ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLVII. Bandes erstes Heft.

Aus dem Laboratorium des Prof. Strecker.

Ueber die Spaltung des Caffëidins durch Barythydrat;

von *Franz Rosengarten* und *Adolph Strecker*.

Durch Einwirkung von Barythydrat auf *Caffëin* erhielt *) der eine von uns vor mehreren Jahren eine als *Caffëidin* bezeichnete Base, welche sich nach folgender Gleichung von dem *Caffëin* ableitet :

Nebenbei entwich Methylamin und Ammoniak, und in der Mutterlauge vom schwefelsauren *Caffëidin* fanden sich noch weitere, nicht näher bestimmte Substanzen.

Vor drei Jahren veröffentlichte **) *Otto Schultzen* in einer kurzen Mittheilung die bemerkenswerthen Resultate, welche er bei der vollständigen Zersetzung des *Caffëidins* durch Barythydrat erhalten hatte. Er fand, dafs neben kohlen-saurem Baryt, Ammoniak und Methylamin dabei *ameisensäurer*

*) Diese Annalen CXXIII, 360.

**) Zeitschrift für Chemie 1867, 614.

Baryt und ein krystallinischer Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ auftreten. Letzterer Körper, von neutraler Reaction, vereinigt sich mit Salzsäure und Schwefelsäure zu krystallinischen Salzen $[\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$ und $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2)_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2]$. Es gelang Schultzen nicht, Platin- oder Golddoppelsalze desselben zu erhalten, und er hält ihn, wahrscheinlich aus diesem Grunde, für verschieden von Alanin und Sarkosin, und vermuthet, daß derselbe das der Fleischmilchsäure entsprechende Alanin sei.

Gegen diese Auffassung spricht jedoch zunächst das von Schultzen selbst beobachtete Verhalten des Körpers gegen salpetrige Säure, indem er dadurch nicht etwa in Fleischmilchsäure, sondern in eine *Nitrosoverbindung* verwandelt wird, deren Kalksalz nach Schultzen's Analyse der Formel *) $(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO})\text{NO}_2)_2\text{Ca} + \text{aq.}$ entspricht.

Wir theilen im Folgenden die Resultate mit, welche wir bei einer Wiederholung der Versuche erhalten haben.

Die Zersetzung des Caffeidins durch Barythydrat erfolgt nur langsam; nach 40 stündigem Kochen schien sie beendigt, indem nur noch Spuren alkalisch reagirender Dämpfe auftraten. Nach dem Ausfällen des Baryts mit überschüssiger Schwefelsäure wurde die Lösung abfiltrirt und destillirt, wobei mit den Wasserdämpfen eine Säure überging, die durch ihre Reactionen und die Analyse des Barytsalzes als *Ameisensäure* sich auswies.

Die stark eingeeengte Lösung schied auf Zusatz von Weingeist eine allmählig krystallinisch erstarrende Masse aus, welche ein schwefelsaures Salz war. Enthielt die Lösung

*) In der angeführten kurzen Anzeige ist durch Druckfehler der Körper als *Nitroverbindung* von der Formel $(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO})\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{aq.}$ bezeichnet. Nach einer brieflichen Mittheilung des Hrn. Schultzen berichtige ich oben diese Angaben.

zuviel überschüssige Schwefelsäure, so entstand nur eine unter dem Weingeist sich abscheidende syrupartige Schichte. Das abgeschiedene schwefelsaure Salz wurde durch Kochen mit Bleioxydhydrat von Schwefelsäure befreit, aus der Lösung das reichlich gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und das Filtrat verdunstet. Beim Stehen bildeten sich farblose harte, süfs schmeckende Krystalle, die sich ohne Rückstand sublimiren ließen. Ihre Zusammensetzung ist die von Schultzen angegebene.

0,2212 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,3293 Kohlensäure und 0,1517 Wasser.

	Gefunden	$C_8H_7NO_2$
Kohlenstoff	40,6	40,4
Wasserstoff	7,6	7,9.

Wir können dagegen die Angabe, daß dieser Körper keine Verbindungen mit Gold- und Platinchlorid bilde, nicht bestätigen.

Versetzt man die salzsaure Lösung der Körpers mit Platinchlorid und verdunstet sie über Schwefelsäure oder an trockener Luft, so bilden sich bei gehöriger Concentration grofse honiggelbe Krystalle, die in Wasser und in Weingeist sehr leicht löslich sind, mit einer Mischung von Aether und Weingeist ohne grofsen Verlust gewaschen werden können. Sie zeigen die gröfste Aehnlichkeit mit dem aus Sarkosin darstellbaren Platindoppelsalz, mit dem sie auch in der Zusammensetzung übereinstimmen.

0,7138 Grm. verloren bei 110° 0,0413 Wasser oder 5,78 pC.

0,3673 Grm. des trockenen Salzes hinterliefsen 0,1226 Platin oder 33,37 pC.

Das Sarkosin-Platinchlorid nach Liebig, $C_8H_7NO_2 \cdot HCl + PtCl_2$, enthält der Rechnung nach 5,7 pC. Wasser und 33,4 pC. Platin im trockenen Salz.

Auch mit Goldchlorid erhielten wir beim Verdunsten gelbe nadelförmige Krystalle, die in kaltem Wasser wenig,

4 *Rosengarten u. Strecker, über die Spaltung*

in kochendem reichlich löslich sind. Beim Abdampfen mengt sich den Krystallen ein wenig metallisches Gold bei.

0,3198 Grm. Krystalle hinterließen beim Glühen 0,1483 Grm. oder 46,3 pC. Gold.

Der Formel $C_3H_7NO_2 \cdot HCl + AuCl_3$ entspricht ein Gehalt von 45,8 pC. Gold.

Das Verhalten des Sarkosins gegen Metalloxyde ist bis jetzt nicht näher untersucht worden; seiner Analogie mit dem Glycocoll zufolge läßt sich erwarten, daß es 1 Aeq. Metall aufzunehmen im Stande sein wird, und einige Versuche haben dies denn auch bestätigt. Aus Kreatin dargestelltes Sarkosin löst beim Kochen Kupferoxyd unter tief blauer Färbung auf; die Lösung scheidet beim Erkalten blaue, gut ausgebildete rhombische Krystalle aus.

0,8560 Grm. derselben verloren bei 160° 0,1105 Grm. oder 12,9 pC. Wasser.

0,3463 Grm. bei 160° getrockneter Substanz hinterließen beim Verbrennen 0,1150 Kupferoxyd oder 33,2 pC.

Der Formel $C_3H_6CuNO_2 + H_2O$ entsprechen 13,1 pC. Krystallwasser und 33,1 pC. Kupferoxyd im trockenen Salz.

Der aus Caffein erhaltene Körper verhielt sich gegen Kupferoxyd in gleicher Weise, wie das Sarkosin aus Kreatin.

0,2128 Grm. der dunkelblauen Kupferverbindung verloren beim Trocknen 0,0283 Grm. oder 13,3 pC. Wasser.

0,1656 Grm. der getrockneten Verbindung gaben 0,0540 Kupferoxyd oder 32,6 pC.

Endlich haben wir noch das Sarkosin aus Caffein in *Kreatin* übergeführt. Wir versetzten eine wässrige Lösung desselben mit Cyanamid in concentrirter Lösung unter Zusatz von wenig Ammoniak. Beim ruhigen Stehen schied sich eine reichliche Krystallisation ab, welche in den Eigenschaften und der Zusammensetzung mit dem Kreatin übereinstimmte.

0,3330 $\frac{7}{8}$ Grm. verloren bei 100°, indem sie sich milchweifs färbten, 0,0408 Grm. oder 12,25 pC. Wasser.

0,2826 Grm. der getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,3807 Kohlensäure und 0,1845 Wasser, oder 36,7 pC. Kohlenstoff und 7,25 pC. Wasserstoff.

Das krystallisirte Kreatin enthält nach der Formel $C_4H_6N_3O_2 + H_2O$ 12,1 pC. Wasser, und im trockenen Zustand 36,6 pC. Kohlenstoff und 6,9 pC. Wasserstoff.

Während Volhard *) angiebt, dafs er aus 100 Th. Sarkosin durch Cyanamid nur 20 Th. Kreatin nach seinem Verfahren erhalten habe, bekamen wir über 130 pC. umkrystallisirtes Kreatin, indem wir die ursprünglich **) von einem von uns angewendeten Verhältnisse bei der Bildung des Glycocyamins befolgten.

Wenn es schon hiernach feststeht, dafs der von O. Schultzen aus Caffein durch Barythydrat als Endproduct erhaltene Körper mit dem Sarkosin (Methylglycocoll) identisch ist, so wird diese Ansicht durch das von O. Schultzen untersuchte Verhalten desselben gegen salpetrige Säure noch weiter bestätigt. Während nämlich die Verbindungen, welche NH_2 enthalten, durch salpetrige Säure in wässriger Lösung im Allgemeinen in *Oxyverbindungen* übergeführt werden, entstehen bei derselben Einwirkung aus Methylamid $N \cdot CH_3 \cdot H$ enthaltenden Körpern *Nitrosoverbindungen* :

Die Entstehung der Nitrosoverbindung aus dem fraglichen Körper zeigt daher ebenfalls, dafs derselbe $NH \cdot CH_3 \cdot C_2H_3O_2$, also Methylglycocoll ist.

Unsere Versuche bestätigen daher im Wesentlichen die von O. Schultzen erhaltenen Resultate, und nur in Betreff

*) Chem. Centralblatt 1869, 364.

**) Strecker, Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1861, 530.

der Natur des alaninartigen Körpers sind wir zu abweichenden Resultaten gelangt.

Die Zersetzungsgleichung des Caffeins ist daher die schon von Schultzen gegebene :

$C_8H_{10}N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + 2NH_3 + NH_3 + 6H_2O_2 + C_3H_7NO_2$,
eine ganz normale Spaltung, insofern auf beiden Seiten der Gleichung gleich viel Molecule vorhanden sind.

Das Kreatin liefert bei gleicher Einwirkung ebenfalls Methylglycocoll, Kohlensäure und Ammoniak, dagegen fehlen hierbei Methylamin und Ameisensäure; beide Körper zeigen daher nahe Beziehungen zu einander, wie der eine von uns *) schon vor 10 Jahren hervorgehoben hat.

Versucht man aus obigen Spaltungsstücken das Caffein wieder aufzubauen, so kann man zu folgendem Ausdruck für die Structur desselben gelangen :

welche mit der Structurformel **) des Kreatinins :

einige Aehnlichkeit hat.

Vielleicht gelingt es, durch Anwendung anderer Spaltungsmittel aus dem Caffein zweifach-methylirtes Guanidin zu erhalten, ähnlich wie das Kreatinin (wenigstens nach seiner Umwandlung in Kreatin) einfach-methylirtes Guanidin giebt.

*) Strecker, diese Annalen CXVIII, 151.

**) Vgl. Strecker's Organ. Chem., 5. Aufl., S. 588.