

(chemischen Bewegung) im Beginn des Processes gegeben? **Dafs** es Entzündung gewesen, wird durch die Formproducte des pathologischen Processes (Exsudatzellen) erwiesen. *Was* aber diese Entzündung, *was* die Umwandlung des ersten Zuckeratoms in Milchsäure veranlaßt, ist damit nicht erklärt. Dafs die psychische Alteration das Causalmoment geboten, geht aus dem Vorhergehenden zur Evidenz hervor; über den Connex derselben mit der materiellen Diathese aber, sey er direct oder indirect, durch's Nervensystem vermittelt, darüber möchte ich mich bei dem gegenwärtigen Stande unserer Erkenntnifs der Wechselwirkung zwischen Geist und Materie jedes Urtheils, selbst jeder Hypothese enthalten.

Zusammensetzung des Theobromins und einiger seiner Verbindungen;

von *K. E. Glasson.*

Die Untersuchungen von Mulder und Jobst haben die Identität des Caffeins und des Theins festgestellt, der letztere zeigte ferner, dafs das Guaranin mit dem Caffein gleiche Zusammensetzung hat.

Das merkwürdige Vorkommen des Caffeins in drei so verschiedenen Pflanzenfamilien führte Woskresensky auf die Entdeckung eines eigenthümlichen Körpers in Cacaobohnen, welchen er mit dem Namen *Theobromin* bezeichnet hat.

Das Theobromin wird aus den Cacaobohnen (*Theobroma cacao*), wie sie im Handel vorkommen, erhalten, indem man sie mit kochendem Wasser auszieht und den wässerigen Auszug durch Leinwand laufen läßt. Eine vorsichtig zugesetzte Auflösung

von essigsaurem Bleioxyd erzeugt eine starke Fällung; die klare, von dem Niederschlag abfiltrirte und von überschüssigem Blei befreite Flüssigkeit wird bis zur Trockene abgedampft. Der Rückstand, welcher noch färbende Stoffe enthält, wird mit kochendem Alkohol behandelt, aus welchem beim Erkalten das Theobromin als weißes, schwachröthliches, krystallinisches Pulver sich absetzt; durch mehrmaliges Umkrystallisiren wird es vollkommen rein erhalten.

Es ist von schwach bitterem Geschmack, wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz entwickelt sich der Geschmack nur langsam und hat wenig Intensität. An der Luft und bei 100° verändert sich das Theobromin nicht; bei 250° fängt es an braun zu werden und in höherer Temperatur verflüchtigt es sich, unter Hinterlassung von etwas Kohle und unter Bildung eines krystallinischen Sublimats.

Das Theobromin ist wenig auflöslich in heissem Wasser. In Alkohol und Aether ist es noch weniger löslich. Mit Barytwasser gekocht, löst es sich vollkommen auf, scheinbar ohne Zersetzung; es wurde dabei keine Ammoniakentwicklung wahrgenommen, allein beim Erkalten verwandelt sich die Lösung in eine weiße Gallerte.

Nach Woskresensky bildet das Theobromin mit Gerbsäure eine Verbindung, die sich in einem Ueberschufs von Säure in Alkohol und selbst in heissem Wasser auflöst. Er hat auch gezeigt, dafs eine wässerige Theobrominlösung mit verdünnter Auflösung von Quecksilberchlorid einen weissen krystallinischen, schwer in Wasser und Alkohol löslichen Niederschlag erzeugt.

Woskresensky hat das von ihm dargestellte Theobromin analysirt und daraus eine empirische Formel berechnet.

Die vorliegende Arbeit, unter gütiger Leitung des Hrn. Prof. Will im Laboratorium zu Gießen ausgeführt, wurde in der Absicht unternommen, das Atomgewicht des Theobromins festzustellen.

Das Theobromin, welches das Material zur nachstehenden Untersuchung abgab, war von Hrn. Medicinalrath E. Merck aus Darmstadt bezogen. Es war weiß, krystallinisch, nach dem Verbrennen auf dem Platinblech hinterließ es einen feuerbeständigen Rückstand, was mich bewog, eine Methode zur Darstellung des reinen Theobromins aufzusuchen.

Behandelt man die krystallisirte salzsaure Verbindung mit verdünntem Ammoniak, so läßt sich dadurch das Theobromin vollkommen ausscheiden; mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, wurde es auf Platinblech verbrannt, ohne eine Spur zu hinterlassen; auch war es vollkommen frei von Salzsäure.

Dieses so dargestellte Theobromin wurde bei 100° getrocknet und der Verbrennung mit Kupferoxyd unterworfen.

- I. 0,4799 Grm. gaben 0,8301 Grm. Kohlensäure und 0,2053 Grm. Wasser.
- II. 0,2415 Grm. gaben nach der von Will und Varrentrapp beschriebenen Methode 1,2036 Grm. Platinsalmiak = 31,30 pC. Stickstoff; an metallischem Platin wurde hieraus erhalten : 0,5315 = 31,23 pC. Stickstoff.
- III. Die qualitative Methode der Stickstoffbestimmung lieferte ein Gasvolum = 2173, worin 488 Vol. Stickgas auf 1685 Vol. Kohlensäure enthalten waren, also 1 Vol. des ersteren auf 3,5 Vol. des letzteren.

Aus diesen Bestimmungen berechnet sich für die Zusammensetzung des Theobromins in 100 Theilen :

	I.	II.	W. hat gefunden		
Kohlenstoff	47,13	47,13	47,21	46,97	46,71
Wasserstoff	4,60	„	4,53	4,61	4,52
Stickstoff	31,23	31,32	35,38	„	„
Sauerstoff	17,04	„	„	„	„

Die Zahlen von Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt stimmen mit den von W. gefundenen vollkommen überein; der Stickstoffgehalt wurde von ihm zu hoch erhalten.

Mit Zugrundelegung der unten angeführten Bestimmungen des Atomgewichts, aus den Silber- und Platinverbindungen, berechnet sich für das Theobromin die nachstehende Formel :

		in 100 Theilen	
14 Aeq. Kohlenstoff	1050	46,67	
8 „ Wasserstoff	100	4,44	
4 „ Stickstoff	700	31,11	
4 „ Sauerstoff	400	17,78	
<hr/>			
1 „ Theobromin	2250	100,00.	

Verbindungen des Theobromins.

Theobromin und Salzsäure. — Das Theobromin löst sich leicht in concentrirter Salzsäure auf, beim Erkalten krystallisirt die salzsaure Verbindung. Dieses Salz zersetzt sich mit Wasser, indem sich eine basische Verbindung ausscheidet, bei 100° getrocknet, verliert sie den ganzen Gehalt an Salzsäure.

0,3956 Grm. der salzsauren Verbindung, über Schwefelsäure und gebranntem Kalk getrocknet, gaben 0,2600 Grm. Chlorsilber = 16,17 pC. Chlor.

Diefs entspricht :

		berechnet	gefunden
1 Aeq. Theobromin	2250	83,17	83,37
1 „ Salzsäure	455,5	16,83	16,71
<hr/>			
1 „ salzsaures Theobromin	2705,5	100,00	100,00

= C₁₄ H₈ N₄ O₄, HCl.

Theobromin und Salpetersäure. — Löst man Theobromin in Salpetersäure unter schwacher Erwärmung und läßt die klare saure Lösung erkalten, so krystallisirt dieses Salz nach langem Stehen in schiefen rhombischen Säulen aus. Diese Verbindung ist gleich dem salzsauren Salze leicht zersetzbar durch Wasser und verliert schon bei 100° C. die Salpetersäure.

0,5015 Grm. der salpetersauren Verbindung in luftleerem Raum über Schwefelsäure getrocknet, gaben mit kohlen- saurem

Baryt digerirt, 0,2474 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1146 Salpetersäure oder = 22,87 pC.

Diefs entspricht :

		berechnet	gefunden
1 Aeq. Theobromin	2362,5	77,78	77,13
1 " Salpetersäure	67,5	22,22	22,87
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	3037,5	100,00	100,00

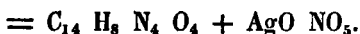
= $C_{14} H_8 N_4 O_4 + NO_5, HO$.

Theobromin und salpetersaures Silberoxyd. — Setzt man zu einer stark verdünnten Auflösung von salpetersaurem Theobromin salpetersaures Silberoxyd, so krystallisirt nach kurzer Zeit die Silberverbindung in silberweißen glänzenden Nadeln heraus. Dieses Salz zeichnet sich durch außerordentliche Schwerlöslichkeit aus und kann als treffliches Reagenz auf das Theobromin dienen. Bei 100° C. ist der Verlust kaum merkbar, wird die Hitze gesteigert, so schmilzt er unter Ausstossung von rothen Dämpfen der salpetrichen Säure; beim anhaltenden Glühen, unter Luftzutritt, bleibt das Silber metallisch glänzend zurück, welches in Salpetersäure sich vollkommen auflöst.

- I. 0,4330 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,3766 Grm. Kohlensäure und 0,0965 Grm. Wasser.
- II. 0,2425 Grm. gaben nach dem Glühen 0,0737 Grm. metallisches Silber = 30,40 pC.
- III. 0,2260 Grm. gaben 0,0694 Grm. metallisches Silber = 30,75 pC.
- IV. Die qualitative Methode der Stickstoffbestimmung lieferte ein Gasvolum = 1571, worin 415 Vol. Stickgas auf 1156 Vol. Kohlensäure enthalten waren, also 1 Vol. der ersteren auf 2,8 Vol. der letzteren.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung :

			berechnet	gefunden		
				I.	II.	III.
14 Aeq. Kohlenstoff	1050	24,00	23,71	23,71	"	
8 " Wasserstoff	100	2,28	2,47	"	"	
5 " Stickstoff	875	20,00	"	19,76	"	
9 " Sauerstoff	900	20,58	"	"	"	
1 " Silberoxyd	1450	33,14	32,67	"	33,02	
		4375	100,00.			



Theobromin und Platinchlorid. — Bringt man zur salzsauren Lösung des Theobromins Platinchlorid, so bildet sich eine Doppelverbindung von salzsaurem Theobromin + Platinchlorid und Wasser. Diese Verbindung krystallisirt in schönen monoklinometrischen Prismen mit Combinationsflächen von $\infty P . o P$.

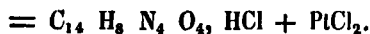
Das Platinsalz verwittert nach längerem Liegen an der Luft; bei 100° getrocknet, verliert es den ganzen Gehalt an Krystallwasser; bei höherer Temperatur zersetzt es sich und beim Glühen unter Luftzutritt bleibt das Platin silberweifs zurück.

I. 0,6860 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben nach dem Glühen 0,1750 Grm. metallisches Platin = 25,51 pC.

II. 0,8720 Grm. gaben 0,2210 Grm. Platin = 25,34 pC.

Diefs entspricht :

		berechnet	gefunden	
1 Aeq. salzsaures Theobromin	2705,5	56,09	56,16	56,45
1 " Platinchlorid	2119,0	43,91	43,84	43,55
	4824,5	100,00	100,00	100,00



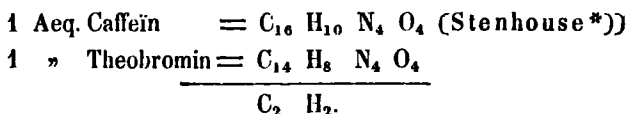
0,7103 Grm. des krystallirten Salzes zwischen Fließpapier

scharf getrocknet, verloren bei 100° 0,0620 Grm. Wasser = 8,73 pC.

		berechnet	gefunden
1 Aeq. salzs. Theobr. + Platinchlorid	4824,5	91,47	91,27
4 „ Krystallwasser	450,0	8,53	8,73
	5274,50	100,00	100,00

= C₁₄ H₈ N₄ O₄, HCl + PtCl₂, 4 aq.

Nach der Feststellung des Atomgewichts des *Theobromins* ergibt sich durch Vergleichung sein einfaches Verhältniß zum Caffein :



Das Caffein unterscheidet sich also vom Theobromin durch C₂ H₂, welche es mehr enthält.

Zersetzung des Theobromins bei Behandlung mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure.

Bringt man das Theobromin mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure in eine Retorte und erhitzt diese Mischung, so fängt es an sich unter Entwicklung von Kohlensäure zu zersetzen; diese Zersetzung einmal eingeleitet, geht dann von selbst fort. Ich bemerkte hier, dafs man mit dem Zusetzen von Bleihyperoxyd äufserst vorsichtig seyn mufs, denn es kommt hier Alles darauf an, eine unvollkommene Oxydation zu bewirken; wird aber Bleihyperoxyd im Ueberschufs angewendet, oder die Mischung

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLVI S. 229.

längere Zeit und stark erhitzt, so zersetzt sich der neugebildete Körper vollkommen und man beobachtet keine von den nachstehenden Erscheinungen. Nach vollendeter Reaction ist die von schwefelsaurem Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit klar und farblos, schwach sauer; mit Aetzkali erhitzt, entwickelt sie Ammoniak, mit Schwefelwasserstoff zusammengebracht, folgt eine Ausscheidung von *Schwefel*, sie färbt die Haut purpurroth; mit gebrannter Magnesia versetzt, färbt sie sich sogleich *indigblau*; ein Ueberschuß von Magnesia zerstört die schöne blaue Farbe, allein man kann sie durch vorsichtiges Zusetzen von Schwefelsäure wieder herstellen. Dampft man die mit Ueberschuß von Magnesia versetzte Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trockene ein, so färbt sie sich unter Ammoniakentwicklung schwach roth; mit kochendem Alkohol behandelt, läßt sich dieser Körper leicht ausziehen, aus der alkoholischen Lösung krystallisirt er in rhombischen Prismen aus. Die Krystalle sind farblos, schwach sauer, leicht löslich in Alkohol, gehen weder mit Platinchlorid, noch mit salpetersaurem Silberoxyd, oder mit Quecksilberchlorid Verbindungen ein.

Ich bin aus Mangel an Material nicht im Stande gewesen, diesen Körper näher zu untersuchen, muß aber hier bemerken, daß das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und die purpurrothe Färbung der Haut auf eine Aehnlichkeit mit dem *Alloxan* hindeuten.

Binnen kurzer Zeit hoffe ich, diesen interessanten Körper einer genaueren Untersuchung unterwerfen zu können.
