

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

1882. Heft II.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1882.

In Commission bei G. Franz.

Herr Emil Fischer hält einen Vortrag über:

„Umwandlung des Xanthins in Theobromin und Caffein.“

Das Xanthin hat die Zusammensetzung $C_5H_4N_4O_2$ und unterscheidet sich von dem Theobromin $C_7H_8N_4O_2$ durch den Mindergehalt von zwei Kohlenstoff und vier Wasserstoff. A. Strecker¹⁾ sprach deshalb schon vor längerer Zeit die Vermuthung aus, dass die zweite Base ein Dimethyliderinat 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 über die Beziehungen der beiden Basen zu einander zu ändern, denn er schreibt unmittelbar nachher denselben zwei ganz verschiedene rationelle Formeln zu.

Im Anschluss an eine Untersuchung über die Natur des Caffeins²⁾ habe ich den Versuch von Strecker unter veränderten Bedingungen und mit besserem Erfolge wiederholt.

1) Annal. Chem. Pharm. 118. 172.

2) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft. XIV. 637. 1905. XV. 29.

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 $C_5 H_2 N_4 O_2 Na_2$ nöthigen Menge Natronlauge löst und in der Siedehitze mit essigsauerm Blei fällt. Wird das bei 130° getrocknete Salz mit der $1\frac{1}{4}$ fachen Gewichtsmenge Jodmethyl im geschlossenen Rohre 12 Stunden auf 100° 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 Product in heisser, starker Salzsäure gelöst und nach der Entfärbung durch Thierkohle mit Wasser und Ammoniak gefällt.

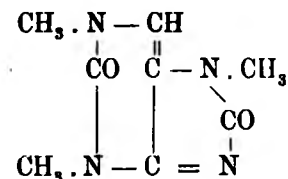
Gefunden:		Berechnet für $C_7 H_8 N_5 O_2$
C	46,7	46,66
H	4,1	4,4
N	31,7	31,1

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

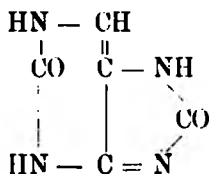
Durch diese Resultate ist der unanfechtbare Beweis geliefert, dass Theobromin und Caffeïn als Dimethyl- beziehungsweise Trimethylxanthin aufzufassen sind. Zugleich

wird dadurch die Constitution des Xanthins selber aufgeklärt.

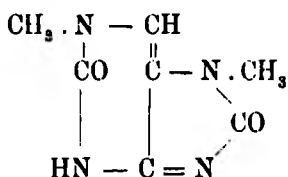
Wie ich vor Kurzem nachgewiesen habe, ist das Caffein nach folgendem Schema constituirt:



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 Methyl gleichmässig auf beide Harnstoffgruppen.

Dasselbe ist bei der Harnsäure der Fall; denn die Dimethylharnsäure zerfällt nach den Versuchen von Hill

bei der Spaltung durch Chlor in Methylharnstoff und Monomethylalloxan.

Mit dem Xanthin nahe verwandt sind bekanntlich Guanin und Sarkin¹⁾. 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 Caffein, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, bei der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat, Alloxan resp. dessen Methyl-derivate liefern, entsteht aus dem Guanin unter denselben Bedingungen keine Spur dieses Körpers. Es zerfällt, wie Strecker ganz richtig beobachtet hat, direct 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 Atomgruppe $\text{N} = \text{CH} - \text{N}$ annimmt.

1) *Annal. Chem. Pharm.* 118. 151.

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 Producte des thierischen Stoffwechsels beobachteten drei Verbindungen Xanthin, Guanin und Sarkin den Pflanzenbasen Caffein und Theobromin gleich constituirt sind, führt zu dem Schlusse, dass alle diese Körper aus ähnlichen Stoffen durch dieselben chemischen Processe im Organismus gebildet werden. Vielleicht sind dieselben directe Spaltungsproducte der Eiweisstoffe; ich halte es jedoch vorläufig für wahrscheinlicher, dass sie synthetisch aus Harnstoff oder seinen einfachen Derivaten und einem Oxydationsproduct des Glycerins resp. der Fette durch Wasserabspaltung entstehen.

Durch die oben beschriebene Umwandlung des Xanthins in Caffein 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.
