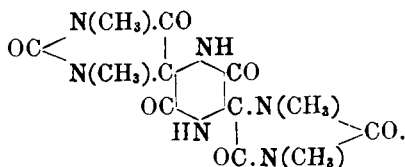
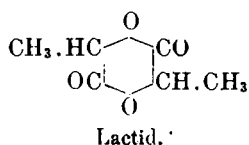


an Kohlenstoff erklärt sich größtenteils daraus, daß das Präparat noch Feuchtigkeitsreste zurückgehalten hat; eine mit ihm ausgeführte Stickstoff-Bestimmung hatte ebenfalls einen zu niedrigen Gehalt, nämlich 23.7 % Stickstoff ergeben.

Der Stoff löste sich in den üblichen Lösungsmitteln nicht. Auch beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure löste oder veränderte er sich nicht. Mit Natronlauge wurde er schon bei Zimmertemperatur langsam unter Spaltung und Ammoniak-Entwicklung (mit Lackmus und Platinchlorwasserstoff nachgewiesen) gelöst. Im Schmelzpunktröhrchen begann er von 310° ab zu sintern und schmolz unter beginnender Zersetzung bei etwa 330° (k. Th.) zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Eine Molekelgewichtsbestimmung war nicht ausführbar.

Wie die folgenden Formeln zeigen, möchte ich den Stoff als ein Analogon zum Lactid auffassen:



Der experimentelle Teil der vorstehenden Arbeit ist fast ausschließlich von Hrn. Dr. P. Krebs bearbeitet worden; ihm gebührt bester Dank für seine eifrige und erfolgreiche Mitarbeit.

Kiel, Chemisches Universitätslaborium.

250. Heinrich Biltz: Über den Abbau der Tetramethylharnsäure und über das Allokaffein.

(Eingegangen am 13. Mai 1910.)

Zu den zahlreichen Abbauprodukten des Kaffeins, die noch der Aufklärung harren, gehört das Allokaffein. Es wurde von E. Fischer¹⁾ bei der Einwirkung von Brom und wasserhaltigem Alkohol auf die aus Kaffein gewonnene 1.3.7-Trimethylharnsäure aufgefunden, entstand dabei aber neben dem das Hauptprodukt ausmachenden Äther des 1.3.7-Trimethylharnsäureglykols nur in kleiner Menge und auch nicht jedesmal:



Später wurde eine wirkliche Darstellungsmethode für Allokaffein von E. Fischer²⁾ gefunden. Es bildet sich als Hauptprodukt beim

¹⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. **215**, 275 [1882].

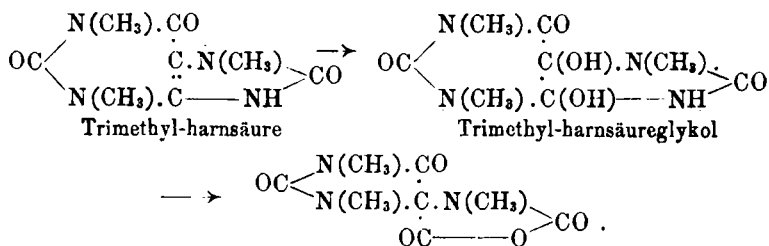
²⁾ E. Fischer, diese Berichte **30**, 3011 [1897].

Einleiten von Chlor in eine verdünnte wäßrige Lösung von Tetramethylharnsäure bei 25°:



Außerdem wurde Allokaffein von E. Schmidt und E. Schilling¹⁾ bei der Oxydation von Kaffein-methylhydroxyd erhalten; als Oxydationsmittel dienten Kaliumchlorat und Salzsäure und besser noch Brom und Wasser. Da die Formel des Kaffein-methylhydroxyds noch nicht völlig sicher gestellt erschien, war es nicht möglich, aus dieser Gewinnungsmethode einen Schluß auf die Formel des Allokaffeins zu ziehen.

Nach unserer jetzigen Kenntnis ist bei beiden E. Fischerschen Darstellungen als erstes Produkt der Umsetzung ein Glykol der entsprechenden methylierten Harnsäure anzunehmen. Schwieriger ist der weitere Verlauf zu erklären; man könnte Öffnung eines der beiden Ringe annehmen und — unter Abspaltung eines Stickstoffatoms — Schließung zu einem neuen Ringsysteme. Unter Berücksichtigung, daß bei der zuerst erwähnten Gewinnung des Allokaffeins aus Trimethylharnsäure kein Methylamin, sondern Ammoniak austritt, wäre zu schließen, daß die Bindung 4.9 gelöst und das Stickstoffatom 9 ausgetreten ist²⁾:



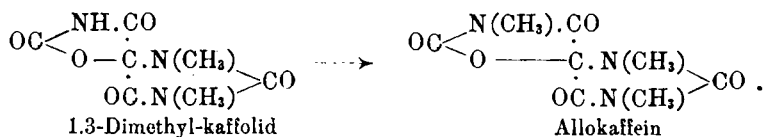
Da im Allokaffein außer in den drei Methylen kein Wasserstoff enthalten ist, müßten bei seiner Bildung mehrere Atomverschiebungen, etwa so, wie die Formel angibt, gleichzeitig erfolgen. Ein so komplizierter Verlauf der Umsetzung ist nicht recht wahrscheinlich; auch besitzt Allokaffein nicht die Eigenschaften eines Säureanhydrids.

Die Aufklärung des Allokaffeins gelang schließlich auf ganz anderem Wege. In der vorhergehenden Arbeit ist das 1.3-Dimethylkaffolid beschrieben. An seiner Konstitution ist nicht zu zweifeln. In ihm ist das eine Imidwasserstoffatom infolge der Nachbarschaft zweier Carbonyle reaktionsfähig und kann durch Natrium oder Silber

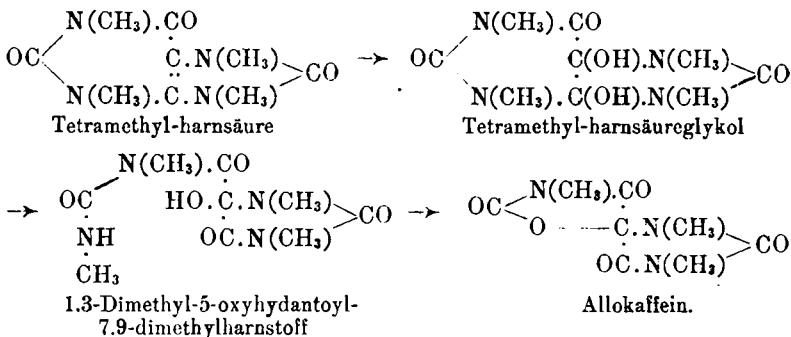
¹⁾ E. Schmidt, und E. Schilling, Ann. d. Chem. **228**, 159, 164 [1885].

²⁾ Das war E. Fischers Ansicht. Diese Berichte **30**, 3012 [1897].

und weiterhin durch Methyl ersetzt werden. Das dabei entstehende 1.3.7-Trimethyl-kaffolid ist Allokaffein:



Die Bildung von Allokaffein aus Tetramethyl-harnsäure ist jetzt verständlich:



Die Öffnung des Alloxanringes an der Bindung 3.4, die hydrolytische Methylamin-Abspaltung und der neue Ringschluß der entstandenen Säure zum lactonähnlichen Gebilde sind völlig analog dem in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Kaffolid-Abbau der 7.9-Dimethyl-harnsäure.

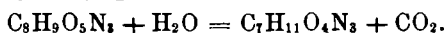
Daß das Glykol der Tetramethyl-harnsäure das erste Produkt der Umsetzung ist, wurde in einer weiteren Versuchsreihe gezeigt, die dies Glykol zu fassen bezweckte. Nach den vorliegenden Erfahrungen hätte es aus Dimethyl-alloxan und symm. Dimethyl-harnstoff entstehen müssen. In der Tat bildet es sich wohl auch; aber selbst bei milder Einwirkung beider Stoffe, worüber im experimentellen Teile nachzulesen ist, geht die Umsetzung weiter, und in quantitativer Ausbeute wird neben der theoretisch zu erwartenden Masse Methylamin als einziges Produkt Allokaffein erhalten. Da die genannten Ausgangsmaterialien wohl meist bequemer zugänglich sind als Tetramethyl-harnsäure, ist diese neue Synthese als Weg zur Darstellung von Allokaffein zu empfehlen. Auch aus Apokaffein ist, wie in der folgenden Arbeit gezeigt werden wird, Allokaffein zu gewinnen.

Beim Kochen mit Wasser geht Allokaffein langsam in Allokaffursäure über, wie Schmidt und Schilling¹⁾ fanden und Torrey²⁾

¹⁾ E. Schmidt und E. Schilling, Ann. d. Chem. **228**, 171 [1885].

²⁾ H. A. Torrey, diese Berichte **31**, 2159 [1898].

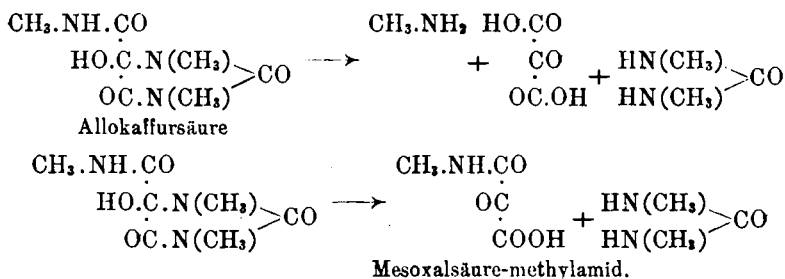
später bestätigte; dabei wird ein Mol. Wasser aufgenommen und ein Mol. Kohlendioxyd abgespalten:



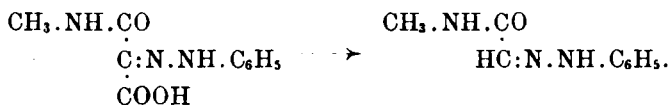
Die Umsetzung entspricht vollkommen der Überführung von 1.3-Dimethyl-kaffolid in 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylamid. Allokaffursäure wäre demnach 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylmethylamid. Damit steht ihr Verhalten, über das im experimentellen Teil eingehend gehandelt ist, vollkommen im Einklange.

Dieselbe Allokaffursäure entstand bei Versuchen, Methylamin an Allokaffein anzulagern; dabei hätte 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoyl-7.9-dimethylharnstoff oder vielleicht auch E. Fischers »Oxy-tetramethylharnsäure«¹⁾ gebildet werden können. Ebenso wie Methylamin wirkten Äthylamin und Ammoniak.

Allokaffursäure wurde von Schmidt und Schilling und später von Torrey mit Bariumhydroxyd gespalten. Die Resultate stehen im besten Einklange mit der neuen Formulierung und entsprechen vollkommen der Spaltung des 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylamids. Bei energischer Einwirkung von Bariumhydroxyd wurden Methylamin, Mesoxalsäure und Dimethylharnstoff erhalten, bei milderer Einwirkung (Torrey) aber Mesoxalsäure-methylamid und Dimethylharnstoff.



Das Kohlendioxyd-Abspaltungsprodukt vom Phenylhydrazon des Mesoxalsäuremethylamids²⁾ ist zweifellos als Phenylhydrazon des Glyoxylsäure-methylamids anzusprechen:



Die Bildung von Allokaffein aus 1.3.7-Trimethylharnsäure ist völlig unklar. Wenn sie wirklich eintritt, muß der Vorgang sehr kompliziert sein, so daß seine Aufklärung des Interesses entbehrt.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte **30**, 3012 [1897].

²⁾ H. A. Torrey, diese Berichte **31**, 2162 [1898].

Ich muß aber bemerken, daß ich bei Überführung von mehreren Hundert Gramm Trimethylharnsäure, die ich von der chemischen Fabrik C. F. Böhringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, in hohem Grade von Reinheit erhielt, nie auch nur eine Spur Allokaffein erhalten konnte. Ich möchte deshalb, wenn auch mit aller Reserve, die Vermutung aussprechen, daß die alten Präparate von Trimethylharnsäure, aus denen sich etwas Allokaffein bildete, Tetramethylharnsäure enthalten haben. Die Trimethylharnsäure war damals aus 8-Äthoxykaffein und vielleicht auch aus 8-Methoxykaffein gewonnen worden, welches letzteres, wie W. Wislicenus und H. Körber¹⁾ gezeigt haben, unter gewissen Umständen in Tetramethylharnsäure übergehen kann.

1.3.7-Trimethylkaffolid (Allokaffein).

Im Folgenden seien zunächst die neuen Bereitungsmethoden für Allokaffein zusammengestellt. Es wurde erhalten aus Dimethylalloxan und Dimethylharnstoff unter den verschiedensten Bedingungen, ferner aus Monomethylalloxan und Dimethylharnstoff und schließlich beim Methylieren von 1.3-Dimethylkaffolid oder von 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylharnstoff. Über seine Darstellung aus Apokaffein ist in der folgenden Arbeit berichtet.

Synthese von Allokaffein aus Dimethylalloxan und Dimethylharnstoff.

1. Durch Schmelzen. Beim schnellen, aber vorsichtigen Zusammenschmelzen von krystallwasserhaltigem Dimethylalloxan mit dem halben Gewichte symmetrischem Dimethylharnstoff im Probierringlase entstand eine tiefviolette Schmelze; sie löste sich in wenig Wasser und einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure unter Entfärbung; beim Abkühlen kamen bald kleine Krystalldrusen, und schließlich gestand die Masse zu einem dicken Krystallbrei. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde ein Reinprodukt in recht guter Ausbeute erhalten.

0.1371 g Sbst.: 0.2140 g CO₂, 0.0486 g H₂O.

C₈H₉O₅N₃. Ber. C 42.3, H 4.0.

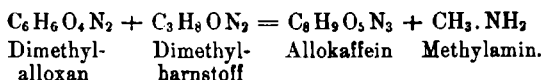
Gef. » 42.6, » 4.0.

2. In angesäuerter, wäßriger Lösung. 10.3 g krystallwasserhaltiges Dimethylalloxan ($\frac{1}{20}$ Mol) und 4.5 g (4.4 g = $\frac{1}{20}$ Mol) symmetrischer Dimethylharnstoff wurden bei Zimmertemperatur mit 10 ccm Wasser und 5 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Stoffe gingen langsam in Lösung; aber schon ehe alles gelöst war, setzte Krystallabscheidung ein, und am nächsten Tage war ein dicker Krystallbrei von Allokaffein gebildet. Nach zwei Tagen wurde abgesaugt, die Krystallmasse (etwa 10.6 g) mit Wasser und

¹⁾ W. Wislicenus und H. Körber, diese Berichte **35**, 1991 [1902]; vergl. auch E. Fischer, diese Berichte **30**, 552 [1897].

dann mit wenig Alkohol gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet; im Wasserdampf-Trockenschranke würde sie sich infolge Anwesenheit von Spuren Dimethylalloxan rötlich färben. Das Filtrat wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und feuchtem Kaliumhydroxyd bei Zimmertemperatur eingedampft; die dabei entstandene Krystallmasse wurde mit wenig Wasser verrieben und abgesaugt; so wurden noch weitere 0.3—0.6 g Allokaffein gewonnen. Die Gesamtausbeute beträgt also 10.9—11.2 g (ber. 11.35 g). Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingeeengt, der Rückstand im Trockenschranke bei 120° getrocknet, mehrfach mit Essigester ausgekocht und wieder getrocknet. Es blieben 3.3 g farblose Krystalle, die sich als Methylammoniumchlorid erwiesen. Methylammoniumchlorid löst sich in Benzol, Äther, Chloroform, Essigester kaum oder gar nicht, dagegen leicht in Wasser, Eisessig und Alkohol. Aus konzentrierter, alkoholischer oder Eisessig-Lösung krystallisiert es auf Zusatz von Äther schön aus, schmilzt dann scharf bei 231—232°, sublimiert und kann außer durch den Schmelzpunkt leicht durch die typische Krystallform des platinchlorwasserstoffsäuren Salzes, nämlich sechseckige Blättchen, durch seinen Halogengehalt usw. erkannt werden. Die erhaltene Masse Methylammoniumchlorid entspricht der Theorie (ber. 3.4 g). Der Essigester-Auszug gab nach Einengen eine geringe Menge hübscher Kryställchen des im Überschuß angewandten Dimethylharnstoffs.

Das so gewonnene Allokaffein war fast rein. Durch Krystallisation aus 700 g Alkohol werden aus 10.9 g 10.8 g Reinprodukt erhalten, das nunmehr im Wasserdampf-Trockenschranke getrocknet werden durfte. Die Ausbeute übersteigt also 95 % der Theorie. Dies Verfahren ist zur Allokaffein-Bereitung vor allen übrigen zu empfehlen. Die Umsetzung entspricht der Gleichung:



Auch in kleinem Maßstabe gelingt die Umsetzung gleich gut. Aus 2 g Dimethylalloxan wurden so mehrfach 1.7—1.9 g Allokaffein (ber. 2.2 g) und 0.45 g Methylammoniumchlorid (ber. 0.66) erhalten. Wird bei der Darstellung erheblich weniger Chlorwasserstoff zugesetzt, als angegeben ist, so sind der Krystallmasse am nächsten Tage reichlich tiefrote Kryställchen beigemischt, die durch mehrfaches Verreiben und Waschen mit Wasser weggelöst werden können. Sie wurden nicht näher untersucht, bestehen aber höchst wahrscheinlich aus methyliertem Murexid.

3. In neutraler, wäßriger Lösung. Um zu prüfen, ob die Umsetzung zwischen Dimethylalloxan und Dimethylharnstoff nicht beim Glykol zum Stehen gebracht werden kann, wurden beide unter Ausschluß von Säure in wäßriger Lösung auf einander einwirken gelassen. Aber auch so bildete sich Allokaffein; da das eben erwähnte rote Nebenprodukt dabei in größerer Menge entstand, war die Ausbeute geringer.

1 g krystallwasserhaltiges Dimethylalloxan und 0.5 g Dimethylharnstoff lösten sich in 2 g Wasser bei Zimmertemperatur langsam auf. Bald färbte sich die Lösung tief purpurrot, und nach einer Stunde begann Krystallab-

scheidung. Am nächsten Morgen lag ein dicker Krystallbrei vor, der aus den typischen Allokaffein-Krystallen und Büscheln fuchsinroter Nadeln bestand. Durch Verreiben und wiederholtes Auswaschen mit Wasser konnten die letzteren größtenteils entfernt werden, worauf das Allokaffein aus Alkohol krystallisiert wurde. Ausbeute 0.5 g.

Die Bildung des roten Nebenproduktes konnte durch Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd vermieden werden; doch sank die Ausbeute von Allokaffein noch weiter, nämlich auf 0.3 g.

Diese Versuche unter 2. und 3. lehren, daß Spaltung und Übergang von Tetramethyl-harnsäureglykol in Allokaffein weder durch niedrigere Umsetzungstemperatur, noch durch Fernhalten von Säure vermieden werden kann. Tetramethyl-harnsäureglykol muß also ein außerordentlich unbeständiger Stoff sein; seine Unbeständigkeit beruht auf dem Vorhandensein von Methylgruppen im Alloxankerne.

4. In Eisessig-Lösung. Auch in Gegenwart von Eisessig vereinigen sich Dimethylalloxan und Dimethylharnstoff zu Allokaffein. Einmal wurde 1 g Dimethylalloxan-Pulver mit einer Lösung von 0.5 g *symm.* Dimethylharnstoff in 1 g Eisessig bei 70—80° umgesetzt; ein anderes Mal wurde das Gemisch beider mit Eisessig bei Zimmertemperatur stehen gelassen. In beiden Fällen bildete sich in fast quantitativer Ausbeute Allokaffein und daneben ein wenig des mehrfach erwähnten roten Stoffes.

Synthese von Allokaffein aus Monomethyl-alloxan und Dimethyl-harnstoff.

1 g gepulvertes Methylalloxan-monohydrat und 0.7 g Dimethylharnstoff lösten sich leicht in 5 g Wasser. Nach Zugabe von 2 g konzentrierter Salzsäure blieb die Mischung im Vakuumexsiccator neben Schwefelsäure und angefeuchtetem Kaliumhydroxyd über Nacht stehen. Der dabei gebildete dicke Krystallbrei wurde abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat gab bei nochmaligem Eindunsten im Vakuumexsiccator und Aufnehmen mit wenig kaltem Wasser noch eine zweite Portion von 0.05 g, zusammen 0.95 g (ber. 1.30 g). Durch Krystallisation aus Alkohol wurden 0.9 g reines Allokaffein erhalten.

Das Filtrat vom zweiten Roh-Allokaffein hinterließ beim völligen Eindunsten im Vakuumexsiccator eine schmierige Krystallmasse. Sie wurde mit Alkohol befeuchtet und abgesaugt. Es blieben 0.2 g reines Ammoniumchlorid, das durch Löslichkeit, Sublimation und Krystallform des platinchlorwasserstoffsäuren Salzes identifiziert und als methylaminfrei befunden wurde. Den erhaltenen 0.95 g Allokaffein würden 0.22 g Ammoniumchlorid entsprechen.

Besonders interessant ist bei dieser Synthese, daß die Methyl-amingruppe des Methylalloxans der entstehenden Verbindung erhalten bleibt, und daß nur Ammoniak austritt. Bei Bildung des — unbeständigen — 1.7.9-Trimethyl-harnsäureglykols ist das Methyl des Alloxans also an Stelle 1 und nicht an Stelle 3 getreten.

Allokaffein aus 1.3-Dimethyl-kaffolid über dessen Silbersalz.

1.3-Dimethylkaffolid setzt sich in wäßriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd in der Weise um, daß ein Wasserstoffatom durch Silber ersetzt wird; dafür kommt nur das einzige nicht als Methylwasserstoff vorhandene Wasserstoffatom in Stellung 7 in Frage. Die Silberverbindung ist demnach als 1.3-Dimethylkaffolid-7-silber zu bezeichnen. Sie reagiert mit Methyljodid in offenem Gefäße schon bei Zimmertemperatur oder nach kurzem Anwärmen und setzt sich fast quantitativ zu 1.3.7-Trimethylkaffolid um; dies ist mit Allokaffein identisch.

1.3-Dimethyl-kaffolid-7-silber. Eine warme, ziemlich konzentrierte, wäßrige Lösung von 2 g 1.3-Dimethylkaffolid wurde mit feuchtem, gut ausgewaschenem Silberoxyd geschüttelt und nach kurzer Zeit noch warm filtriert. Beim Abkühlen krystallisierte das Silbersalz langsam in farblosen, dicken Krusten aus; es konnte aus warmem Wasser bequem umkrystallisiert werden, wobei farblose, glänzende, dicke, vierseitige Säulen mit fast rechteckig aufgesetzter Endfläche kamen.

Die Analyse gab — wie auch sonst bei ähnlichen Silbersalzen — keine scharfen Werte.

0.2054 g Sbst.: 0.0671 g Ag. — 0.1510 g Sbst.: 0.0493 g Ag.

$C_7H_6O_5N_3Ag$. Ber. Ag 33.7. Gef. Ag 32.7, 32.6.

Methylierung zu 1.3.7-Trimethyl-kaffolid. Beim Übergießen von 2.5 g reinem Silbersalz, das mit wenig trockenem Silberoxyd¹⁾ gemengt war, mit Methyljodid setzte sofort lebhaft Reaktion ein, wobei die Mischung ins Sieden kam. Zuletzt wurde das Probierröhr mit dem Gemische zwei Stunden im Wasserbade erhitzt, wobei das überschüssige Methyljodid wegkochte. Der Rückstand wurde mehrfach mit Alkohol ausgekocht; aus dem eingeengten Filtrate krystallisierten 1.4 g (ber. 1.77 g) reines Allokaffein in typischer Krystallform vom Schmp. 205°.

Die direkte Methylierung von 1.3-Dimethylkaffolid mit Methylsulfat und Natronlauge ist möglich; doch ist die Ausbeute wenig befriedigend, weil Kaffolide in alkalischer Lösung sehr unbeständig sind. Aus 2.1 g 1.3-Dimethylkaffolid wurden nur 0.4 g Allokaffein erhalten.

Allokaffein aus 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoylharnstoff durch Methylieren.

Durch vorsichtiges Methylieren von 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylharnstoff in wäßriger Lösung mit Methylsulfat gelang es, das Wasserstoffatom in Stellung 7 durch Methyl zu ersetzen. Gleichzeitig tritt Ammoniak aus und Allokaffein entsteht:



¹⁾ Alkylierungen mit Silberoxyd sind von T. Purdie und von J. C. Irvine vielfach mit Erfolg ausgeführt worden. Vergl. z. B. Chem. News 86, 191 [1902]; Chem. Zentralbl. 1902, II, 1248.

Diese Darstellung von Allokaffein, die wegen der nebenhergehenden Spaltung des Allokaffeins zu Allokaffursäure und der entsprechenden des 1.3-Dimethylkaffolids wenig ergiebig ist, hat insofern ein großes Interesse, als sie zeigt, daß bei der Isomerisierung des 7.9-Dimethyl-harnsäureglykols kein Stoff entstehen kann, der ein Carboxyl besitzt; denn in diesem Falle müßte Methyl an das Carboxyl treten; was, wie gesagt, nicht der Fall ist.

Eine Lösung von 3 g 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylharnstoff in 3 cem Wasser wurde mit 4 g Methylsulfat versetzt und durch Zugabe von Natronlauge eben stets alkalisch erhalten. Aus der zuletzt schwach angesäuerten Lösung schieden sich beim Stehen über Nacht 1.8 g Krystallspieße ab, die sich nach Krystallisation aus Benzol als reines Allokaffein erwiesen. Schmp. 204—205°. Dieser Befund wurde durch die Löslichkeitsverhältnisse, die Krystallform, den Mischschmelzpunkt und die Analyse bestätigt.

0.1458 g Sbst.: 0.2230 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.1447 g Sbst.: 23.2 cem N (17°, 754.5 mm).

C₈H₉O₅N₃. Ber. C 42.3, H 4.0, N 18.5.

Gef. » 41.7, » 4.1, » 18.5.

Alle so erhaltenen Präparate von Allokaffein waren identisch mit einer Probe, die nach E. Fischers Vorschrift aus Tetramethylharnsäure dargestellt war.

Über die Eigenschaften des Allokaffeins ist zu bemerken: Meine Präparate von Allokaffein lösten sich in siedendem Alkohol mit der Löslichkeit etwa 1.6, in siedendem Wasser mit der Löslichkeit ungefähr 0.5; diese letztere Angabe gibt nur eine rohe Vorstellung der Löslichkeit in Wasser, da gleichzeitig Umsetzung eintritt. E. Fischer gab für sein Präparat die Löslichkeit 1.67 in siedendem Alkohol an und bemerkte, daß der Stoff in siedendem Wasser viel weniger löslich sei. Allokaffein löst sich leicht in heißem Eisessig (Löslichkeit etwa 30), weniger in Benzol (Löslichkeit etwa 3.5), Aceton, Chloroform und Anilin und äußerst wenig in Äther und Ligroin. Da seine Löslichkeit in Alkohol bei Zimmertemperatur minimal ist, ist Alkohol trotz der geringen Löslichkeit des Stoffes ein sehr bequemes Krystallisationsmittel: beim Abkühlen der Lösung krystallisiert fast alles wieder aus. Auch Benzol kann verwandt werden, doch muß das Filtrat stark eingeeengt werden, ehe Krystalle kommen. Für die Krystallisation größerer Präparate ist Eisessig bei weitem das zweckmäßigste Lösungsmittel; beim Umkrystallisieren von 10 g Allokaffein aus 50 g Eisessig kamen beim Abkühlen 9.3 g und aus der eingekochten Mutterlauge 0.5 g rein heraus.

Unsere Präparate von reinem Allokaffein schmolzen ohne Zersetzung bei 205° (k. Th.); Schmidt und Schilling gaben 196°,

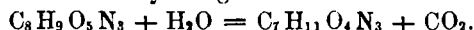
E. Fischer 203° (korr. 206°) an. Über die Krystallform unserer Präparate stellte Hr. Prof. A. Johnsen in Kiel fest:

Allokaffein. Das Krystallsystem ist anscheinend rhombisch, wie schon O. Lüdecke¹⁾ ermittelte, jedoch pseudohexagonal mit Drillingsbildung nach (110). Doppelbrechung nicht stark; negativ. Die Vertikalachse ist spitze Bisectrix. Der Achsenwinkel ist klein und für blaue Strahlen größer als für rote. Die Krystalle sind stets verdrillt und zeigen (110), (111) und ein (hhl); sie sind gestreckt nach der Vertikalachse. Farbe wasserhell. Die Oberfläche der Krystalle erscheint treppenförmig infolge oscillatorischen Wechsels von (110) und (111).

Kleine Mengen Allokaffein lassen sich ohne Zersetzung destillieren. Allokaffein ist überhaupt das beständigste aller bisher bekannten Kaffolide.

1,3-Dimethyl-5-oxy-hydantoyl-methylamid (Allokaffursäure).

Allokaffursäure wurde von Schmidt und Schilling²⁾ entdeckt und »Methyl-kaffursäure« genannt. Ihre Untersuchung wurde von Torrey³⁾ wiederholt und vollständig bestätigt. Allokaffursäure entsteht beim Kochen einer wäßrigen Allokaffein-Lösung unter Wasser-Aufnahme und Kohlendioxyd-Abgabe:



Wir verwandten zu ihrer Darstellung gewöhnlich 4 g Allokaffein und 150 ccm Wasser, die in bedecktem Becherglase 1—2 Stunden bis zur Lösung gekocht wurden. Dann wurde zunächst auf freier Flamme, später auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Ausbeute 3.5 g, d. h. quantitativ. Der strahlig erstarrende Rückstand ist für präparative Zwecke genügend rein; er kann leicht im Erlenmeyer-Kölbchen aus wenig Essigester krystallisiert werden. Ein Zusatz von Äther, der für die Krystallisation weniger reiner Präparate empfehlenswert ist, war hier nicht erforderlich. Es kamen zu Büscheln vereinigte, vierkantige, schräg abgeschnittene Säulen oder flache, dachförmig endigende Lamellen.

Allokaffursäure schmilzt ohne Zersetzung bei 168¹/₂—169¹/₂° (k. Th.), vorausgesetzt, daß das Präparat vorher schon einmal geschmolzen war. Wird die Schmelzpunktsbestimmung mit einem aus Essigester krystallisierten Präparate ausgeführt, so beobachtet man von 155° ab leichtes Sintern und bei 165—166° etwa Schmelzen. Verwendet man dagegen Krystalle, die in der Lösung, aus der sie ge-

¹⁾ O. Lüdecke, Ann. d. Chem. **228**, 170 [1885]. In Beilsteins Handbuch 3. Aufl., III, 962 findet sich ohne Zitat die Angabe, daß Allokaffein aus Wasser in trimetrischen Krystallen käme.

²⁾ E. Schmidt und E. Schilling, Ann. d. Chem. **228**, 171 [1885].

³⁾ H. A. Torrey, diese Berichte **31**, 2160 [1898].

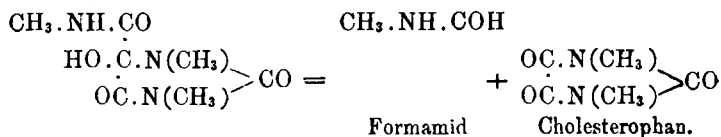
kommen sind, längere Zeit — z. B. zwei Monate — gestanden haben, wobei sie gewachsen sind, aber schlechter ausgebildet erscheinen, so findet man höhere Schmelzpunkte. Wir beobachteten von 168° ab leichtes Sintern und zwischen 175 — 185° unscharfes Schmelzen. Diese Schmelzpunktserhöhung beim Stehenlassen der Krystalle mit der Mutterlauge hat schon Torrey beobachtet. Sehr eigenartig und für den Stoff charakteristisch ist nun, daß sowohl die höher als auch die niedriger schmelzenden Proben nach dem Erstarren bei erneuter Schmelzpunktsbestimmung nunmehr scharf bei $168\frac{1}{2}$ — $169\frac{1}{2}^{\circ}$ schmelzen; und zwar gleichgültig, ob die Probe von selbst erstarrt oder mit einem beliebigen der beiden Präparate angeimpft war.

Allokaffursäure löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, weniger und langsamer in Essigester und kaum in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Beim Kochen mit Thionylchlorid verändert sie sich nicht, krystallisiert vielmehr aus der Lösung unverändert und reichlich wieder aus. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird sie nur sehr langsam unter Abspaltung von etwas Methylamin angegriffen. Die Hauptmenge wurde aus dem Abdampfungsrückstande unverändert zurückerhalten; der Unterschied in der Beständigkeit gegen 1.3-Dimethyl-5-oxyhydantoylamid ist bemerkenswert. Allokaffursäure erwies sich, wie zu erwarten war, optisch-inaktiv.

Spaltung von Allokaffursäure beim Destillieren.

Allokaffursäure läßt sich leicht destillieren, verändert sich dabei aber, wie der auftretende Geruch nach Acetamid zeigt. Das sofort erstarrende Destillat wurde zunächst aus Chloroform und dann noch einmal aus Wasser krystallisiert. So wurde in reichlicher Ausbeute Cholesterophan (Schmp. 154° ohne Zersetzung) erhalten; aus Wasser sehr dünne, stark glänzende Tafeln von rhombischem oder sechsseitigem Umriss und Wachstumsformen davon. Die Chloroform-Mutterlauge wurde eingedunstet. Eine Probe des Rückstandes entwickelte mit einem Tropfen Natronlauge Methylamin, das am Geruche und der Krystallform des platinchlorwasserstoffsäuren Salzes erkannt wurde. Eine zweite Probe wurde mit etwas verdünnter Schwefelsäure destilliert; im Destillate konnte Ameisensäure durch ihre reduzierende Wirkung auf Mercurichlorid und Silberammoniaknitrat nachgewiesen werden.

Die Spaltung verläuft nach folgendem Schema:



Sie entspricht der Spaltung von Milchsäure in Acetaldehyd und Ameisensäure:



Die freie Hydroxylgruppe der Allokaffursäure in Stellung 5 wurde durch Darstellung einer Acetylverbindung, eines Äthyl- und Methyläthers, nachgewiesen. Besonders wichtig ist die Acetylverbindung, deren Existenz dafür spricht, daß Allokaffursäure kein Carboxyl enthält, also keine wahre Carbonsäure ist. Das Hydroxyl ist durch die Nachbarschaft zweier Carbonyle so stark acidifiziert, daß es sich fast ebenso leicht wie das Hydroxyl eines Carboxyls mit Alkohol und Chlorwasserstoff veräthern läßt. Ein ähnliches Verhalten zeigten die Diphenylglyoxalonglykole¹⁾.

5'-Acetyl-allokaffursäure.

Eine Lösung von 1 g Allokaffursäure in 5 g Essigsäureanhydrid wurde 1½ Stunden unter Rückfluß gekocht und dann auf ein Drittel eingengt. Beim Erkalten erstarrte sie zu einem dicken Krystallbrei, der nach mehreren Stunden abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde; 1.2 g. Das Filtrat gab nach weiterem Einengen noch 0.1 g. Ausbeute 1.3 g; ber. 1.4 g. Umkrystallisiert wurde aus wenig Aceton unter Zusatz von Benzol; es krystallisierten gut ausgebildete, flächenreiche Prismen, die zuweilen zu schiefen Zwillingskreuzen zusammengelagert waren. Reinausbeute 1.2 g. Der Schmelzpunkt wurde am kurzen Thermometer bei 194½—195½° (ohne Zersetzung) beobachtet; die Schmelzpunktsbestimmung konnte mit derselben Probe mehrfach wiederholt werden. Das Rohprodukt schmolz bei der gleichen Temperatur. Zur Analyse wurde das Präparat bei 120° getrocknet.

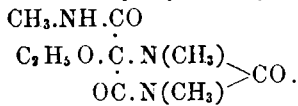
0.1513 g Sbst.: 0.2457 g CO₂, 0.0738 g H₂O. — 0.1516 g Sbst.: 22.3 ccm N (14°, 754.5 mm).

C₉H₁₃O₅N₃. Ber. C 44.4, H 5.4, N 17.3.
Gef. » 44.3, » 5.5, » 17.2.

Die Acetylverbindung löste sich kaum in Äther, sehr wenig in Benzol, reichlich in Alkohol, Eisessig und Aceton (Löslichkeit etwa 19) und sehr leicht in Chloroform. Sehr gut ausgebildete Krystalle kamen aus einem Gemische von Chloroform und Benzol. Auch aus Wasser, in dem sich die Acetylverbindung weniger leicht löst, kamen Krystalle; Verseifung war dabei nicht wahrzunehmen.

¹⁾ H. Biltz, Ann. d. Chem. **368**, 167 [1909].

1.3-Dimethyl-5-äthoxy-hydantoyl-methylamid,



5'-Äthyl-allokaffursäure.

Eine Lösung von 1 g Allokaffursäure in 10 g wasserfreiem Alkohol wurde zunächst ohne Kühlung, und als das Gas nicht mehr absorbiert wurde, unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach mehreren Stunden wurde die Lösung unter dauerndem Einleiten von Chlorwasserstoff langsam in einem Bechergläschen auf dem Wasserbade eingedampft. Der zunächst amorphe Rückstand bestand aus dem Äthyläther und aus unveränderter Allokaffursäure. Zur Trennung wurde das Gemisch bei Zimmertemperatur mit Chloroform verrieben, das die Allokaffursäure und etwas Methylammoniumchlorid ungelöst läßt. Das Filtrat wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und im verschlossenen Kölbchen nach Zusatz von etwas Äther krystallisieren gelassen. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen, die Mutterlauge weiter eingengt und wieder mit Äther-Zusatz krystallisieren gelassen. Die letzten Mutterlaugen enthielten in sehr geringer Menge ein in Äther leicht lösliches Nebenprodukt, das wohl durch Verseifung der Säure-Methylamidgruppe entstanden ist. So wurden bei mehreren Versuchen je etwa 0.7—0.8 g Äther gewonnen. Die erhaltenen Präparate schmolzen bei 112—113° ohne Zersetzung, jedoch nicht ganz scharf; einige Grade zuvor war Sintern zu beobachten.

Die Krystalle sind gut ausgebildete Prismen oder bei schneller Abscheidung Nadelchen, die häufig zu Büscheln vereinigt sind. Bezüglich der ersteren stellte Hr. Prof. A. Johnsen, Kiel, fest:

5'-Äthyl-allokaffursäure. Krystallsystem monoklin. Flächen (110), (011), (111), (010), (hko); etwas gestreckt parallel c; optische Achsenebene parallel (010); wasserhell.

Bei Herstellung im größeren Maßstabe ist besonders darauf zu achten, daß Feuchtigkeit beim Eindampfen der chlorwasserstoffgesättigten, alkoholischen Lösung fern gehalten wird, da sie die Verseifung des Äthers und andererseits Verseifung der Säure-Methylamidgruppe begünstigt. Man dampft dann zweckmäßig im Vakuum auf dem Wasserbade ein, zieht den Rückstand mit Chloroform aus und verarbeitet die Chloroformlösung in der angegebenen Weise.

0.1360 g Sbst.: 0.2342 g CO₂, 0.0824 g H₂O. — 0.1374 g Sbst.: 21.8 ccm N (14°, 762 mm).

C₉H₁₅O₄N₃. Ber. C 47.1, H 6.6, N 18.4.

Gef. » 47.0, » 6.8, » 18.7.

Der Äthyläther löst sich äußerst leicht in Alkohol, Essigester und Wasser, leicht in Benzol und Chloroform, dagegen kaum in Äther und Ligroin. Eine Probe konnte im Probiergläschen ohne wesentliche Zersetzung destilliert werden, während Allokaffursäure dabei zerfällt; das farblose, zunächst amorphe Destillat sonderte langsam einige Kryställchen ab und er-

starrte dann bei Wasserbad-Temperatur bald völlig zu einer Krystallmasse, die nach Waschen mit Äther den richtigen Schmelzpunkt des Äthyläthers zeigte. Auch beim Eindampfen seiner wäßrigen Lösung auf dem Wasserbade veränderte sich der Äthyläther nicht; ebensowenig bei kurzem Kochen mit konzentrierter Salzsäure. Wurde er dagegen zweimal mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade abgeraucht, so erfolgte Verseifung; aus 0.3 g wurden 0.2 g reine Allokaffursäure erhalten. Ein sehr kleiner Bruchteil der Allokaffursäure war dabei zersetzt worden, wie daraus folgte, daß beim Auskochen des Abdampfungsrückstandes mit reichlicher Menge Chloroform einige Kryställchen Methylammoniumchlorid zurückblieben. Aus der Chloroformlösung krystallisierte die Allokaffursäure in glänzenden, äußerst dünnen, rechteckigen Tafeln mit abgeschrägten Ecken; die Krystalle wurden beim Trocknen trüb und sahen deshalb unter dem Mikroskope nicht ganz farblos aus, wie das bei anderen Stoffen gelegentlich ebenfalls zu beobachten war; sie waren aber völlig rein.

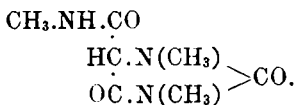
1.3-Dimethyl-5-methoxy-hydantoyl-methylamid.
5'-Methyl-alkokaffursäure.

Der Methyläther wurde in der gleichen Weise wie der Äthyläther hergestellt und gereinigt. Aus 0.5 g Allokaffursäure wurden nach zweimaliger Krystallisation aus Chloroform und Äther 0.2 g Methyläther gewonnen. Der Schmelzpunkt lag bei 121—122°, war aber nicht sehr scharf und würde bei einer Neudarstellung in größerem Maßstabe vielleicht um ein paar Grade höher gefunden werden.

0.1391 g Sbst.: 23.3 ccm N (15°, 758 mm).

$C_8H_{13}O_4N_3$. Ber. N 19.6. Gef. N 19.5.

1.3-Dimethyl-hydantoyl-methylamid (Desoxy-alkokaffursäure),



4 g Allokaffursäure wurden mit 12 g Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1.96 übergossen; durch Zusatz von etwas Jodphosphonium wurde entfärbt und damit fortgefahren, sobald sich nach einigem Umschütteln und gelegentlichem, vorsichtigem Anwärmen auf dem Wasserbade wieder freies Jod abgeschieden hatte. Als nach etwa einer Stunde Jod nur noch langsam frei wurde, wurde nach erneuter Zugabe von Jodphosphonium kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, die farblose Lösung stark mit Wasser verdünnt und durch Zugabe von Bleicarbonat, später von Bleihydroxyd von Jodwasserstoff und Phosphorsäure befreit. Das durch Waschwasser weiterhin verdünnte Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit und im Vakuum auf dem Wasserbade völlig eingedampft; nach Entfernung des Wassers begann der Rückstand in schönen Nadelchen zu sublimieren. Er wurde mit

wenig wasserfreiem Alkohol aus dem Kölbchen gelöst. Aus dem eingeeengten Filtrate kamen schöne, farblose, flache Prismen mit schräger oder dachförmiger Endigung in fast quantitativer Ausbeute: 3.3 g (ber. 3.7 g). Nach Umkrystallisation aus Alkohol war das Präparat rein. Schmp. 180°, Sintern von etwa 170° ab. Aus der stark eingeeengten Mutterlauge kamen feine Nadelchen vom Schmp. 220° (Zers.); ihrer geringen Menge (0.05—0.1 g) wegen konnten sie nicht aufgeklärt werden.

Der Stoff löste sich leicht in kochendem Alkohol (Löslichkeit etwa 17^{1/2}), Methylalkohol, Aceton, Essigsäure, Chloroform, wenig in Essigester und kaum in Äther, Benzol und Ligroin. Da er in kaltem Alkohol sich nur wenig löst, so kann er aus Alkohol bequem krystallisiert werden.

0.1387 g Sbst.: 0.2302 g CO₂, 0.0754 g H₂O. — 0.1406 g Sbst.: 27.0 ccm N (20°, 778 mm).

C₇H₁₁O₃N₃. Ber. C 45.4, H 6.0, N 22.7.
Gef. » 45.3, » 6.1, » 22.6.

Mit Bariumhypophosphitlösung konnte Allokaffursäure nicht reduziert werden. Beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade veränderte sie sich nicht; als Bariumhydroxyd zugesetzt wurde, erfolgte Spaltung in Methylamin, Mesoxalsäure und Dimethylarnstoff.

Die Reduktion von Allokaffursäure zu Desoxy-alkokaffursäure spricht für unsere Auffassung der Allokaffursäure als Methylamid einer substituierten Milchsäure. Sie hat Analoge in der Reduktion der Milchsäure mit Jodwasserstoff zu Propionsäure¹⁾ oder der Benzilsäure zu Diphenylessigsäure²⁾.

Oxydation von Desoxy-alkokaffursäure zu Allokaffursäure.

Eine Lösung von 0.5 g Desoxy-alkokaffursäure in 30 g Wasser wurde bei Zimmertemperatur mit Chlor gesättigt und dann auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieben 0.5 g Allokaffursäure in strahligen Krystallen zurück; sie zeigte nach Krystallisation aus Essigester (Ausbeute 0.45 g) das typische Verhalten des Stoffes beim Schmelzen.

Die Reaktion entspricht der bekannten Überführung von Säuren in α-Halogenensäuren und deren Umsetzung mit Wasser zu α-Oxysäuren, z. B. Diphenylessigsäure → Diphenylbromessigsäure → Benzilsäure³⁾.

¹⁾ E. Lautemann, Ann. d. Chem. **113**, 217 [1860].

²⁾ A. Jena, Ann. d. Chem. **155**, 84 [1870].

³⁾ R. Symons und Th. Zincke, Ann. d. Chem. **171**, 131 [1874].

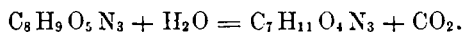
Versuche zur Spaltung der Desoxy-alkokaffursäure mit Basen.

Beim Erwärmen von Desoxy-alkokaffursäure mit der fünffachen Masse krystallisierten Bariumhydroxyds und der 50-fachen Masse Wasser auf dem Wasserbade entwich reichlich Methylamin. Gleichzeitig kam ein weißer Niederschlag, dessen Masse 1 Mol. Bariumcarbonat entsprach und aus diesem, wenn nicht ganz, so doch größtenteils, bestand. Im Filtrate hätte Dimethylhydantoin enthalten sein können, doch gelang es auf keine Weise, diesen bis jetzt unbekanntem Stoff zu isolieren.

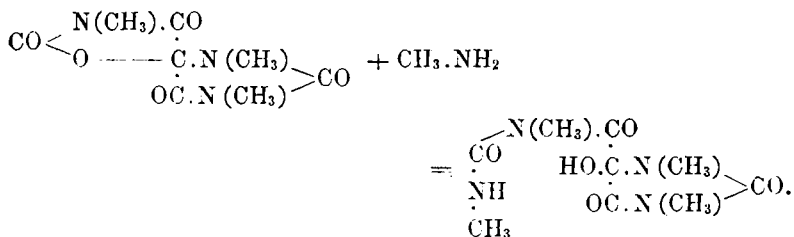
Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf Allokaffein.

Ehe die Konstitution des Allokaffeins erkannt war, kam, wie in der Einleitung ausgeführt ist, die dort verzeichnete oder eine ähnliche Formel eines Dicarbonsäureanhydrids in Frage. Um auf sie zu prüfen, habe ich die Einwirkung von Methylamin auf Allokaffein studiert: ein Dicarbonsäureanhydrid hätte dabei mit zwei Mol. Methylamin unter Abgabe eines Mol. Wasser ein Dicarbonsäuremethylamid geben können, dessen Existenz für die Formulierung des Allokaffeins von Bedeutung gewesen wäre.

Ein solches Säuremethylamid bildet sich jedoch nicht. Vielmehr ist aus der Umsetzung nur Allokaffursäure und symmetrischer Dimethylharnstoff zu isolieren; beide in reichlicher Ausbeute. Allokaffein verliert unter Aufnahme eines Mol. Wasser also ein Mol. Kohlendioxyd:



Auffallend ist die Bildung von Dimethylharnstoff, der aus Methylamin und Kohlensäure direkt nicht entsteht. Ich erkläre sie mir so, daß zunächst ein Mol. Methylamin an Allokaffein tritt:



Dieser Tetramethyl-5-oxyhydantoylharnstoff geht dann unter den Versuchsbedingungen sofort mit einem zweiten Mol. Methylamin in Dimethylharnstoff und Allokaffursäure über:

die Ausbeute besser. Aus 0.5 g Allokaffein wurden 0.4 g rohe und 0.31 g reine Allokaffursäure erhalten (ber. 0.45 g).

Allokaffein und Äthylamin. Aus 1 g Allokaffein und 2 g 33-prozentiger alkoholischer Äthylaminlösung wurden in gleicher Weise 0.88 g Allokaffursäure (ber. 0.89 g) erhalten. Das Filtrat wurde durch Eindampfen völlig vom Essigester befreit; aus Äther krystallisierte der Rückstand in langen, stark seidenglänzenden, biegsamen Nadeln von Diäthylharnstoff, der zunächst zwischen 90—100° schmolz und erst nach Umkrystallisieren aus einigen Tropfen Wasser den richtigen Schmelzpunkt des Diäthylharnstoffs 112—113° zeigte. Ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches. Ausbeute 0.44 g (ber. 0.51 g).

Bei einem anderen Versuche wurde Äthylamin ohne Lösungsmittel verwandt. 0.5 g Allokaffein lösten sich in 1 Stunde in 1 g Äthylamin zu einer dickkölgigen Lösung. Sie blieb im Vakuumexsiccator stehen, bis sie nicht mehr nach Äthylamin roch. Der Rückstand gab aus wenig Chloroform und Äther schöne Krystalldrusen von Allokaffursäure. Das Filtrat gab nach Eindunsten und Erwärmen des Rückstandes mit Äther den Rest Allokaffursäure: insgesamt 0.43 g (ber. 0.44 g). Die ätherische Lösung hinterließ beim Eindampfen die berechnete Masse Diäthylharnstoff, der nach Krystallisation aus wenig Alkohol rein war.

Allokaffein und Ammoniak. Allokaffein löste sich in alkoholischer Ammoniaklösung nur sehr langsam auf. Das Filtrat gab im Vakuumexsiccator einen farblosen Sirup mit einigen Kryställchen Allokaffursäure. Eine quantitative Trennung von Allokaffursäure und Harnstoff ließ sich wegen der gleichen Löslichkeiten beider Stoffe nur dadurch ermöglichen, daß der Harnstoff durch Salpetersäure in Nitrat übergeführt wurde. Nun ließ sich die Allokaffursäure mit heißem Essigester ausziehen, wobei Harnstoffnitrat, Schmp. 165—166° (statt 168°) zurückblieb. Aus 1 g Allokaffein wurden 0.8 g Allokaffursäure (ber. 0.89 g) und 0.4 g Harnstoffnitrat (ber. 0.55 g) erhalten.

Kaffein-methylhydroxyd.

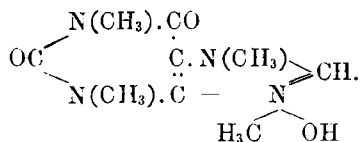
E. Schmidt¹⁾ fand, daß Alkylhalogenide sich an Kaffein anlagern können. Das Methyljodid-Additionsprodukt wurde mit Silberoxyd zu Kaffein-methylhydroxyd²⁾ umgesetzt, das mit einem Mol. Wasser krystallisierte: $C_8H_{10}O_2N_4, CH_3.OH, H_2O$. Da Kaffeinmethylhydroxyd bei energischer Spaltung nie Ammoniak liefert, sondern nur Methylamin oder Derivate von ihm, schlossen Schmidt und Schilling, daß der Methylalkohol an das nicht methylierte Stickstoffatom 9 des Kaffeins gelagert ist. Ihre Ansicht hat durch die vorstehende Untersuchung eine Bestätigung erfahren.

Schmidt und Schilling haben Kaffeinmethylhydroxyd auf verschiedene Weise in Allokaffein überführen können. Nun ist im Vor-

¹⁾ E. Schmidt, Ann. d. Chem. **217**, 286 [1833].

²⁾ E. Schmidt und E. Schilling, Ann. d. Chem. **228**, 143 [1885].

stehenden gezeigt, daß Allokaffein an Stelle 3, die der Stelle 9 des Kaffeins entspricht, ein Methyl enthält. Woraus sich der rückläufige Schluß ergibt, daß Schmidt und Schillings Kaffein-methylhydroxyd ihrer Annahme entsprechend folgende Konstitutionsformel besitzt:



Die vorstehende Arbeit ist sehr wesentlich durch freundliche Überlassung von Ausgangsmaterialien unterstützt worden, wofür ich den Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld zu lebhaftem Danke verpflichtet bin.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

251. Heinrich Biltz: Über den Abbau der 1.3.7-Trimethylharnsäure und des Kaffeins und über das Apokaffein.

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit Hrn. P. Krebs.)

(Eingegangen am 13. Mai 1910.)

In einer ganz ausgezeichneten Experimentaluntersuchung hat E. Fischer¹⁾ in den Jahren 1881/82 das Kaffein vollständig abgebaut. Die Resultate dieser ausgedehnten Arbeit haben mich ganz wesentlich veranlaßt, meine Untersuchungen über Glyoxalone auf die Harnsäure-Gruppe auszudehnen. Dabei ergab sich, und ein Vergleich seiner Veröffentlichung mit den vorstehenden Berichten über meine Versuche zeigt das im einzelnen, daß zahlreiche der von E. Fischer aufgefundenen Methoden direkt übernommen werden konnten; nur in der Erklärung wurde abgewichen.

E. Fischer erklärte die von ihm aufgefundenene Stoffreihe folgendermaßen: Durch Einwirkung von Brom und weiterhin Wasser auf Kaffein wurde Hydroxykaffein gewonnen, das mit Brom und Alkohol in Diäthoxy-hydroxykaffein überging. Dieses gab beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure neben anderen Stoffen Apokaffein. Apokaffein ging beim Kochen mit Wasser unter Aufnahme eines Mols Wasser und Abgabe eines Mols Kohlendioxyd in Kaffursäure über, aus der mit Jodwasserstoff ein Sauerstoffatom entfernt werden konnte; und die entstehende Hydrokaffursäure zerfiel mit

¹⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. **215**, 253 [1882].