XXXIX.

Ueber stickstoffhaltige Verbindungen.

Von

J. G. Gentile.

(Fortsetzung von Bd. LXXVIII, p. 148 dieses Journals.)

Nachdem ich in den vorhergehenden Beiträgen gezeigt habe, wie sich die Derivate der *Harnsäure* als mit Cyanamid verbundene *Oxalsäuren* und *Mesoxalsäuren* und als *Amide davon ansehen lassen*, will ich auf einige andere Verbindungen aufmerksam machen, welche in dieselbe Classe gehören. Ich hoffe, dieser Gegenstand wird von den Männern der Wissenschaft mit um so mehr Interesse betrachtet und in Erwägung gezogen werden, *weil er deutlich zeigen wird, dass die im Harne angetroffene Harnsäure nicht etwa eine Verbindung ist, die der thierische Lebensprocess erzeugt*, vielmehr wird es wahrscheinlich, dass sie bloß aus Verbindungen ausgeschieden wird, welche zu den Derivaten der Harnsäure gezählt werden können, in dem Sinne nämlich, wie ich die aus der Harnsäure erzeugten chemischen Verbindungen als Derivate derselben bezeichnet habe.

1. Kaffein oder Thein.

Dieser Verbindung haben die Anhänger der *Kerntheorie* die Formel $C_{16}N_4H_8O_4, H_2$ gegeben. Ich gebe ihr die Formel

Es ist das Amid der Säure

wobei Folgendes zu bemerken ist:

In der Harnsäure und ihren Derivaten ist die Säure mit Cyanamid verbunden und das Amid ist NH_2 . Hier dagegen ist das Cyanamid $CyN(C_2H_3)_2$ und das Amid in der Säure ist $N(C_2H_3)_2$; das heisst: jedes Atom H im Amid ist durch (C_2H_3) ersetzt. Solche Amide müssen entstehen, wenn statt des Ammoniaks HNH_2 die Methylbase $HN(C_2H_3)_2$ in Wirkung kommt, welche für sich dargestellt worden ist.

Wenn nun das Kaffein diese Zusammensetzung hat, so ist das Cyanamid durch die Säure $\text{CO}_2 + \text{CCy}$ in ihm gebunden, und durch $\text{CO}_2 + \text{CN}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$ ist es noch eine Base, welche sich wie alle Amidbasen verhalten muss.

Betrachten wir nun seine Zersetzungen:

a) *Durch Chlor wird es zersetzt, bei wenig in Chlorkaffein, bei mehr in Amalinsäure, Nitrothein und Methylamin. Rochleder.*

Die Amalinsäure ist

sie entspricht also vollständig dem Alloxan $\text{CyAd} + 2(\text{CO}_2 + 2\text{CO})$, zweifach-mesoxalsaures Cyanamid, und ist zweifach-mesoxalsaures Cyanbimethylamid.

Das Nitrothein ist

es entspricht der Parabansäure, und ist zweifach-oxalsaures Cyanbimethylamid.

Die Bildung des Methylamins ist leicht einzusehen.

b) *Wird Kaffein mit Salzsäure und chlorsaurem Kali gekocht und die Lösung behutsam abgedampft, so entsteht eine Krystallmasse, entweder Alloxan oder ein ähnlicher Körper. Die Lösung mit Alkalien und Eisenoxydulsalzen versetzt färbt sich indigblau und liefert mit Ammoniak Murexidlösung. Rochleder. Dieser Körper entspricht offenbar dem Alloxantin. Dieselbe Verbindung erzeugt vielleicht Salpetersäure. Gentele.*

c) *Beim Kochen mit Mehrfach-Schwefelkalium entsteht eine vorübergehende Reaction auf Schwefelcyan. Rochleder. Einwirkung des Schwefelkalium auf das Cyanamid. Gentele.*

d) *Es entwickelt beim Kochen mit Kali Methylamin. Hierbei geht offenbar das Glied*

in $(\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CO})2\text{HO} + \text{KCy} + \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_3)$

über, und dieses mit 4HO in $\text{KO}, 2\text{CO}_2, \text{HNH}_2 + \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$, und was Rochleder für Methylamin ansah und analysirte war diese Doppelbase, denn

Eben so zersetzt sich $\text{CyN}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$ mit 4HO in CO_2, HAD und $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$.

e) *Es giebt mit Natronkalk Ammoniak und Cyannatrium. Rochleder. Es gab wohl Methylamin und Ammoniak. Gentele.*

Alle diese Reactionen erklären sich aus dieser Zusammensetzung.

2. Amalinsäure.

Diese wasserfreie, stickstoffhaltige Säure erhielt nach der Kerntheorie die Formel $C_{12}NAdH_4O_6, O_2$. Ich gebe ihr die Formel

und sie ist dadurch nicht aus ihrem Zusammenhange mit dem Kaffein gerissen, wie nach den Aufstellungen der Kerntheorie.

Von ihren Zersetzungen sind folgende bekannt:

a) *Sie wird durch Chlor in Nitrothein verwandelt.*

Die Mesoxalsäure wird hier in Oxalsäure und Kohlensäure zersetzt, wie in freiem Zustande. Die Oxalsäure bleibt mit dem Cyanamid verbunden.

b) *Sie bildet mit heisser Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe besondere Krystalle, Rochleder; wohl von salpetersaurem Methylharnstoff, von der Formel*

entsprechend $CO_2 + C, Ad_2, NO_5, HO$

und Kohlensäure. Das Alloxan verwandelt sich ebenso erst in Parabansäure, dann diese in salpetersauren Harnstoff und Kohlensäure.

c) *Sie giebt mit Ammoniak einen dem Murexan ähnlichen Körper, Rochleder; also wie Alloxan. Gentele.*

d) *Sie giebt mit Kali oder Natron dunkelviolette Fällungen, die sich bei überschüssiger Säure lange halten, aber bei mehr Alkali entfärben, (Verhalten wie bei Alloxan), wobei Baryt in der Wärme einen weissen gallertartigen Niederschlag hervorbringt. Rochleder. Zersetzung in mesoxalsäuren und mykomelinsäuren Baryt. In dieser Mykomelinsäure muss jedoch das Cyanamid ebenfalls*

e) Mit Eisenoxydsalzen giebt sie unter Zusatz von Alkali einen dunkelblauen Niederschlag, wie bei Alloxan (siehe meine frühere Abhandlung), offenbar eine Art der verschiedenen Berlinerblaue.

3. Nitrothein.

Formel der Kerntheorie: $C_{10}Ad_2H_2O_4, O_2$, meine Formel:

entsprechend der Parabansäure. Es entsteht eben so. Wahrscheinlich bildet Salpetersäure mit ihr den oben angeführten salpetersauren Methylharnstoff.

Es entwickelt beim Kochen mit Kalilauge viel Ammoniak und vielleicht zugleich Aethylamin und erzeugt Kohlensaures und oxalsaures Kali. Rochleder.

Das von Rochleder bemerkte Aethylamin oder Methylamin war also wohl die Base $H, N(C_2H_3)_2$ gemischt mit HAd.

Hieraus geht aber neben dem allem noch hervor, dass das Kaffein nicht

obgleich die Analysen einen geringeren H-Gehalt auszuweisen scheinen.

4. Theobromin.

Das Theobromin ist die vollständig der Harnsäure homologe Verbindung

welche aber wasserfrei ist. Es ist also nicht zu verwundern, wenn sich dasselbe der Harnsäure und ebenso dem Kaffein ähnlich zersetzt und also daraus Producte entstehen, die sich wie Alloxan und Murexan verhalten.

Um mit meinen Ansichten über die stickstoffhaltigen Verbindungen weiter fortschreiten zu können, erlaube ich mir einige Abweichungen zu anderen organischen Verbindungen. Wenn man die den Ameisensäuren homologen Säuren so schreibt, wie ich in meiner vorigen Abhandlung angeführt habe,

nämlich 1) $\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{C—H}, \text{HO}$, wo C—H irgend einen O vertretenden Kohlenwasserstoff, z. B. $\text{C}_2\text{H}_3, \text{C}_4\text{H}_5, \text{C}_{12}\text{H}_5$ bedeutet, so werden

2) ihre Alkohol $\text{COH} + \text{CH}, \text{C—H}, \text{HO}$,

3) ihre Aether $\text{COH} + \text{CH}, \text{C—H}$,

4) ihre Aldehyde $\text{COH} + \text{CO}, \text{C—H}$,

5) ihre Anhydride $\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{C—H}$,

worin immer C—H unverändert bleibt.

Man kann nun daraus ersehen, welche dieser Verbindungen *saurer Natur und Hydrate einer Säure oder Basis sein müssen*. Löst man sie nämlich in Kohlensäure auf, und hier will ich der Deutlichkeit wegen statt C—H C_2H_3 einfügen, und den gewöhnlichen Alkohol als Ausgangspunkt wählen, so hat man für

1) $3\text{CO}_2 + \text{C}(\text{C}_2\text{H}_3)_2, 2\text{HO}$, Essigsäure,

2) $\text{CO}_2 + \text{C}(\text{C}_2\text{H}_3)_2 + 2\text{CH}_2, 2\text{HO}$, Alkohol,

3) $\text{CO}_2 + \text{C}(\text{C}_2\text{H}_3)_2 + 2\text{CH}_2$, Aether,

4) $2\text{CO}_2 + \text{C}(\text{C}_2\text{H}_3)_2 + \text{CH}_2$, Aldehyd,

5) $3\text{CO}_2 + \text{C}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$ Anhydrid der Essigsäure,

d. h. die Verbindung hält Wasser, wenn die Anzahl der Kohlensäuren CO_2 grösser oder kleiner als die der substituirten Kohlensäuren CH_2 und $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$ ist. Ist diese Anzahl grösser, so entsteht eine wahre Säure wie die Essigsäure; die überschüssige CO_2 ist mit HO verbunden. Dieses kann durch Basen und andere substituirte Kohlensäuren ersetzt werden, z. B. zu essigsaurem Aethyloxyd, welches nun kein Wasser hält, und in dem die CO_2 und die Atome der substituirten Kohlensäuren gleich sind. Ist diese Anzahl geringer, so hält die substituirte Kohlensäure als Basis Wasser wie im Alkohol. Dieses Wasser kann durch Säuren und wirkliche Kohlensäuren ersetzt werden. Ist diese Anzahl gleich, so entsteht eine neutrale Verbindung, die kein Wasser hält, das Aldehyd. Das Wasser aus den wasserhaltigen Verbindungen lässt sich nur schwer entziehen. Die substituirten Kohlensäuren nehmen es nicht wieder auf, wenn es entzogen wurde, wie der Aether, und verhalten sich wie manche unorganische, wasserfreie Oxyde, Alaunerde u. s. w.

Alle Veränderungen, die also hier erfolgen, sind blosse Substitutionen des H durch O oder umgekehrt; der Wassergehalt ist

nur eine Folge der neutralen oder nicht neutralen Beschaffenheit des Productes.

Gewisse Alkohole geben indess keine Säure und auch kein Aldehyd, so die Carbolsäure, die ein Alkohol ist und sich nur gegen sehr starke Basen als Säure verhalten kann, weil sie selbst eine schwache Basis ist. Sie ist zusammengesetzt aus

ein Alkohol, in welchem noch 2 H mehr durch Kohlenwasserstoff ersetzt sind. Es ist leicht einzusehen, dass hier durch Substitution keine Säure von obiger Formel, die den Ameisensäuren homolog wäre, entstehen kann, ohne dass der Kohlenwasserstoff C_2H_3 und einer C_4H ausgeschieden und durch O ersetzt wird; dann wird aber der ganze Atomencomplex zerstört. Von ihm sind aber viele Substitutionsproducte bekannt, unter andern:

Indessen giebt es die Säure und alle ihre Substitutionen, welche durch Austreten von C_2H_3 und C_4H aus dem Anilin entstehen könnte.

Das Chinon, über das ich mich etwas verbreiten will, ist ihr Aldehyd.

Es sind aber bekannt:

Wie hier der Alkohol aus dem Aldehyd entsteht, so auch beim Bittermandelöl.

Hier habe ich nun zwei Verbindungsweisen eingeführt, zu welchen ich kommen wollte, nämlich den Aldehydalkohol und die Aldehydsäure.

Liebig vermuthete, eine Aldehydsäure bei der Behandlung von Aldehyd gebildet zu haben, welche dann

sein müsste. Die Existenz dieser Säuren ist aber ausser allem Zweifel, und dahin sind vor der Hand zu verweisen:

ameisensaures Aldehyd. Die Milchsäure und

zweifach-oxalsaures Aldehyd, die Aepfelsäure. Wenn man die Reactionen und Zersetzungsproducte dieser Säuren ansieht, so wird man nicht umhin können, die Ansicht über diese Zusammensetzung zu billigen. Ist es dann aber ein Wunder, wenn Strecker (Ann. Pharm. LXXV, 28) mit Hülfe von Aldehydammoniak und Blausäure die Milchsäure wirklich künstlich dargestellt hat?

Ich kann nun zu den stickstoffhaltigen Körpern zurückkehren.

5. Asparaginsäure.

Formel der Kerntheorie: $\text{C}_8\text{AdH}_5, \text{O}_4, \text{O}_4$.

Meine Formel ist:

saures oxalsaures Aldehydamid; und

6. Asparagin.

Formel der Kerntheorie: $\text{C}_8\text{Ad}_2\text{H}_4\text{O}_4, \text{O}_2$; meine Formel:

zweifach-oxalsaures Aldehydbiamid.

Hiernach sind Asparaginsäure und Asparagin die Aldehydsäure, in welcher im Aldehyde 1 oder 2 Atome O durch Ad ersetzt worden sind. Die Asparaginsäure kann sich mit 1 Atom Basis verbinden, welche HO vertritt; wenn die Verbindung mit Basen aber bei Asparagin geschehen soll, so wird kein H abgeschieden. Zwar geben Dessaignes und Chautard an, eine Verbindung von Silberoxyd-Asparagin erhalten zu haben, die 45,47 Ag halte, also $\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_7\text{AgO}_6$ sei. Wie es aber mit dem also beschaffen ist, sieht man daraus, dass eine solche Verbindung 41,0 Ag erfordert.

Mit dem Asparagin in *genauem Zusammenhange* steht das

7. Sarkosin.

Formel der Kerntheorie: $\text{CAdH}_5, \text{O}_4$: meine Formel:

Es ist das *einfach-oxalsaure Aldehydamid* oder *Amid der Säure*

in der Aepfelsäure sind dagegen 2 Atome *Oxalsäure* vorhanden. Gewiss giebt das Sarkosin beim Erhitzen mit Kalihydrat *Essigsäure* und *Oxal-* oder *Ameisensäure*.

Da das Sarkosin aus

8. Kreatin

entsteht, welchem die Kerntheorie die Formel

gegeben hat, so ist dasselbe meiner Ansicht zu Folge

also die mit dem Aldehydamid verbundene Säure $\text{CyAd}, \text{CO}_2 + \text{CO}$, welche wir schon unter den Derivaten der Harnsäure gefunden haben.

Wenn sich diese Verbindung durch Kochen mit Baryt in kohlensauren Baryt und Ammoniak zersetzt, so zersetzt sich das Cyanamid allein so wegen der prädisponirenden Affinität zur Kohlensäure, denn

Sarkosin, während ohne Baryt durch Kochen allein wohl Harnstoff nebenbei entstehen würde.

9. Das Kreatinin

dagegen ist $\text{CO}_2 + \text{CCy} + (\text{CAd} + \text{CC}_2\text{H}_3)$. Ueber diese *Reduction des Aldehyds* werde ich mich später ausführlicher *auslassen*. Es gehört hierher auch das Carbothialdin $\text{CS}_2 + (\text{CAd} + \text{CC}_2\text{H}_3)$, welche Basis $\text{CAd} + \text{CC}_2\text{H}_3$ im Kreatinin mit $\text{CO}_2 + \text{CCy}$, im Carbothialdin mit CS_2 verbunden ist.

10. Alanin.

Das Alanin, das Strecker aus dem *Aldehydammoniak* mit *Blausäure* erhielt, ist offenbar die dem *Asparagin* oder *Sarkosin* entsprechende Verbindung der *Ameisensäure* statt der *Oxalsäure*, nämlich:

Sie giebt mit NO_3 *Milchsäure* und N-Gas wie das *Asparagin*, mit NO_4 *Aepfelsäure* und N-Gas, denn

Wir haben also 2 Arten *Aminsäuren* zu unterscheiden. Die bisherigen *Aminsäuren* und die *Aldehydamidsäuren*; letztere haben den Charakter, mit Alkalien nicht in die *Aldehydsäuren* überzugehen wie erstere, aber durch die *Oxyde* des *Stickstoffs*, durch welche das *Amid* selbst zersetzt wird. Das *Sarkosin* wird uns die *Säure* $\text{COH} + \text{COC}_2\text{H}_3 + \text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$ liefern, wenn wir sie mit NO_3 behandeln, und was wird das wohl für eine *Säure* sein? Es ist offenbar die *Boheasäure*, welche neben dem *Theobromin* im *Thee* vorkommt.

Bei folgender Zusammenstellung wird der Zusammenhang folgender Verbindungen nicht zu bezweifeln sein, welche die *Kerntheorie* so weit auseinander gerissen hat.

- 1) $\text{COH} + \text{COC}_2\text{H}_3 + 2(\text{CO}_2 + \text{CO})\text{HO}$ Aepfelsäure,
 - 2) $\text{COH} + \text{CAdC}_2\text{H}_3 + (\text{CO}_2 + \text{CO}) + (\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO})$ Asparaginsäure,
 - 3) $\text{CAdH} + \text{CAdC}_2\text{H}_3 + 2(\text{CO}_2 + \text{CO})$ Asparagin,
 - 4) $\text{COH} + \text{COC}_2\text{H}_3 + (\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO})$ Boheasäure,
 - 5) $\text{COH} + \text{CAdC}_2\text{H}_3 + (\text{CO}_2 + \text{CO})$ Sarkosin,
 - 6) $(\text{CyAd} + \text{CO}_2 + \text{CO}) + (\text{COH} + \text{CAd} + \text{CC}_2\text{H}_3)$ Kreatin,
 - 7) $\text{CyN}(\text{C}_2\text{H}_3)_2 2(\text{CO}_2 + \text{CO})$ Nitrothein,
 - 8) $\text{CyN}(\text{C}_2\text{H}_3)_2 2(\text{CO}_2 + \text{CCy})$ Theobromin,
 - 9) $\text{CyN}(\text{C}_2\text{H}_3)_2 2(\text{CO}_2 + 2\text{CO})$ Amalinsäure,
 - 10) $\text{CyN}(\text{C}_2\text{H}_3) + (\text{CO}_2 + \text{CCy}) + (\text{CO}_2 + \text{CN}(\text{C}_2\text{H}_3)_2)$ Kaffein,
- in welchen allen Verbindungen das Methyl C_2H_3 vorhanden ist. Die Verbindungen 1) 2) 3) 4) 5) 6) 7) werden künstlich hervorzubringen sein, wie das Alanin und die *Milchsäure*, z. B. 4) mit oxalsaurem Aethyloxyd
- $$= (\text{COH} + \text{CHC}_2\text{H}_3) + (\text{CO}_2 + \text{CO})$$

wenn es möglich ist, das Aethyloxyd darin $\text{COH} + \text{CHC}_2\text{H}_3$ zu oxydiren. Das *Sarkosin* möchte sich aus der *Boheasäure* herstellen lassen. Das Cyanamid $\text{CyN}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$ entsteht offenbar wie das Cyanamid, das wir als Base kennen, und mit Oxalsäure verbunden, möchte es sich als Nitrothein herstellen lassen. *Chemikern, die Zeit und Material besitzen, möchte ich diesen interessanten Gegenstand als ein lohnendes Feld zu Untersuchungen auf das Dringendste empfehlen.*

XL.

Notizen.

1) Verhalten der chlorigen Säure zu organischen Substanzen.

Zu den Versuchen in dieser Rücksicht hat sich J. Schiel (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 73) sowohl der in Wasser gelösten Säure als des chlorigsauren Bleioxyds bedient, dessen Bereitung früher (s. dies. Journ. LXXVII, 479) beschrieben ist.

Wenn starker *Alkohol*, mit $1\frac{1}{2}$ Th. chlorigsaurem Bleioxyd in Berührung, nach und nach mit concentrirter Schwefelsäure versetzt wird, so färbt er sich gelb, wird aber im Sonnenlicht farblos. Das mit reinem kohlensauren Alkali geschüttelte Filtrat giebt bei der Destillation über Chlorcalcium nur Essigäther. Die Einwirkung ist also

Ganz ähnlich ist die Zersetzung des *Fuselöls*, man erhält dabei valeriansaures Amyloxyd. Der Caprylalkohol dagegen verhält sich anders.

Harnstoff wird durch wässrige chlorige Säure unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickoxydul(?) gelöst, und wenn die Lösung, nach mässigem Erwärmen grün geworden, auf dem Wasserbad eingedampft wird, scheiden sich lange flache Säulen ab. Diese sind sehr zerfliesslich, lösen sich in Weingeist, sieden bei 165° und entwickeln