

Notizen über das Caffein

von

Dr. Robert Leipen.

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag, Prof. Dr. Maly.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. April 1889.)

I. Oxydation des Caffeins durch Ozon.

Über Anrathen des Herrn Prof. Dr. Maly habe ich die Einwirkung von Ozon auf Caffein untersucht, einerseits mit Rücksicht auf das Verhalten der in nahem Zusammenhange damit stehenden Harnsäure, welche nach den Versuchen von Gorup-Besanez¹ durch Ozon unter Entstehung von Allantoin und Harnstoff glatt oxydirt wird, anderseits mit Rücksicht auf die zahlreichen anderen Oxydationsversuche mit Caffein, welche sämmtlich in saurerer Lösung vorgenommen worden waren, wie die mit Salpetersäure, Chlor und Bromwasser, Chromsäuremischung und schliesslich Salzsäure mit Kaliumchlorat.

Die Ausführung des Versuches geschah in folgender Weise:

Das aus einem grossen Gasometer strömende Sauerstoffgas wurde nach dem Trocknen mittels der stillen elektrischen Entladung in einer Siemens'schen Röhre ozonisirt und durch zwei hinter einander angebrachte Drechsel'sche Waschflaschen geleitet, welche das Caffein in Wasser suspendirt enthielten.

Die Verbindungen wurden mit Gyps, Kork und Glasröhren hergestellt, und die Reaction als beendet angesehen, sobald in den vorgelegten Flaschen alles in Lösung gegangen war. Bei Anwendung von 2—3 g Caffein pflegte dies nach ungefähr 24stündiger Einwirkung zu erfolgen.

¹ Gorup-Besanez, Ann. 110, S. 94.

Die erhaltene Lösung, auf dem Wasserbade bei niedriger Temperatur eingeengt, schied beim Abkühlen dünne Krystallblätter ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser die Eigenschaften des Cholesterophans (Dimethylparabansäure) zeigten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 145° — 146° ; mit Chlorcalcium und Ammoniak erwärmt gab ihre Lösung einen Niederschlag von Calciumoxalat. Bleizucker mit Ammoniak fällte Bleioxalat.

Bei der Verbrennung ergaben 0.2320 g Substanz 0.3553 CO_2 und $0.0912\text{ H}_2\text{O}$.

	Berechnet für $\text{C}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{H}_6$	Gefunden
C_5	42.2	41.8
H_6	4.2	4.4

Nachdem dies festgestellt war, wurde die Flüssigkeit zur Entfernung der noch vorhandenen Quantität der Dimethylparabansäure mit Äther ausgeschüttelt, und die wässrige Flüssigkeit weiter eingedunstet. Das Auftreten der Dimethylparabansäure machte es wahrscheinlich, dass der ganze Oxydationsvorgang ähnlich wie bei der Oxydation des Caffeins mit Chromsäure verläuft; nur war zu prüfen, ob der nach Abspaltung des Cholesterophans verbleibende Rest auch hier in Kohlendioxyd, Ammoniak und Methylamin zerfiel, oder in dem Reactionsproduct Methylharnstoff als solcher vorhanden war.

Ein Theil der Lösung wurde daher zur Abscheidung etwa vorhandenen Methylharnstoffes mit Salpetersäure, ein anderer mit Oxalsäure versetzt; es entstand nur mit dem letzteren Reagens eine Fällung, welche jedoch kein Harnstoffoxalat, sondern ein aus dem in der Flüssigkeit noch vorhandenen, unzersetzten Caffein und Oxalsäure gebildetes Salz war, auf welches ich später noch zurückkommen werde.

Dagegen konnte durch Fällung mit Platinchlorid ein Niederschlag erhalten werden. Der durch Umkrystallisiren gereinigte, leichter lösliche Theil desselben erwies sich bei einer Platinbestimmung als Methylaminplatinchlorid.

0.3769 g Platindoppelsalz gaben nach dem Glühen 0.1575 g Platin.

Berechnet für $\underbrace{[N(CH_3)_2H_3Cl]_2PtCl_4}$	Gefunden
Pt. 41·3%	41·8%

Aus dem in Wasser schwerer löslichen Theile, dessen Menge ziemlich gering war, konnte Ammoniumplatinchlorid nur in der Weise analysenrein dargestellt werden, dass das Platindoppelsalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, der Salmiak von beigemengtem Methylaminchlorhydrat durch Waschen mit kleinen Mengen Alkohol befreit und wieder in das Platindoppelsalz verwandelt wurde.

0·1471 g Platindoppelsalz gaben nach dem Glühen 0·0651 g Platin.

Berechnet für $\underbrace{(NH_4Cl)_2PtCl_4}$	Gefunden
Pt. 43·9%	44·3%

Ausser den bisher angeführten Reactionsproducten tritt auch Kohlendioxyd auf, das in dem Gase nach dem Durchgange durch die Cafféinlösung mit Barytwasser nachgewiesen wurde.

Dass das Ammoniak in so geringer Menge vorgefunden wurde, könnte seinen Grund in einer partiellen Oxydation desselben durch das Ozon haben, denn die Cafféinlösungen reagirten nach dem Behandeln mit Ozon immer sauer und gaben, nachdem sie concentrirt worden waren, mit Eisenvitriol und Schwefelsäure die Salpetersäurereaction auch dann, wenn zwischen den Ozonisorator und die Absorptionsgefässe eine Röhre mit Bleisuperoxyd eingeschaltet wurde, um das eventuell aus dem dem Sauerstoff beigemengten Stickstoff entstehende Stickstoffdioxyd zurückzuhalten.

Bei einem in gleicher Weise mit Wasser allein angestellten Versuche gab dasselbe nach zehnstündigem Durchleiten des ozonisirten Sauerstoffes, nach dem Verdunsten unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge, keine Salpetersäurereaction mit Eisenvitriol und Schwefelsäure.

Die Oxydation des Cafféins mit Ozon geht somit in ganz gleicher Weise vor sich, wie jene mit Kaliumchromat und Schwefelsäure, indem als Reactionsproducte Dimethylpara-

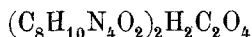
bansäure, Ammoniak, Methylamin und Kohlendioxyd entstehen.¹

Schliesslich sei noch eines Versuches Erwähnung gethan, der in analoger Weise mit Theobromin durchgeführt wurde. Die Einwirkung des Ozons geht hier aber so langsam vor sich, dass selbst nach circa 100stündigem Durchleiten des ozonisirten Sauerstoffes 1 g Theobromin zum grossen Theile unverändert geblieben war.

Durch eine qualitative Reaction mit Calciumchlorid und Ammoniak konnte auch hier die Entstehung einer Parabansäure constatirt werden.

II. Oxalsaures Caffein.

Es wurde bereits erwähnt, dass ich aus einer caffeinhaltigen Lösung durch Oxalsäure eine krystallinische Abscheidung erhalten hatte, deren Oxalsäuregehalt auf ein Caffeinoxalat



schliessen liess.

Die Entstehung desselben in einer verhältnismässig verdünnten Lösung schien mir im Gegensatze zu stehen zu den Beobachtungen, welche Schmidt² an den Caffeinsalzen der anorganischen und der Fettsäuren machte, welche durch Wasser insgesamt in ihre Componenten zerlegt werden.

Ich stellte daher das Oxalat aus Caffein und Oxalsäure her, und machte einige Versuche über die Beständigkeit dieser Verbindung.

Übergiesst man Caffein mit einer kalt bereiteten Oxalsäurelösung in geringem Überschusse und erhitzt, so erhält man in der Wärme eine klare Lösung, die beim Abkühlen farblose Krystallnadeln abscheidet, welche nach dem Waschen mit kaltem Wasser reines oxalsaures Caffein sind.

¹ Maly und Hinteregger, diese Berichte, Bd. 83, II. Abth., Jänner 1881, oder Monatshefte für Chemie, II, 138.

² Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 815.

Die Beständigkeit dieses Salzes wurde einerseits durch wiederholtes bis siebenmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, anderseits auch dadurch geprüft, dass eine Quantität des Salzes (bei Gelegenheit der Löslichkeitsbestimmung) mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge von Wasser behandelt, die Lösung eingedunstet und im Rückstande der Oxalsäuregehalt durch Fällung als Calciumoxalat bestimmt wurde. Das Resultat dieser Analyse (7) beweist, dass auch durch kaltes Wasser dem Salze die leichter als Caffeïn lösliche Oxalsäure nicht entzogen wird.

Die analytischen Belege sind im Folgenden zusammengestellt.

Die Oxalsäurebestimmungen wurden mit Calciumacetat in neutraler Lösung ausgeführt, um einer eventuellen Zersetzung des Caffeïns in alkalischer Lösung vorzubeugen; doch kann man auch (wie Analyse 3a beweist) die Oxalsäure unter Zusatz von Phenolphthaleïn mit Lauge titriren.

1. 0·2765 g Salz (zweimal umkrystallisirt) gab 0·4611 g CO₂ und 0·1209 g H₂O.
2. 0·3021 g Salz (siebenmal umkrystallisirt) gab 0·4988 g CO₂ und 0·1251 g H₂O.

Berechnet für $(C_8H_{10}N_4O_2)_2H_2C_2O_4$	Gefunden	
	1	2
C. 45·2%	45·4%	45·0%
H. 4·6%	4·8%	4·6%

3. 0·4700 g Salz (nur mit Wasser gewaschen) brauchten zur Neutralisirung 6·5 cm³ Natronlauge, entsprechend 0·08738 Oxalsäure (a) und gaben sodann 0·098 CaCO₃ = 0·0882 g Oxalsäure (b).
4. 0·3525 g Salz (zweimal umkrystallisirt) gab 0·727 g CaCO₃ = 0·6543 g C₂H₂O₄.
5. 0·2226 g Salz (dreimal umkrystallisirt) gab 0·047 g CaCO₃ = 0·0423 g C₂H₂O₄.
6. 0·3788 g Salz (siebenmal umkrystallisirt) gab 0·0790 g CaCO₃ = 0·0711 g C₂H₂O₄.
7. 0·350 g Salz (Rückstand einer eingedunsteten kalt gesättigten Lösung) gab 0·0716 g CaCO₃ = 0·06444 g C₂H₂O₄.

Berechnet für $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2$	Gefunden				
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. . 18·82 ⁰ / ₀	3	4	5	6	7
	a	b			
	18·6	18·8	18·6	19·0	18·8 18·4

Bei einer Löslichkeitsbestimmung hinterliessen 21·45 *g* der bei 18° gesättigten Lösung 0·350 *g* Rückstand. Daher lösen 100 *g* Wasser bei 18° 1·65 *g* Caffeinoxalat.

Nach den angeführten Belegen erscheint somit sichergestellt, dass das oxalsaure Caffein eine ganz ausnahmsweise Beständigkeit gegen die Zersetzung durch Wasser und somit ein von den Salzen der anorganischen und der Fettsäuren vollständig abweichendes Verhalten aufweist.