

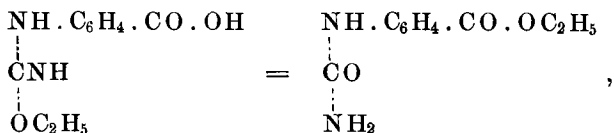
kung auf Chlorkohlenoxyd auf Benzamid erhalten wurde¹⁾, als Di-

NH . CO . C₆H₅

benzoylcarbamid , $\begin{array}{c} \vdots \\ \text{CO} \\ \vdots \end{array}$, aufzufassen ist. Wahre Harnstoffe

NH . CO . C₆H₅

sind natürlich auch das oben beschriebene Aethylcarbimidamidodinitrophenol und die Aethylloxycarbimidamidobenzoësäure. Ich erinnere daran, dass die letztere, ebenso wie der eigentliche Harnstoff, die Fähigkeit besitzt, sich sowohl mit Säuren und Basen, als auch mit gewissen Salzen zu vereinigen. Erhitzt man dieselbe aber bis zum Schmelzen, so wird sie, in Folge einer molekularen Umlagerung, in den Aethyläther der Uramidobenzoësäure:



übergeführt, welcher in seinem chemischem Verhalten vollkommen indifferent ist und der, ebenso wie die obenerwähnte Verbindung von Schmidt, unzweifelhaft den Pseudoharnstoffen oder substituirten Carbamiden zuzurechnen ist.

84. Emil Fischer: Umwandlung des Xanthins in Theobromin und Coffein.²⁾

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]
Eingegangen am 27. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.

Das Xanthin hat die Zusammensetzung C₅H₄N₄O₂ und unterscheidet sich von dem Theobromin C₇H₈N₄O₂ durch den Mindergehalt von zwei Kohlenstoff- und vier Wasserstoffatomen. A. Strecker³⁾ sprach deshalb schon vor längerer Zeit die Vermuthung aus, dass die zweite Base ein Dimethylderivat der ersteren sei. Er versuchte jedoch vergebens, seine Ansicht experimentell zu beweisen. Durch Erhitzen von Xanthinsilber mit Jodmethyl erhielt er vielmehr ein Methylxanthin, welches durchaus verschieden von Theobromin sein soll. Dieses negative Resultat scheint Strecker veranlasst zu haben, seine Anschauung

¹⁾ Journ. prakt. Chem. Neue Folge V, 58.

²⁾ Der K. Bayr. Academie vorgelegt am 4. Februar 1882.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 172.

über die Beziehungen der beiden Basen zu einander zu ändern, denn er schreibt unmittelbar nachher denselben zwei ganz verschiedene rationale Formeln zu.

Im Anschluss an eine Untersuchung über die Natur des Coffeins¹⁾ habe ich den Versuch von Strecker unter veränderten Bedingungen und mit besserem Erfolge wiederholt.

Da das amorphe Xanthinsilber für den Zweck wenig geeignet schien, so wurde statt seiner das Bleisalz benutzt. Man erhält dasselbe als weissen, krystallinischen Niederschlag, wenn man Xanthin in der zur Bildung des neutralen Salzes $C_5H_2N_4O_2Na_2$ nöthigen Menge Natronlauge löst und in der Siedehitze mit essigsauerm Blei fällt. Wird das bei 130^0 getrocknete Salz mit der $1\frac{1}{4}$ fachen Gewichtsmenge Jodmethyl im geschlossenen Rohre 12 Stunden auf 100^0 erhitzt, so findet eine vollständige Umsetzung statt und der Röhreninhalt ist in eine fast trockene, durch Jodblei stark gelb gefärbte Masse verwandelt.

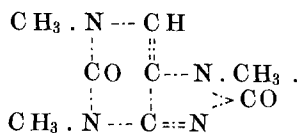
Dieselbe wurde mit Wasser ausgekocht, die Lösung zur Entfernung einer kleinen Menge Blei mit Schwefelwasserstoff behandelt und das farblose Filtrat nach dem Uebersättigen mit Ammoniak verdampft. Bei genügend starker Concentration schied sich schon in der Hitze ein schwach gelb gefärbtes krystallinisches Pulver ab, welches alle Eigenschaften des Theobromins besitzt. Für die Analyse wurde das Produkt in heisser starker Salzsäure gelöst und nach der Entfärbung durch Thierkohle mit Wasser und Ammoniak gefällt.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_8N_4O_2$
C	46.7	46.66 pCt.
H	4.1	4.4 »
N	31.7	31.1 »

Um endlich jeden Zweifel über die Identität der Verbindung mit dem natürlichen Theobromin zu beseitigen, wurde dieselbe nach der Methode von Strecker noch in Coffein übergeführt.

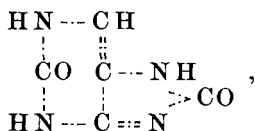
Durch diese Resultate ist der unanfechtbare Beweis geliefert, dass Theobromin und Coffein als Dimethyl- beziehungsweise Trimethyl-xanthin aufzufassen sind. Zugleich wird dadurch die Constitution des Xanthins selber aufgeklärt.

Wie ich vor Kurzem nachgewiesen habe, ist das Coffein nach folgendem Schema constituirt:

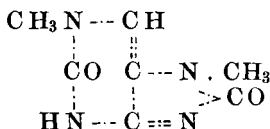


¹⁾ Diese Berichte XIV, 637, 1905; XV, 29.

Das Xanthin erhält mithin die Formel:



während das Theobromin mit der Formel:

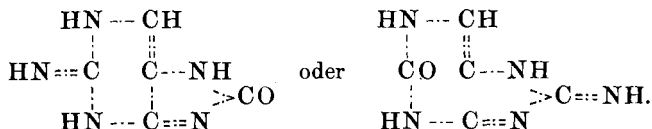


in der Mitte zwischen den beiden vorhergehenden steht.

Wie ein Blick auf diese Formeln zeigt, vertheilen sich die beiden zuerst in das Xanthin eintretenden Methylgruppen gleichmässig auf beide Harnstoffgruppen.

Dasselbe ist bei der Harnsäure der Fall; denn die Dimethylharnsäure zerfällt nach den Versuchen von Hill und Mabery ¹⁾ bei der Spaltung durch Chlor in Methylharnstoff und Monomethylalloxan.

Mit dem Xanthin nahe verwandt sind bekanntlich Guanin und Sarkin. Das erstere enthält an Stelle eines Harnstoffrestes die Guanidingruppe. Seine Constitution lässt sich also durch eine der beiden folgenden Formeln veranschaulichen:



Die erste halte ich mit Rücksicht auf das Verhalten des Guanins gegen Chlor für die wahrscheinlichere. Während Xanthin, Theobromin und Coffein, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, bei der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat Alloxan resp. dessen Methylderivate liefern, entsteht aus dem Guanin unter denselben Bedingungen dieser Körper nicht. Es zerfällt, wie Strecker ²⁾ ganz richtig beobachtet hat, direkt in Guanidin, Kohlensäure und Parabansäure.

Das Sarkin endlich unterscheidet sich von dem Xanthin durch den Mindergehalt von einem Sauerstoffatom und lässt sich durch Oxydation mit Salpetersäure in letzteres umwandeln.

Geht man von der obigen Formel des Xanthins aus, so werden die Beziehungen beider Körper zu einander am leichtesten verständlich, wenn man in dem Sarkin an Stelle eines Harnstoffrestes die Atom-

¹⁾ Beilstein, organische Chemie, 781.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 151.

gruppe $N::CH-N$ annimmt. Unter dieser Voraussetzung lassen sich jedoch drei verschiedene Formeln construiren. Welche von denselben die richtige ist, hoffe ich durch Methylierung und nachfolgende Spaltung der Base mit Chlor entscheiden zu können.

Der Nachweis, dass die bisher nur als Produkt des thierischen Stoffwechsels beobachteten drei Verbindungen Xanthin, Guanin und Sarkin den Pflanzenbasen Coffein und Theobromin analog constituirt sind, führt zu dem Schlusse, dass alle diese Körper aus ähnlichen Stoffen durch dieselben chemischen Prozesse im Organismus gebildet werden. Vielleicht sind dieselben direkte Spaltungsprodukte der Eiweissstoffe; ich halte es jedoch vorläufig für wahrscheinlicher, dass sie synthetisch aus Harnstoff oder seinen einfachen Derivaten und einem Oxydationsprodukt des Glycerins respektive der Fette durch Wasserabspaltung entstehen.

Durch die oben beschriebene Umwandlung des Xanthins in Coffein ist ferner die Möglichkeit gegeben, diese Base, welche als der wirksamste Bestandtheil zweier wichtiger Genussmittel ein besonderes Interesse hat, aus einem anderen Rohmaterial, dem Guano, zu gewinnen.

Bei der Ausführung dieser Versuche bin ich von Herrn Ludwig Knorr unterstützt worden, wofür ich demselben meinen besten Dank sage.

85. K. Birnbaum und H. Reinherz: Ueber die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze einiger Säuren aus der Reihe der aromatischen Körper.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]
(Eingegangen am 27. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die Arbeiten, welche einer von uns, zum Theil in Gemeinschaft mit Jul. Gaier¹⁾ über die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der einbasischen und zweibasischen Säuren der Fettsäurereihe ausführte, untersuchten wir die Wirkung des Jods auf die trocknen Silbersalze einiger aromatischen Säuren.

1) Benzoëssäure. Das zu den Versuchen benutzte Silberbenzoat enthielt 46.8 pCt. Silber (die Formel C_6H_5COOAg verlangt 47.1 pCt.). Jod und Silberbenzoat wirken, wenn sie trocken mit einander innig gemischt sind, erst bei etwa 150° C. auf einander ein. Die Reaktion ist stürmisch und verläuft unter Entwicklung einer kleinen Menge von

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 111. — Diese Berichte XIII, 1270.