stickstoffatom in Stellung 9 aus dem Molekül eliminiert zu werden unter Bildung komplizierter, nicht krystallisierender Moleküle.

Reaktionsverlauf bei der Säurehydrolyse des Desoxy-xanthine.

1. Messung durch die abgespaltene Kohlensäure bei Desoxy-xanthin, 7-Methyl- und 1.7-Dimethylxanthin.

Je $\frac{1}{1000}$ Mol der Desoxybase wurde mit 2 ccm einer 20-proz. Schwefelsäure (4.67 Mol auf 1 Mol Base) in kleine Reagierzylinder eingeschmolzen und mehrere solcher Röhren gleichzeitig in einen Thermostaten von 58.5° getaucht. Die Temperaturschwankungen betragen nicht über 0.07°. Das Eintreten der Reaktion läßt sich am Aufsteigen von Kohlensäurebläschen aus der Flüssigkeit erkennen. Zu bestimmten Zeiten wurde je eines der Röhren zur Unterbrechung der Hydrolyse in Eiswasser gesenkt. Hierauf wurde es in einer starkwandigen 150 ccm fassenden Flasche, die einige Glaskugeln und 20 ccm kohlensäurefreies Wasser enthielt, durch Schütteln zerbrochen und mittels reinen Wasserstoffs die gebildete Kohlensäure in einen mit der Flasche verbundenen Absorptionsapparat, bestehend aus Chlorcalciumrohr und Kaliapparat, getrieben. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle I.

Zeit in Minuten	Desoxy-xanthin		Desoxy-heteroxanthin		Desoxy-paraxanthin	
	CO ₂	hydroly- siert	CO ₂	hydroly- siert	CO ₂	hydroly- siert
	mg	%	mg	%	mg	%
10	9.3	21.1	7.7	17.5	13.2	30.1
20	16.1	36.5	14.0	31.8	20.5	46.5
30	21.3	48.5	19.4	44.1	25.7	58.5
60	30.9	70.2	30.4	69.2	34.8	79.0
120	39.3	89.3	39.8	90.5	41.1	93.4
180	42.2	96.0	42.9	97.6	42.9	97.4

2) Messung durch die Bestimmung des gebildeten Ammoniaks am Desoxy-paraxanthin.

Je 0.1660 g = $\frac{1}{1000}$ Mol wasserfreies Desoxy-paraxanthin wurden mit genau gewogenen 2 ccm ca. 20-prozentiger Schwefelsäure, deren

Gehalt pro Gramm titrimetrisch festgestellt war, in ein Glasröhrchen eingeschmolzen und, wie oben beschrieben, bei 58.5° hydrolysiert. Die Bestimmung des gebildeten Ammoniaks geschah durch Rücktitration der Schwefelsäure mit der oben erwähnten 0.175-n. Baryt-lauge mittels Methylorange. Die angewandten 0.1660 g Base benötigen bei vollständiger Hydrolyse 5.7 ccm der Baryt-lauge. Die Tabelle II gibt die Versuchsergebnisse wieder, welche mit den durch die Kohlensäurebestimmung ermittelten (s. Tabelle I) sehr gut übereinstimmen.

Tabelle II.

Zeit in Minuten	Säure	Äquivalente Menge Baryt	Bei der Hydrolyse verbr. Baryt	Hydrolysiert %
	g	ccm	ccm	
10	2.2552	25.7	1.6	30
20	2.2605	25.8	2.7	47
30	2.2814	26.0	3.3	58
60	2.2559	25.7	4.5	79
120	2.2796	26.0	5.3	93
180	2.2648	25.8	5.5	97

3) Verlauf der Säurehydrolyse bei Desoxy-theobromin und Desoxy-kaffein.

Lösungen, welche $\frac{1}{1000}$ Mol der Basen auf 2 ccm 20-prozentiger Schwefelsäure enthielten, wurden in zugeschmolzenen und evakuierten Röhren 3 Stdn. lang auf 58.5° gehalten. Dabei änderte sich die gelbliche Farbe der Desoxy-kaffein-Lösung nicht, und es war keine Kohlensäureentwicklung bemerkbar. Die Desoxy-theobromin-Lösung wurde nach dem Abkühlen mit Bariumcarbonat und schließlich mit Natriumhydroxyd neutralisiert und die Lösung eingengt. Es krystallisierten 78 % des angewandten Desoxy-theobromins wieder aus. Beim Desoxy-kaffein wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, mit Bariumhydroxyd schwach alkalisch gemacht und sorgfältig mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Menge des aus dem Chloroformauszug zurückgewonnenen gelblich gefärbten und im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Desoxy-kaffeins betrug 92 % des angewendeten. Von beiden Basen war also der weitaus größte Teil unverändert geblieben, bei Bedingungen, unter denen die in Stellung 3 nicht methylierten Desoxyxanthine vollkommen gespalten werden.

Reaktionsverlauf der Hydrolyse durch Bariumhydroxyd bei Xanthinen und Desoxy-xanthinen.

Die Geschwindigkeit der Spaltung wurde durch Wägung des bei der Spaltung gebildeten Bariumcarbonats gemessen. Bei den Xanthinen

wurden (aus Versehen) beliebige Mengen zwischen 0.15 und 0.2 g, bei den Desoxy-xanthenen stets je $\frac{1}{1000}$ Mol. der reinen Basen in 25 mm weiten und 150—200 mm langen zugeschmolzenen Glasröhren mit 2 g reinem krystallisiertem Bariumhydroxyd im siedenden Wasserbade erhitzt. Die Röhren wurden vorher mit strömendem Wasserdampf behandelt. Bei den Desoxy-xanthenen wurde das Erhitzen 4, bei den Xanthenen 15 Stunden fortgesetzt. Beim Öffnen der Röhren zeigte sich kein Druck. Das an den Wänden festgesetzte Bariumcarbonat wurde mit einem Gummiwischer abgelöst und das Ganze unter möglichstem Ausschluß von Kohlensäure unter Verwendung eines Trichters mit aufgeschliffenem Deckel oder (bei einer Versuchsreihe) durch Überschichten mit Xylol¹⁾ filtriert. Es wurde sorgfältig mit heißem, alkoholhaltigem, aber kohlenstofffreiem Wasser gewaschen, schwach geglüht und gewogen. Durch mehrere blinde Versuche wurde das gesamte Gewicht der aus den Gläsern herausgelösten und pulverförmig abgeschiedene Glassubstanz und des durch nicht ganz vermiedenen Luftzutritt gebildeten Bariumcarbonats zu 0.008 g bestimmt. Diese Menge wurde von der des gewogenen Bariumcarbonats abgezogen. Die so erhaltenen Mengen sind in den Tabellen III und IV aufgeführt. Die Prozentzahlen für die Hydrolyse sind unter der wohl nicht immer scharf zutreffenden Annahme ausgerechnet, daß bei der Spaltung aus einem Molekül der Xanthine zwei Moleküle, aus einem Molekül der Desoxy-xanthine ein Molekül Kohlensäure abgespalten werde²⁾. Zum Vergleiche fügen wir der Tabelle III noch die von Tafel und Dodt³⁾ bei 25° bestimmten Aciditätszahlen für die Desoxy-xanthine, der Tabelle 4 die gleichen Zahlen für die Xanthine, welche Kerfoot Wood⁴⁾ zum Teil bei 25°, zum Teil (in der Tabelle mit * bezeichnet) bei 40° bestimmt hat, bei. Außerdem fügen wir der Tabelle IV noch die von E. Fischer⁵⁾ bestimmten Prozentzahlen

1) Vergl. Gooch u. Phelps, Ztschr. für anorgan. Chem. **9**, 356.

2) Daß bei vollständiger Spaltung der Xanthine zwei Moleküle Kohlensäure abgespalten werden, läßt sich aus Arbeiten von Schmitt und Preßler (Ann. d. Chem. **217**, 311) und Strecker und Rosengarten (Ann. d. Chem. **151**, 1) entnehmen, aber die gemachte Annahme, daß diese Abspaltung zweier Moleküle gleichzeitig vor sich gehe, wird wohl im bestimmten Falle nur angenähert zutreffen. Für das Desoxy-theobromin ist die annähernde Richtigkeit der oben gemachten Annahme schon von Tafel (Diese Berichte **32**, 3198 [1899]), für das Desoxy-caffein und Desoxy-theophyllin neuerdings im hiesigen Institut von E. P. Frankland nachgewiesen worden.

3) Diese Berichte **40**, 3752 [1907].

4) Proc. Chem. Soc. **22**, 271; Chem. Zentralbl. **1907**, I, 541.

5) Diese Berichte **31**, 3269 [1898].

Tabelle III.
Desoxyxanthin; 4 Stunden.

	CH ₃ in Stellung	BaCO ₃ mg	Hydrolyse %	10 ¹² Ka	Farbe und Geruch der Lösung
Desoxy-xanthin	—	75.1	38	2.97	braun; schwach nach Ammoniak rot; Ammoniakgeruch farblos; schwach nach Ammoniak braunrot; Ammoniak farblos; Ammoniak farblos; Ammoniak u. Methylamin farblos; Ammoniak u. Methylamin
Desoxy-3-methylxanthin	3	71.0	36	7.9	
Desoxy-heteroxanthin	7	61.9	31	0	
Desoxy-theophyllin	1.3	61.4	31	5.61	
Desoxy-paraxanthin	1.7	78.9	40	0	
Desoxy-theobromin	3.7	189.6	96	0	
Desoxy-kaffein	1.3.7	111.3	56	—	

Tabelle IV.
Xanthine; 15 Stunden.

	CH ₃ in Stellung	Substanz mg	BaCO ₃ mg	Hydrolyse %	10 ¹² Ka	Farbe und Geruch der Lösung	E. Fischer	
							Zeit Stunden	Hydrolyse %
Xanthin	—	189.8	49	10	118.6*	stark gelbbraun; NH ₃	12 1/2	5
3-Methylxanthin	3	150.0	22	6	fehlt	schwach gelb; schwach NH ₃	—	—
Heteroxanthin	7	184.4	41	9	40.9*	farblos; NH ₃	—	—
Theophyllin	1.3	200.8	199	45	1620	schwach gelb; stark NH ₃	—	—
Paraxanthin	1.7	182.9	179	45	2220	farblos; NH ₃	15	32
Theobromin	3.7	195.0	320	75	111	farblos; stark NH ₃	15	41
Kaffein	1.3.7	194.1	394	100	< 0.0001	farblos; NH ₃ und Methylamin	1/4	100

für die Hydrolyse der Xanthine durch *n*-Kalilauge ein. Bei der großen Verschiedenheit zwischen Fischers und unseren Versuchsbedingungen kann ein Vergleich allerdings nur bezüglich der Reihenfolge der einzelnen Stoffe Wert beanspruchen.

431. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle (Eliminierung von Methoxygruppen durch Wasserstoff bei *p*-ständigen Allyl- bzw. Propenylgruppen).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Juni 1908.)

Durch Oxydation sowohl des Elemicins als auch des Isoelemicins ¹⁾ war die Trimethylgallussäure vom Schmp. 169° erhalten worden. Es konnte gezeigt werden, daß bei der Reduktion dieser Säure mit Natrium und Alkohol zwei Methoxygruppen durch Wasserstoff ersetzt werden, wobei die *m*-Methoxybenzoesäure entsteht. Diese Ersetzung von Methoxyl durch Wasserstoff war auffallend, und es gelang mir bisher nicht, an einer anderen Säure eine derartige Substitution vorzunehmen. v. Kostanecki ²⁾ berichtet über den Ersatz von Methoxyl- bei einer analogen Reduktion, wobei es sich ebenfalls um ein Derivat der Trimethylgallussäure handelte. Hierbei jedoch konnte nur eine Methoxygruppe in der *p*-Stellung durch Wasserstoff ersetzt werden. In einer früheren Abhandlung (l. c.) hatte ich bereits gezeigt, daß, bei der Reduktion des Elemicins und in besserer Ausbeute des Isoelemicins ebenfalls eine Eliminierung von Methoxyl durch Wasserstoff stattfinden muß. Es mag vorausgeschickt werden, daß bei der Reduktion des Elemicins mit Natrium und Alkohol wahrscheinlich zuerst Isoelemicin gebildet wird durch das Erwärmen mit Natriumalkoholat. Bei dieser Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht also ein Körper vom Sdp₁₀. = 125.5°, d₂₀ = 0.998, n_D = 1.51248, Mol.-Ref. gef. 54.11, ber. für C₁₁H₁₆O₂ $\frac{1}{3}$ = 52.82. Die frühere Analyse hatte ergeben C 73.88, H 9.37, ber. für C₁₁H₁₆O₂ 73.33, H 8.89. Der geringe Überschuß im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt dürfte auf etwas beigemengtes Sesquiterpen zurückzuführen sein.

Da dem Elemicin und Isoelemicin die Bruttoformel C₁₂H₁₆O₂ zukommt, so muß bei dieser Reduktion eine Methoxygruppe durch Wasserstoff ersetzt sein und gleichzeitig die Propenylgruppe zur Pro-

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1771, 1918 [1908]. ²⁾ Diese Berichte **41**, 783 [1908].