

loïden mit der Zeit als Spaltungsproducte von Gluco-Alkaloiden erweisen werden.

In dieser Abhandlung hatten wir nur zunächst den Zweck, den Character und die Zusammensetzung des Solanins und dessen Spaltungsproducte im Allgemeinen festzustellen, und wir werden in einer zweiten Abhandlung zu der Beschreibung der Veränderungen, die diese Körper durch Schwefelsäure, durch Jodäthyl u. s. w. erfahren, übergehen.

---

## Untersuchungen über die chemischen Beziehungen zwischen Guanin, Xanthin, Theobromin, Caffein und Kreatinin; von Adolph Strecker. \*)

---

Zwischen den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Harns, welche als die letzten Producte des thierischen Stoffwechsels aus dem Organismus treten, sind bis jetzt nur wenige chemische Beziehungen bekannt. Durch die Untersuchungen von Liebig und Wöhler sind zwar die chemischen Relationen zwischen den beiden wichtigsten Harnbestandtheilen, der *Harnsäure* und dem *Harnstoff*, deutlich zu Tage getreten, sowie auch zwischen dem *Allantoin* und der *Harnsäure*, aber *Kreatinin*, *Xanthin*, *Guanin* und *Glycocoll* (welches ich hier als Bestandtheil der Hippursäure statt dieser nenne),

---

\*) Aus den Sitzungsberichten der königl. bayer. Academie der Wissenschaften; mathematisch-physikalische Klasse; Sitzung vom 10. November 1860.'

sämmtlich normale Bestandtheile des Harns verschiedener Thiere, haben bis jetzt keine *bekannt*en Beziehungen weder zu einander, noch zur Harnsäure. Da es indessen zum Theil von der Nahrung, theils aber auch von der Organisation abhängt, ob der Harn der Thiere einen oder den anderen der genannten Stoffe enthält, so ist es wohl nicht zu bezweifeln, daß nahe chemische Beziehungen zwischen diesen Excreten bestehen, wie denn auch in dieser Hinsicht Einiges schon festgestellt ist. Man weiß z. B., daß Kreatin (ein Verwandlungsproduct des Kreatinins) und Guanin, bei gewissen Zersetzungen, ebenso wie die Harnsäure, Harnstoff liefern. In der Absicht, weitere Beiträge zur Erkenntniß der Beziehungen dieser Stoffe zu liefern, habe ich schon vor einiger Zeit das *Guanin*, da es der stickstoffreichste und am meisten zusammengesetzte dieser Stoffe ist, einer näheren Untersuchung unterworfen und zuerst durch Behandlung mit salpetriger Säure es in *Xanthin* \*) verwandelt, später aber bei fortgesetzten Versuchen weitere Resultate erhalten, die ich im Folgenden mittheile.

#### *Darstellung des Guanins.*

Sie gelingt leicht nach der von Unger beschriebenen Methode durch Kochen von Guano mit Kalkmilch; doch fand ich es vortheilhaft, folgende Abänderung anzuwenden. Der Guano wird in Wasser vertheilt, nach und nach mit Kalkmilch versetzt, zum Kochen erhitzt und die braune Lösung durch einen Spitzbeutel abgeseiht. Man wiederholt dieses Verfahren so lange die Flüssigkeit sich noch färbt, wodurch die färbende Substanz, neben großen Mengen von Ammoniak, flüchtigen Säuren und anderen nicht näher bestimmten Stoffen \*\*) in

\*) Diese Annalen CVIII, 141.

\*\*) Bei einer vorläufigen Untersuchung fand ich darin einen dem Xanthin ähnlichen Stoff, sowie salpetersauren Harnstoff.

Lösung übergeht, während Guanin und Harnsäure beinahe vollständig zurückbleiben. Der Rückstand wird hierauf mit kohlensaurem Natron wiederholt ausgekocht, so lange die Lösungen noch auf Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag geben. Die vereinigten Lösungen werden zuerst mit essigsaurem Natron und dann mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, wobei Guanin und Harnsäure gemengt niederfallen. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wird mit mäßig verdünnter Salzsäure kochend behandelt, die Lösung von der Harnsäure abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft. Die abgeschiedenen Krystalle von salzsaurem Guanin enthalten stets Harnsäure beigemischt; man scheidet daraus das Guanin durch Kochen mit verdünntem Ammoniak ab und löst es in starker Salpetersäure kochend auf, wodurch die beigemischte Harnsäure zerstört wird, so daß beim Erkalten reine, nur gelblich gefärbte Krystalle von salpetersaurem Guanin sich absetzen. Durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak gewinnt man daraus nur wenig gelblich gefärbtes Guanin, welches zu den folgenden Versuchen diente.

#### *Verbindungen des Guanins.*

Aus den Versuchen Unger's ergibt es sich, daß das Guanin sowohl mit ein als auch mit zwei Aeq. Säure sich vereinigen kann, daß es ferner mit zwei Aeq. Platinchlorid (und ein Aeq. Salzsäure), sowie auch mit zwei Aeq. Natron krystallinische Verbindungen bildet. Ich habe nur eine Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd näher untersucht, welche letztere besonders durch ihre Unlöslichkeit in verdünnter Salpetersäure sich auszeichnet.

*Salpetersaures Silberoxyd-Guanin.* — Versetzt man eine Lösung von salpetersaurem Guanin mit salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich sogleich ein reichlicher flockiger Niederschlag aus, der erst beim Kochen mit starker Salpetersäure

sich löst und beim Erkalten rasch und beinahe vollständig in feinen farblosen Nadeln sich abscheidet, die auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen nach dem Trocknen eine zusammenhängende verfilzte Masse bilden. Die Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ergab folgende Resultate. \*)

0,5650 Grm. lieferten 0,3965 Grm. Kohlensäure, 0,0945 Grm. Wasser und 0,1874 Grm. Silber.

Dies stimmt mit der Formel  $C_{10}H_5N_5O_2AgONO_5$  :

	Berechnet		Gefunden
C <sub>10</sub>	60	18,7	19,1
H <sub>5</sub>	5	1,6	1,9
N <sub>5</sub>	84	26,2	—
O <sub>8</sub>	64	19,9	—
Ag	108	33,6	33,2
	321	100,0.	

Die Verbindung entspricht sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als auch ihrer Eigenschaften den Verbindungen des *Sarkins* und *Xanthins*, welche ich früher beschrieben habe.

*Guanin-Baryt.* — Das Guanin löst sich in kochendem Barytwasser in nicht unbedeutender Menge, und beim Erkalten scheiden sich farblose nadelförmige Prismen ab, die schon über Schwefelsäure weiß und undurchsichtig werden. Nach dem Trocknen im Vacuum bei 110°, wobei sie eine unbestimmte Menge von Wasser verloren, ergab die Analyse :

0,2483 Grm. lieferten nach dem Glühen und Befeuchten mit Schwefelsäure 0,2005 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 53,0 pC. Baryt.

\*) Bei der Verbrennung dieser stickstoffhaltigen Körper im Sauerstoffstrom findet man fast immer einen zu großen Gehalt an Kohlenstoff, trotz des dabei angewendeten metallischen Kupfers. Ich habe trotzdem diese Methode gewählt, wegen der Schnelligkeit der Ausführung und weil eine zur Feststellung der Formel genügende Genauigkeit gleichwohl erreicht wird.

Die Formel  $C_{10}H_5N_5O_2 + 2BaO - 2HO = C_{10}H_3Ba_2N_5O_2$  verlangt 53,5 pC. Baryt.

Aehnliche Barytverbindungen habe ich früher mit *Sarkin* und *Xanthin* dargestellt und beschrieben. \*)

*Zersetzung des Guanins mit chlorsaurem Kali und Salzsäure.*

Nach den Angaben von Unger \*\*) entsteht bei Einwirkung eines Gemenges von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Guanin meist ausschließlich Oxalsäure und Ammoniak, unter gewissen Umständen jedoch auch ein anderer krystallinischer Körper in wechselnder und stets geringer Menge, der seiner Zusammensetzung wegen als *Ueberharnsäure* bezeichnet wurde. Den analytischen Resultaten Unger's schließt sich nämlich die Formel  $C_{10}H_5N_4O_9$  nahe an. Diese durch keine bestimmte Verbindung controlirte Formel ist jedenfalls der ungeraden Anzahl der Sauerstoffäquivalente wegen zu verwerfen, wenn nicht etwa ein Aeq. Krystallwasser (das bei 100° nicht weggehen dürfte) darin enthalten ist. Es wäre aber auch möglich, daß der Körper Chlor enthielte, da es aus Unger's Angaben nicht hervorgeht, daß er darauf geprüft hat. Ich habe bei den folgenden Versuchen nur zuweilen, und dann auch nur höchst kleine Mengen, dieses durch seine charakteristischen Eigenschaften leicht kenntlichen Productes erhalten.

Uebergießt man in einem Becherglas Guanin mit Salzsäure von 1,10 spec. Gewicht und setzt allmählig Krystalle von chlorsaurem Kali zu, indem man nicht eher neue Krystalle hineinwirft, bis die vorhergehenden verschwunden sind, so findet unter sehr schwacher Gasentwicklung eine langsame Einwirkung statt, wobei die Temperatur der Flüssigkeit

---

\*) Diese Annalen CVIII, 129.

\*\*) Daselbst LIX, 69.

sich nicht bemerklich erhöht. Das ungelöste Guanin verschwindet allmählig, und wenn Alles gelöst ist hört man mit dem Zusatz von chlorsaurem Kali auf. Zu 20 Grm. Guanin verbrauchte ich in einem Versuch, der mit Unterbrechungen 2 bis 3 Tage dauerte, 12 Grm. chlorsaures Kali. Die klare Lösung wurde im Wasserbade eingedampft, bis der größte Theil der Salzsäure entwichen war, und der breiartige Rückstand mit Aetherweingeist kochend ausgezogen, wobei fast nur Chlorkalium ungelöst zurückblieb. Die Lösung scheidet beim Verdunsten in gelinder Wärme farblose Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, frei von Salzsäure erhalten werden.

Die Eigenschaften und Zusammensetzung derselben zeigten, dafs sie *Parabansäure* sind. Sie lösen sich in Wasser und Alkohol in der Wärme leicht auf und krystallisiren beim Erkalten oder Verdunsten entweder in Nadeln, oder in anscheinend monoklinometrischen dicken Prismen. Sie färben blaues Lackmuspapier roth und lösen kohlen-sauren Baryt unter Aufbrausen auf. Versetzt man ihre Lösung mit essigsäurem Natron und Chlorcalcium, so entsteht kein Niederschlag; beim Kochen fällt aber oxalsaurer Kalk nieder. Mit wässrigem Ammoniak zum Kochen erhitzt scheidet die Lösung beim Erkalten farblose Krystalle von oxalursäurem Ammoniak ab.

0,2934 Grm. bei 100° getrockneter Krystalle gaben beim Verbrennen 0,3380 Grm. Kohlensäure und 0,0510 Grm. Wasser.

0,2117 Grm. mit Natronkalk verbrannt erforderten 38 CC. Zehntel-Normalschwefelsäure zur Neutralisation.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel der *Parabansäure*  $C_6H_2N_2O_6$ .

	Berechnet		Gefunden
C <sub>6</sub>	36	31,6	31,4
H <sub>2</sub>	2	1,8	1,9
N <sub>2</sub>	28	24,5	25,1
O <sub>6</sub>	48	42,1	—
	114	100,0.	

Die Mutterlauge, aus welcher die Parabansäure auskry- stallisirt war, gab beim Verdunsten noch Krystalle in einer dicken Flüssigkeit vertheilt, wovon sie nur schwierig und unvollkommen getrennt werden konnten. Vorläufige Ver- suche zeigten mir, dafs die Mutterlauge neben Parabansäure noch das salzsaure Salz einer organischen Base enthielt, die mit Platinchlorid ein krystallinisches, in Wasser leicht, in Al- kohol schwieriger lösliches Salz gab. Man kann daher durch Zufügen einer concentrirten Lösung von Platinchlorid die Base daraus, obgleich nur mit grossem Verlust, abscheiden. Nach wiederholten Versuchen, die ich hier übergehe, schien mir folgendes Verfahren zur Isolirung der Base am zweck- mäfsigsten.

Die Mutterlauge der Parabansäure wird mit Wasser ver- dünnt und mit kohlen saurem Baryt unter gelindem Erwär- men digerirt, bis sie vollkommen neutral ist, hierauf mit ab- solutem Alkohol versetzt, so lange hierdurch noch eine Fällung entsteht. Der Niederschlag enthält neben überschüssigem kohlen saurem Baryt *oxalursauen Baryt, Chlorbaryum*, sowie *Xanthin-Baryt*. Durch Behandeln desselben mit kaltem Wasser entzieht man demselben vorzugsweise Chlorbaryum; durch kochendes Wasser löst man hierauf den oxalursauen Baryt auf, der beim Erkalten allmähig in sternförmig durchwachsenen farblosen Blättchen sich abscheidet. Der Xanthin-Baryt bleibt meist zurück; in Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt erhält man einen in verdünnter kochen- der Salpetersäure löslichen Niederschlag, der beim Erkalten sich in der bekannten charakteristischen Form des salpeter- sauren Silberoxyd-Xanthins abscheidet.

Löst man den ganzen durch Alkohol erhaltenen Nieder- schlag in verdünnter Salpetersäure auf, so erhält man auf Zusatz von Silberlösung einen Niederschlag von Chlorsilber und Xanthin-Silberoxyd, den man durch kochende Salpeter-

säure trennen kann, während das Filtrat auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag von oxalursaurem Silberoxyd giebt.

Von der Gegenwart des Xanthins habe ich mich aufer durch die Reaction mit Silberlösung auch noch durch die Farbenreaction, welche beim Eindampfen mit Salpetersäure erhalten wird, überzeugt; der hierbei erhaltene gelbe Rückstand wurde beim Erhitzen mit Kalilauge violettroth gefärbt.

Den auf die angeführte Weise erhaltenen *oxalursaueren Baryt* habe ich ferner noch analysirt und durch qualitative Reactionen die Identität desselben mit dem aus Parabansäure dargestellten nachgewiesen. Versetzt man die kalte Lösung desselben mit Barytwasser, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der auf Zusatz von wenig Essigsäure sich rasch löst; kochend mit Barytwasser versetzt entsteht körniger oxal-saurer Baryt, der durch verdünnte Essigsäure nicht gelöst wird.

0,3300 Grm. lufttrockenes Barytsalz verloren bei 100° nicht an Gewicht, bei 180° aber 0,0274 Gran oder 8,3 pC.

0,3026 Grm. trockenes Salz gaben beim Glühen 0,1492 Gran koh-lensauren Baryt.

Die Zusammensetzung entspricht hiernach der Formel des oxalursaueren Baryts :

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_8N_2O_7$	123,0	61,7	—
BaO	76,5	38,3	38,3
	<hr/>	<hr/>	
	199,5	100,0	
+ 2 aq.	18,0	8,3	8,3
	<hr/>	<hr/>	
	217,5.		

Die mit Alkohol versetzte und von dem Niederschlag abfiltrirte Lösung wurde im Wasserbad zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol in der Wärme behandelt. Es blieb hierbei noch Chlorbaryum und oxalursaurer Baryt ungelöst, während die grösste Menge des Rückstands in Alkohol löslich war. Der Alkohol wurde durch



Verdunsten im Wasserbad entfernt und das im Rückstand enthaltene salzsaure Salz in schwefelsaures Salz verwandelt. Es läßt sich dies wohl durch Eindampfen mit Schwefelsäure ausführen; da indessen die hierzu erforderliche Menge von Schwefelsäure sich nicht leicht ausfindig machen läßt und ich einen zersetzenden Einfluß überschüssiger Schwefelsäure befürchten mußte, so habe ich das salzsaure Salz durch Behandlung mit schwefelsaurem Silberoxyd in schwefelsaures Salz übergeführt. Das in geringem Ueberschuß angewendete Silbersalz wurde durch eine genau zureichende Menge von Chlorbaryum ausgefällt und das Filtrat im Wasserbad stark eingengt. Auf Zusatz von absolutem Alkohol schied sich ein anfangs zähes, bald krystallinisch werdendes schwefelsaures Salz aus, das wiederholt mit Alkohol abgewaschen wurde.

Die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten hinterließen beim Verdunsten hauptsächlich *Harnstoff*, nebst einer kleinen Menge eines schwefelsauren Salzes, das wahrscheinlich mit dem gefällten Salz identisch war. Der Alkohol hatte im Ganzen nur wenig gelöst und ich habe daher vorläufig den Rückstand nicht genauer untersucht.

#### *Guanidin.*

Die Base, welche in Verbindung mit Schwefelsäure durch den Alkohol gefällt wurde, nenne ich *Guanidin*. Sie ist ein stark alkalisch reagirender Körper, welcher mit den meisten Säuren neutral reagirende krystallinische Salze bildet. Sie läßt sich aus dem Schwefelsäuresalz durch Zusatz von Barytwasser in Lösung erhalten und hinterbleibt beim Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum als caustisch schmeckende, krystallinische Masse, die aus der Luft mit Leichtigkeit Wasserdämpfe und Kohlensäure anzieht und zerfließt. Ich habe sie nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustand er-

halten und mich mit der Feststellung der Formeln ihrer Verbindungen begnügen müssen.

*Salzsaures Guanidin-Platinchlorid.* — Man erhält es leicht durch Sättigen der Base mit Salzsäure und Zusatz einer concentrirten Lösung von Platinchlorid in körnigen Krystallen, die mit absolutem Alkohol abgewaschen und aus Wasser umkrystallisirt in gelben Nadeln, zuweilen auch in kurzen, röthlich-gelben Säulen anschiesfen. In Weingeist lösen sie sich in der Wärme reichlich, in absolutem Alkohol nur in geringer Menge. Man kann sie auf  $120^{\circ}$  und noch höher erhitzen, ohne dafs sie Aussehen oder Gewicht verändern. Beim Erhitzen über freiem Feuer schmelzen sie unter Schwärzung und entwickeln weifse Dämpfe, die sich zu einer gelblich gefärbten krystallinischen Masse (größtentheils Salmiak) verdichten.

Die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes ergiebt sich aus folgenden Bestimmungen :

- I. 0,3561 Grm. gaben bei Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom 0,0660 Grm. Kohlensäure, 0,0775 Grm. Wasser und 0,1355 Grm. Platin.
- II. 0,4058 Grm. gaben ebenso 0,0745 Grm. Kohlensäure, 0,0895 Grm. Wasser und 0,1520 Grm. Platin.
- III. 0,3587 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,0623 Grm. Kohlensäure und 0,0740 Grm. Wasser.
- IV. 0,4670 Grm. hinterliefsen beim Verbrennen im Porcellantiegel 0,1713 Grm. Platin.
- V. 0,2845 Grm. gaben ebenso 0,1048 Grm. Platin.
- VI. Bei der relativen Stickstoffbestimmung wurden auf 508 Volume Kohlensäure 743 Vol. Stickstoffgas erhalten, entsprechend dem Volumverhältnisse  $2 \text{ CO}_2 : 2,92 \text{ N}$ .

Es berechnet sich hieraus die Formel:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3, \text{HCl} + \text{PtCl}_2$ , welche sich in folgender Weise mit den analytischen Resultaten vergleicht :

Berechnet			Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C <sub>2</sub>	12	4,5	5,1	5,0	4,7	—	—
H <sub>6</sub>	6	2,3	2,4	2,4	2,3	—	—
N <sub>3</sub>	42	15,8	—	—	—	—	—
Pt	99	37,3	38,0	37,4	—	36,7	36,8
Cl <sub>3</sub>	106,5	40,1	—	—	—	—	—
	265,5	100,0.					

Die Bestimmung des Stickstoffs in der Form von Ammoniak, durch Verbrennen mit Natronkalk, liefs sich bei diesem Salz so wenig wie bei dem oxalsauren Salz derselben Base ausführen, da ich auf diese Weise 9,6 pC., 10,9 pC. und 10,2 pC. Stickstoff fand. Es ist diefs das erste mir bekannte Beispiel (abgesehen von denjenigen Körpern, welche Oxyde des Stickstoffs enthalten), wobei die sonst so treffliche Methode von Will und Varrentrapp nicht anwendbar ist.

*Kohlensaures Guanidin.* — Läft man die Lösung von Guanidin an der Luft verdunsten, oder zersetzt man das schwefelsaure Salz mit kohlensaurem Baryt und verdampft die Lösung, so scheiden sich wasserhelle Krystalle des quadratischen Krystallsystems ab. Ich erhielt zum Theil reine Quadratoctaëder, zum Theil quadratische Säulen mit den Flächen  $\infty P$ ,  $0 P$ ,  $\infty P \infty$  und  $P$ . Das Salz ist in Wasser leicht löslich, nicht in Alkohol; es besitzt eine stark alkalische Reaction und die Lösung desselben fällt wie ein kohlensaures Alkali Kalk, Baryt oder Silbersalze weifs. Die Krystalle sind luftbeständig und verlieren bei 125° nicht an Gewicht. Bei stärkerem Erhitzen schmelzen sie, geben Wasser, Kohlensäure, kohlensaures Ammoniak und ein schwer flüchtiges weisses Sublimat (Cyamelid?), während ein gelber mellonartiger Rückstand bleibt, der in stärkerer Hitze unter Entwicklung eines Geruchs nach Cyan verschwindet.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung :

162 *Strecker, über die Beziehungen zwischen Guanin,*

0,2745 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,2045 Grm. Kohlensäure und 0,1643 Grm. Wasser.

Dies entspricht der Formel :  $C_3H_5N_3 \cdot HO \cdot CO_2$ .

	Berechnet		Gefunden
C <sub>3</sub>	18	20,0	20,3
H <sub>5</sub>	6	6,7	6,7
N <sub>3</sub>	42	46,7	—
O <sub>3</sub>	24	26,6	—
	<hr/>	<hr/>	
	90	100,0.	

Ich habe auch den Gehalt an Kohlensäure bestimmt : 0,0814 Grm. gaben über Quecksilber auf Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure 10,7 CC. Kohlensäuregas bei 14° und 755 MM. Bar.

Es berechnen sich hiernach 24,3 pC. Kohlensäure, während die Formel 24,4 pC. verlangt.

*Oxalsaures Guanidin.* — Versetzt man kohlenstoffsaures Guanidin mit einer Oxalsäurelösung, so lange noch Aufbrausen stattfindet, und fügt hierauf noch eben so viel Oxalsäure zu, als schon verbraucht wurde, so scheiden sich farblose Krystalle von zweifach-oxalsaurem Guanidin aus, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

0,7255 Grm. lufttrockene Krystalle verloren bei 100° 0,0815 Grm. oder 11,2 pC. Wasser.

0,2103 Grm. bei 100° getrocknet gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,1945 Grm. Kohlensäure und 0,0920 Grm. Wasser.

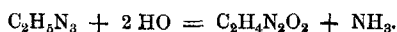
Bei der relativen Stickstoffbestimmung wurden auf 620 Vol. Kohlensäure 325 Vol. Stickstoffgas erhalten, woraus folgt, daß auf 6 Aeq. Kohlenstoff 3 Aeq. Stickstoff vorhanden sind.

Die Formel des krystallisirten Salzes ist hiernach :

$C_2H_5N_3 \cdot C_4H_2O_8 + 2 \text{ aq.}$			
	Berechnet		Gefunden
C <sub>6</sub>	36	24,2	25,2
H <sub>7</sub>	7	4,7	4,9
N <sub>3</sub>	42	28,2	—
O <sub>8</sub>	64	42,9	—
	<hr/>	<hr/>	
	149	100,0	11,2
2 HO	18	10,8	
	<hr/>		
	167.		

Das schwefelsaure *Guanidin* bildet gleichfalls farblose, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Krystalle. Das *salzsaure Guanidin* krystallisirt schwierig in feinen Nadeln; in Wasser ist es äußerst leicht löslich, sowie auch in Alkohol und selbst in Aetherweingeist. Durch kohlsauren Baryt wird die Salzsäure nicht daraus abgeschieden.

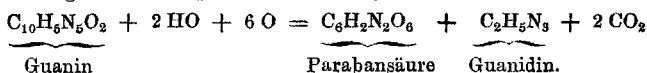
Das *salpetersaure Guanidin* bildet farblose prismatische Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Beim Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure scheint es in salpetersauren *Harnstoff* verwandelt zu werden; ich erhielt wenigstens beim Eindampfen einer solchen Lösung Krystalle von dem Aussehen und den Eigenschaften des salpetersauren Harnstoffs. Die Zersetzung könnte einfach erfolgen nach der Gleichung :



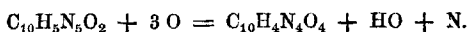
Aus dem Vorhergehenden ergibt es sich, dafs das *Guanidin*, wenn wir es mit dem Ammoniak vergleichen, die Formel  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3$  besitzt.

Es wäre freilich möglich, dafs es in freiem Zustand mit 2 Aeq. Wasser sich vereinigte und eine dem hypothetischen *Ammoniumoxydhydrat* entsprechende Verbindung bildete; da jedoch bis jetzt keine Thatsachen in dieser Beziehung vorliegen, so werde ich der Einfachheit wegen in dem Folgenden das Guanidin als Ammoniakbase betrachten.

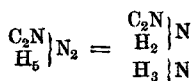
Als Hauptproducte treten bei der beschriebenen Zersetzung des Guanins Parabansäure und Guanidin auf; in sehr geringer Menge auch Xanthin und Harnstoff; nur zuweilen habe ich außerdem Oxalsäure gefunden. Harnstoff und Oxalsäure lassen sich jedoch als weitere Zersetzungsproducte der Parabansäure ansehen, und wir können daher die Hauptverwandlung durch folgende Gleichung darstellen :



Die Bildung des Xanthins, welche jedoch nur in geringem Mafsstabe stattfindet, erklärt sich durch die Gleichung :



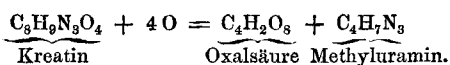
Das Guanidin steht, wie seine Zersetzung in der Wärme zeigt, wobei mellonartige Producte auftreten, in naher Beziehung zu dem Cyanamid und den daraus abgeleiteten Verbindungen; seine Constitution kann man durch das Schema



ausdrücken, welche anzeigt, dafs es die Bestandtheile von Cyanamid und Ammoniak enthält. Aehnliche Verbindungen sind bereits früher entdeckt worden; so ist das *Methyluramin*, welches *Dessaigues* \*) durch oxydirende Einwirkungen aus *Kreatin* erhielt, die Methylverbindung des Guanidins; seine Formel  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3$  läfst sich in ähnlicher Weise wie oben



schreiben. Bei diesen Oxydationen des Kreatins tritt an der Stelle von *Parabansäure* *Oxalsäure* auf, wie folgende Gleichung zeigt :



Ein weiterer Zusammenhang zwischen Guanin und Kreatin giebt sich dadurch zu erkennen, dafs letzteres unter anderen Verhältnissen auch eine der Parabansäure entsprechende Verbindung, *Methylparabansäure* nämlich, liefert. Diese Verbindung scheint schon *Liebig* \*\*) bei der Zersetzung des Kreatins mit Barythydrat in geringer Menge erhalten zu haben; sie ist aber später von *Dessaigues* \*\*\*) genauer

\*) Diese *Annalen* **XCVII**, 339 u. **XCH**, 407.

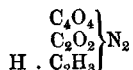
\*\*) *Daselbst* **LXII**, 317.

\*\*\*) *Daselbst* **XCVII**, 343.

untersucht worden, der ihre Formel  $C_8H_4N_2O_6$  ermittelte, die Beziehung derselben zur Parabansäure aber nicht bemerkte. Wenn man der Parabansäure die Formel



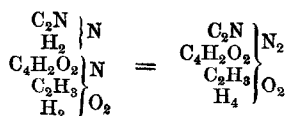
gibt, so ist die Methylparabansäure



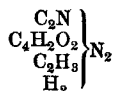
In ihrem Verhalten zeigt sie mit der Parabansäure große Aehnlichkeit.

Versucht man die durch die vorhergehenden Versuche thatsächlich nachgewiesenen Beziehungen zwischen Kreatin oder Kreatinin und Guanin durch rationelle Formeln darzustellen, so wird man dies in verschiedener Weise thun können, am einfachsten scheint mir aber folgende :

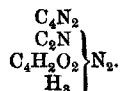
Da das Kreatin mit Baryhydrat sich in Harnstoff und Sarcosin spaltet, letzteres aber durch Eigenschaften und Zersetzungen als *Methylglycocoll* zu erkennen giebt, so läßt sich das *Kreatin* als aus *Cyanamid* und *Methylglycocoll* bestehend betrachten, oder seine rationelle Formel durch das Schema :



ausdrücken. Die Formel des *Kreatinins* wird hiernach



und das *Guanin* erhält die Formel



Diese Formeln drücken die Beziehungen zwischen diesen Körpern übersichtlich aus; in dem Guanin ist 1 Aeq. Methyl des Kreatinins durch Wasserstoff vertreten, außerdem sind aber 2 Aeq. Cyan darin enthalten, die in dem Kreatinin fehlen. Wir kennen bekanntlich eine Anzahl organischer Basen, welchen man eine ähnliche Constitution zuschreibt, wie das *Cyananilin*  $C_4N_2 \cdot 2C_{12}H_7N$ ; das *Cyanmelanilin*  $C_4N_2 \cdot C_{26}H_{13}N_3$ ; *Cyancodein* u. a. Diese Cyanverbindungen unterscheiden sich übrigens dadurch von dem Guanin, daß das Cyan viel leichter durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien wieder abgeschieden werden kann, als dies bei dem Guanin der Fall ist.

*Zersetzung des Guanins mit salpetriger Säure.*

Ich habe schon vor längerer Zeit mitgetheilt \*), daß das Guanin hierbei *Xanthin* und eine *Nitroverbindung* liefert, welche durch Reductionsmittel ebenfalls in Xanthin verwandelt wird. Die Eigenschaften des Xanthins waren damals nur sehr unvollständig bekannt und ich habe zuerst nachgewiesen, daß es mit Säuren und Metalloxyden bestimmte, größtentheils krystallinische Verbindungen bildet und in dieser Beziehung dem Guanin und Sarkin besonders ähnlich sich verhält.

Städeler \*\*), der eine geringere Löslichkeit des aus dem Langenbeck'schen Stein dargestellten Xanthins fand, als ich sie von dem künstlich dargestellten Xanthin angegeben habe, vermuthet, daß, trotz der großen Uebereinstimmung in den übrigen Eigenschaften, der aus Guanin künstlich dargestellte Körper mit dem Xanthin nur isomer, nicht identisch sei, und schlägt vor, denselben *Guanoxanthin* zu nennen. Ich muß hierbei bemerken, daß ich die Löslichkeit mit einem

\*) Diese Annalen CXVIII, 141.

\*\*\*) Daselbst CXI, 28.



Präparate bestimmte, welches durch Fällung der alkalischen Lösung mit Essigsäure dargestellt und so lange mit kochendem Wasser ausgewaschen worden war, als das Filtrat noch einen unverbrennlichen Rückstand hinterließ. Scherer\*) hat seitdem bei der Bestimmung der Löslichkeit des von ihm aus Muskelfleisch dargestellten Xanthins gezeigt, daß die Löslichkeit bei fortgesetzter Behandlung mit Wasser abnimmt, und auf diese Weise zum Theil eine größere, später eine kleinere Löslichkeit in kaltem Wasser gefunden, als ich früher. Scherer vermuthet, daß diese Veränderung von dem alleinigen Uebergang in einen dichteren oder krystallinischen Zustand abhängen könne. Ich habe neuerdings diese Versuche wiederholt und ähnliche Resultate erhalten, wonach ich die Identität des künstlich dargestellten Xanthins mit dem im thierischen Organismus vorhandenen nicht bezweifle\*\*).

Die Darstellung des Xanthins habe ich in folgender Weise modificirt. Die Lösung des Guanins in starker Salpetersäure wird so lange kochend mit salpetrigsaurem Kali versetzt, bis eine starke Entwicklung rother Dämpfe stattfindet, die Lösung mit viel Wasser vermischt und der ausgefällte gelbe Körper nach dem Auswaschen mit Wasser in kochendem Ammoniak gelöst. Zu der Lösung fügt man so lange eine Lösung von Eisenvitriol, bis statt des anfänglich sich abscheidenden Eisenoxydhydrats schwarzes Eisenoxyduloxyd niederfällt. Die Lösung, welche noch viel freies Ammoniak enthalten muß, wird abfiltrirt, im Wasserbad zur Trockne verdampft und das schwefelsaure Ammoniak mit kaltem Wasser ausgezogen, der Rückstand aber nochmals in kochendem Ammoniak gelöst und die Lösung abermals verdunstet. Ich habe hierbei Städeler's

---

\*) Diese Annalen CXII, 275.

\*\*) Auch Lehmann hat die Krystallformen der Xanthinverbindungen gleich gefunden für das künstlich dargestellte Product und das aus dem Harn erhaltene.

Beobachtung bestätigt gefunden, dafs eine kochend gesättigte ammoniakalische Lösung des Xanthins beim Erkalten Krystalle von Xanthin-Ammoniak absetzt.

*Bestimmung der Löslichkeit des Xanthins in Wasser.* —

Das durch Eindampfen der ammoniakalischen Lösung erhaltene Xanthin wurde eine Stunde lang mit Wasser gekocht, die Lösung kochend abfiltrirt und in einem verschlossenen Glas nach dem Erkalten gewogen. Die milchige Flüssigkeit wurde in einer Platinschale zur Trockne verdampft und dabei das Glas mit ammoniakhaltigem Wasser ausgespült.

43,930 Grm. der wässerigen Lösung hinterliessen 0,0335 Grm. Xanthin. 1 Theil Xanthin war mithin in 1310 Theilen kochendem Wasser gelöst gewesen.

Der nicht gelöste Theil des Xanthins wurde abermals eine halbe Stunde mit Wasser gekocht.

42,230 Grm. Lösung hinterliessen 0,0305 Grm. Xanthin. 1 Theil Xanthin war daher in 1380 Theilen Wasser gelöst.

Nach Städeler löst 1 Theil Xanthin sich in 1178 Theilen siedendem Wasser; Scherer fand 1147 bis 1166 Theile.

Weit gröfser ist die Löslichkeit des Xanthins, wenn es aus seiner alkalischen Lösung durch Essigsäure gefällt wird. Ich hatte früher gefunden, dafs alsdann 723 Theile kochendes Wasser genügen. Bei neuen Versuchen habe ich die ammoniakalische Lösung des bei den vorhergehenden Versuchen ungelöst gebliebenen Xanthins mit Essigsäure gefällt, kalt ausgewaschen, den Rückstand einmal mit Wasser aufgekocht und abfiltrirt. Nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen des Rückstandes mit Wasser erhielt ich aus 36,200 Grm. Lösung 0,0910 Grm. Xanthin, 1 Theil Xanthin war mithin in 396 Theilen kochendem Wasser gelöst. Der nicht gelöste Rückstand wurde nochmals mit Wasser 1 Stunde lang gekocht; 34,30 Grm. dieser Lösung hinterliessen 0,0620 Grm. Xanthin; 1 Theil Xanthin war daher in 570 Theilen kochendem Wasser gelöst.

Die letzte Lösung schied beim Erkalten Flocken ab; in der nach 12stündigem Stehen klar abfiltrirten Lösung, deren Temperatur  $10^{\circ}$  war, wurde die Löslichkeit des Xanthins in kaltem Wasser bestimmt.

40,42 Grm. der Lösung hinterliessen 0,0190 Grm. Xanthin. 1 Theil Xanthin war daher in 2120 Theilen kaltem Wasser gelöst. Scherer fand in verschiedenen Versuchen hierfür die Zahlen: 1650, 2901, 9488 und 2405, Städeler in einem Versuch 13333 (bei  $40^{\circ}$ ).

Aus dem Vorhergehenden möchte es sich ergeben, dafs das Xanthin, je nachdem es durch Eindampfen seiner Lösungen oder durch Fällen dargestellt ist, eine etwas verschiedene Löslichkeit in Wasser zeigt, was entweder von einer in der Wärme stattfindenden Verdichtung, oder auch daher rühren mag, dafs das gefällte Xanthin von den gelösten Stoffen etwas mit niederreift und hartnäckig festhält. Jedenfalls finde ich darin keinen Grund, das Guanoxanthin von dem in der Natur vorkommenden Xanthin zu unterscheiden.

Städeler theilte die Beobachtung mit, dafs das Xanthin beim Erhitzen im offenen schief stehenden Rohr weifse Dämpfe entwickelt, die sich im kälteren Theil des Rohrs in dünner weifser Schicht ablagern. Ich habe diefs bestätigt gefunden und durch Auflösen des Anflugs in Ammoniak mich überzeugt, dafs es unverändert sublimirtes Xanthin ist; die Lösung gab nämlich alle für Xanthin charakteristischen Reactionen. Ein grofser Theil des Xanthins wird übrigens hierbei zersetzt und es hinterbleibt stets ein kohliges Rückstand.

Das Xanthin läfst sich bekanntlich seiner Formel nach mit *Theobromin* und *Caffein* in eine homologe Reihe ordnen, in so fern die Formeln um  $nC_2H_2$  differiren. Gewisse Aehnlichkeiten in den Eigenschaften und Zersetzungsproducten sind ferner nicht zu verkennen; es könnte jedoch die Frage

aufgeworfen werden, ob diese Körper sich nicht etwa durch verschiedenen Gehalt von *Methyl* von einander unterschieden; oder um ein Beispiel anzuführen, ob sie sich wie *Methylamin* zu *Aethylamin* und *Propylamin*, oder etwa wie *Methylamin* zu *Dimethylamin* und *Trimethylamin* zu einander verhalten. In ersterem Fall würde es unseren jetzigen Erfahrungen nach nicht möglich sein, sie in einander zu verwandeln; in letzterem Fall würde die Möglichkeit vorliegen.

#### *Verwandlung von Theobromin in Caffein.*

Das Theobromin giebt bekanntlich mit salpetersaurem Silberoxyd einen krystallinischen Niederschlag, der eine Verbindung von salpetersaurem Silberoxyd mit Theobromin ist. Löst man aber Theobromin in Ammoniak auf, worin es weit leichter als in Wasser löslich ist und setzt salpetersaures Silberoxyd zu, so erhält man einen gallertartigen Niederschlag, der sich in warmem Ammoniak ziemlich leicht löst. Kocht man diese Lösung längere Zeit, so entweicht das Ammoniak und es entsteht ein farbloser körnig-krystallinischer Niederschlag von *Theobrominsilber*, der in Wasser so gut wie unlöslich ist.

Das gefällte Theobrominsilber enthält Wasser, welches langsam über Schwefelsäure oder bei 100° entweicht, rascher bei 120 bis 130°. Es läßt sich selbst bis 160° ohne Zersetzung erhitzen; beim stärkeren Erhitzen entwickelt es ohne zu schmelzen Dämpfe, die sich theilweise zu unverändertem Theobromin condensiren.

0,3745 Grm. der bei 160° getrockneten Substanz hinterließen beim Verbrennen 0,1401 Grm. Silber oder 37,4 pC.

Der Formel  $C_{14}H_7AgN_4O_4$  entsprechen 37,6 pC. Silber.

Bringt man das trockne Silbersalz mit *wasserfreiem* Jodmethyl in eine Glasröhre, die man hierauf zuschmilzt und erhitzt längere Zeit auf 100°, so bemerkt man bald die Bil-

dung von Jodsilber; nach 24stündigem Erhitzen ist die Einwirkung vollendet. Die erkaltete Röhre läßt beim Oeffnen kein Gas entweichen; zieht man den Inhalt derselben mit kochendem Alkohol aus, so scheiden sich beim Erkalten lange haarförmige farblose Krystalle aus, die ganz das Aussehen von *Caffein* zeigen. Es hinterbleibt hierbei fast nur Jodsilber, nebst wenig Theobromin, das wahrscheinlich der Gegenwart einer kleinen Menge von Wasser seine Entstehung verdankt. Die abgeschiedenen Krystalle habe ich aus kochendem Wasser umkrystallisirt und folgende Versuche damit angestellt. Sie sind frisch dargestellt seidenglänzend, haarförmig, in heißem Wasser leicht löslich, sowie auch in kaltem Wasser, viel löslicher als Theobromin. Sie lösen sich in Alkohol und auch in kochendem Aether, der sie beim Erkalten größtentheils wieder absetzt. Beim Erhitzen schmelzen sie und lassen sich vollständig ohne Rückstand sublimiren. Ihre verdünnte Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, auch nicht auf Zusatz von Ammoniak; beim Erwärmen findet eine geringe Schwärzung statt. Bei dem aus Thee dargestellten Caffein habe ich dasselbe beobachtet.

Die Krystalle verlieren bei 100° an Gewicht und verlieren dabei ihren Glanz.

0,3345 Grm. verloren bei 100° 0,0280 Wasser oder 8,4 pC.

Der Formel des Caffeins  $C_{16}H_{10}N_4O_4 + 2 \text{ aq.}$  entspricht ein Gehalt von 8,5 pC. Wasser.

In höherer Temperatur beginnt das Caffein schon merklich zu verdampfen und man behält dabei kein *constantes* Gewicht. So verlor käufliches reines Caffein bei 100° 6,7 pC., bei 130° nach und nach 9,8; 11,3; 12,3; 14,7 pC., worauf der Versuch beendet wurde.

Ich führe dies an, weil man jetzt in den Lehrbüchern nach Mulder's Angaben findet, daß das Caffein erst bei

140° wasserfrei werde. Der Grund, weshalb das Caffein bei 100° oft weniger als 8,5 pC. verliert, liegt darin, dafs es schon bei gewöhnlicher Temperatur verwittert; sehr leicht geschieht dies in einer wasserfreien Atmosphäre, worin es nach einigen Tagen sein sämtliches Krystallwasser verliert.

Das trockene künstlich dargestellte Caffein schmolz beim Erhitzen in einer dünnen Glasröhre bei 234 bis 235°; eine Probe natürliches Caffein, die ich gleichzeitig mit der ersten im Chlorzinkbad erhitze, schmolz gleichzeitig damit. (Nach Mulder soll das Caffein bei 178° schmelzen.)

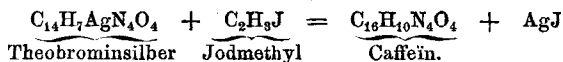
Die Verbrennung des künstlich dargestellten, bei 100° getrockneten Caffeins lieferte folgende Resultate :

0,2520 Grm. gaben 0,4585 Grm. Kohlensäure und 0,1205 Grm. Wasser.

Dies entspricht folgenden Procenten :

	Berechnet		Gefunden
C <sub>10</sub>	96	49,5	49,6
H <sub>10</sub>	10	5,2	5,3
N <sub>4</sub>	56	—	—
O <sub>4</sub>	32	—	—
	<hr/>		
	194.		

Die Verwandlung des Theobrominsilbers mit Jodmethyl erklärt sich durch die Gleichung :



Theobromin und Caffein verhalten sich hiernach zu einander wie Anilin zu Methylanilin; oder mit anderen Worten, das Caffein ist Theobromin, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Methyl vertreten ist.

Ich habe hierauf den Versuch angestellt, ob auch Xanthin zu Theobromin in ähnlicher Beziehung steht; die Formeln beider C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> und C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> ergeben, dafs in diesem Fall 2 Aeq. Wasserstoff des Xanthins durch Methyl vertreten sein müßten. Durch Behandlung der Silberverbindung des Xanthins (welche 2 Aeq. Silber enthält) mit Jodmethyl entsteht

in der That ein mit dem Theobromin isomerer, aber davon in den Eigenschaften verschiedener Körper, ein *zweifach-methylirtes Xanthin*, dessen ausführliche Beschreibung ich mir vorbehalten muß, weil die Versuche damit noch nicht beendigt sind.

Durch oxydirende Einwirkungen, mittelst Salpetersäure oder feuchten Chlors, entsteht, wie Stenhouse und Rochleder fanden, aus dem Caffein ein in breiten und dünnen Blättern krystallisirter Körper, der jetzt gewöhnlich als *Cholestrophan* bezeichnet wird. Gerhardt machte zuerst darauf aufmerksam, daß das Cholestrophan seiner Zusammensetzung nach als *zweifach-methylirte Parabansäure* betrachtet werden könne. Hlasiwetz \*) hat später versucht, die Parabansäure durch Erhitzen mit Jodmethyl in Cholestrophan überzuführen, ohne jedoch zu diesem Resultate zu gelangen; es bildeten sich verschiedene andere Producte. Da es mir von Wichtigkeit war, thatsächliche Beweise für die Richtigkeit der Gerhardt'schen Ansicht zu gewinnen, so habe ich die folgenden Versuche angestellt, welche mich zu dem gewünschten Ziele führten.

#### *Verwandlung der Parabansäure in Cholestrophan.*

Nach Liebig und Wöhler's Angaben giebt die Parabansäure mit salpetersaurem Silberoxyd, besonders auf Zusatz von wenig Ammoniak, einen krystallinischen Niederschlag, in welchem sämmtlicher Wasserstoff der Parabansäure durch Silber ersetzt ist. Ich habe dies vollkommen bestätigt gefunden. Eine warme Lösung von Parabansäure wurde mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, wobei ein farbloser krystallinischer Niederschlag entstand, dessen Menge durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak bedeutend vermehrt wurde.

---

\*) Diese Annalen CIII, 200.

174 *Strecker, über die Beziehungen zwischen Guanin,*

Der lufttrockene Niederschlag enthält 1 Aeq. Wasser, das bei 130 bis 140° leicht und vollständig entweicht, wie folgende Versuche zeigen.

1,5800 Grm. desselben verloren bei 140° 0,0580 Grm. oder 3,7 pC.

1,5255 Grm. einer anderen Darstellung verloren ebenso 0,0560 Grm. oder 3,7 pC.

0,3313 Grm. der trockenen Verbindung hinterließen beim Verbrennen an der Luft 0,2165 Grm. Silber oder 65,3 pC.

Der Formel  $C_6Ag_2N_2O_6 + aq.$  entspricht 3,8 pC. Wasser und in der wasserfreien Verbindung ein Gehalt von 65,9 pC. Silber.

Bei dem Erhitzen der wasserfreien Silberverbindung mit Jodmethyl in zugeschmolzenen Röhren auf 100° zeigte sich bald die Bildung von Jodsilber; nach 24stündigem Erhitzen wurde die Röhre geöffnet, der Inhalt derselben mit Alkohol behandelt und von dem Jodsilber abfiltrirt.

Die Lösung schied beim Verdunsten Krystalle aus, die aus kochendem Wasser umkrystallisirt in breiten silberglänzenden Blättchen erhalten wurden. Sie schmolzen beim Erhitzen und sublimirten leicht ohne Rückstand. Ihre Lösung gab mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, aber beim Erwärmen mit Ammoniak entstand eine weisse Fällung (von dimethyloxalursaurem Silberoxyd?).

Die Verbrennung lieferte folgende Resultate :

0,8030 Grm. gaben 0,4675 Grm. Kohlensäure und 0,1175 Grm. Wasser.

Die Berechnung ergibt folgende Zusammensetzung des Cholestrophans :

	Berechnet		Gefunden
C <sub>10</sub>	60	42,3	42,1
H <sub>6</sub>	6	4,2	4,3
N <sub>2</sub>	28	—	—
O <sub>6</sub>	48	—	—
	<hr/>		
	142.		

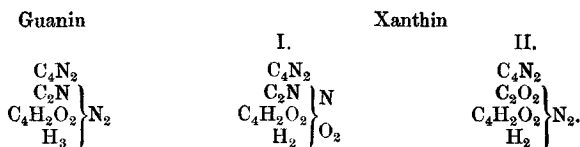


Durch Vertretung der beiden Wasserstoffäquivalente der Parabansäure durch 2 Aeq. Methyl erhält man daher Cholestrophan, was man durch folgende Schreibweise ausdrücken kann :

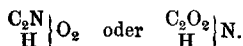


Während also aus Harnsäure, Guanin und Xanthin durch Oxydationsmittel Parabansäure entsteht, erhält man aus Caffein Dimethylparabansäure, aus Kreatinin Methylparabansäure und letztere wahrscheinlich auch aus Theobromin.

Versucht man den hierdurch sich andeutenden Zusammenhang durch rationelle Formeln auszudrücken, so kann man folgende Anhaltspunkte dabei benutzen. Das Guanin verwandelt sich unter gewissen Umständen unter Aufnahme von Sauerstoff und Ausscheidung von Wasserstoff und Stickstoff in Xanthin; gehen wir daher von der oben für das Guanin angenommenen rationellen Formel aus, so können wir diese Beziehung auf zweierlei Weise ausdrücken :



Die beiden für Xanthin angeführten Formeln stehen in demselben Verhältniß zu einander, wie die zwei Formeln, welche man der Cyansäure geben kann, nämlich :



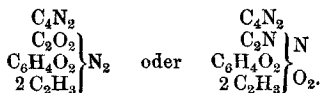
In Bezug auf die Bildung der Parabansäure ist die letztere vorzuziehen, weil sie leichter zeigt, wie das Xanthin durch Oxydation des Radicals  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2$  (Glycolyl) zu  $\text{C}_4\text{O}_4$  (Oxalyl) in Parabansäure übergeht, während das Molecül Cyan abgeschieden wird und als Chlorcyan (bei Anwendung

von Chlorgas), oxalsaures Ammoniak, oder in anderer Weise austritt.

Insofern durch Vertretung von 2 Aeq. Wasserstoff durch Methyl das Xanthin nicht in Theobromin übergeht, und weil ferner die Versuche gezeigt haben, dafs letzteres noch 1 Aeq. durch Silber ersetzbaren Wasserstoff enthält, kann die rationelle Formel des *Theobromins* nicht

$$\left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{N}_2 \\ \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2 \\ 2 \text{C}_2\text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_2, \text{ sondern entweder } \left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{N}_2 \\ \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \\ \text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_2 \text{ oder auch } \left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{N}_2 \\ \text{C}_2\text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \\ \text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N} \text{O}_2$$
 geschrieben werden.

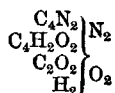
Das Caffein erhält hiernach die entsprechenden Formeln :



Bei der ersten Einwirkung des feuchten Chlorgases entsteht nach den Versuchen von Rochleder die *Amalinsäure*, welche als *Dimethylalloxantin* angesehen werden kann. Da man in dem Alloxan und Alloxantin das Radical  $\text{C}_6\text{O}_6$  gewöhnlich annimmt, so würde das Radical  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  durch Oxydation in  $\text{C}_6\text{O}_6$  übergehen und das Molecül  $\text{C}_4\text{N}_2$  abgeschieden werden. Nach Rochleder's Meinung tritt zwar bei der Zersetzung des Caffeins durch feuchtes Chlor neben Amalinsäure und Chlorcyan gleichzeitig *Methylamin* auf; ich glaube aber nach dem Vorhergehenden annehmen zu dürfen (weil in dem Caffein nur 2 Aeq. Methyl vorhanden sind, welche in der Amalinsäure sich wiederfinden), dafs das Methylamin nur einer secundären Zersetzung seine Entstehung verdankt.

Im Kreatin und Kreatinin, Glycocoll, Guanin und Xanthin kann man nach dem Vorhergehenden dieselben Radicale, nämlich *Cyan*, *Glycolyl*, *Carbonyl*, *Methyl* und *Wasserstoff* annehmen, in verschiedenartiger Verbindungsweise; hieran schliessen sich Theobromin und Caffein an, worin statt des Radicals *Glycolyl* das Radical der *Milchsäure* und des *Alanins*

(Lactyl) anzunehmen wäre. Dieselben Radicale lassen sich auch in der Harnsäure zu Grunde legen, obgleich ihre Constitution noch nicht mit der Sicherheit bekannt ist, wie die anderen einfacher zusammengesetzten Körper. Wenn ich daher als rationelle Formel derselben den Ausdruck :



vorschlage, so scheint mir derselbe nur in sofern Beachtung zu verdienen, als er gewisse thatsächliche Beziehungen zwischen der Harnsäure und den vorher beschriebenen Auswurfstoffen des thierischen Organismus auf eine einfache Weise darstellt.

---

### Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Gießen.

#### 1. Beitrag zur Kenntnifs der Krokonsäure ;

von *H. Will.*

Ueber die chemischen Verhältnisse der Krokonsäure und ihrer Salze liegen bis jetzt keine weiteren Angaben vor, als die des Entdeckers der Säure, L. Gmelin's\*), welcher die Zusammensetzung des Kalisalzes und des Kupfersalzes ermittelte, und Liebig's\*\*), welcher nachwies, dafs das getrocknete neutrale Kalisalz keinen Wasserstoff enthält. Eine Quantität des reinen Kalisalzes, das neben rhodizonsaurem Kali bei einer Anzahl von Kaliumdarstellungen im hiesigen chemischen Laboratorium gewonnen wurde, gab mir die Veranlassung zu den nachstehenden Versuchen, bei welchen

\*) Dessen Handb. der Chemie (4. Aufl.) V, 478.

\*\*) Ann. Pharm. XI, 182.