

Cyanin.

in Wasser und Aether unlöslich, in warmem Alkohol aber leicht löslich sind. Lepidin liefert einen ausserordentlich ähnlichen Farbstoff, $C_{30}H_{39}N_2J$. Beide werden unter dem Namen Cyanin in den Handel gebracht und können als sehr empfindliche Reagentien auf Säuren und Basen benutzt werden. Die intensiv dunkelblaue weingeistige Lösung derselben wird durch alle, auch die schwächsten Säuren entfärbt und die farblose, nur eine Spur von Säure enthaltende Lösung durch alle Basen wieder blau gefärbt.

Achte Gruppe.

Amidartige stickstoffhaltige Verbindungen.

Unter dieser Bezeichnung fassen wir eine Gruppe stickstoffhaltiger, meist krystallisirbarer organischer Verbindungen zusammen, die zum grossen Theile bisher entweder nur im Thierorganismus aufgefunden wurden und diesem eigenthümlich zu sein scheinen, oder die als Zersetzungsproducte gewisser, dem Thierorganismus eigenthümlicher Verbindungen auftreten. Ihr Charakter ist im Allgemeinen der der Amide und der Amidosäuren. Sie verbinden sich nämlich meistentheils, ebensowohl mit Säuren wie mit Basen, einige davon auch mit Salzen. Bei einigen ist der basische Charakter so ausgebildet, dass man sie zu den eigentlichen organischen Basen zählen könnte, bei anderen wieder ist dies nicht der Fall und verhalten sich dieselben eher wie schwache Säuren.

Diese Verbindungen sind sehr wahrscheinlich Amide und Amidosäuren unbekannter Radicale.

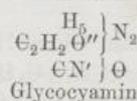
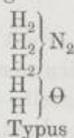
Wir zählen hierher folgende Verbindungen:

Glyco-
cyamin.

Glycoeyamin: $C_3H_7N_3O_2$. Kleine weisse Krystalle, löslich in Wasser, namentlich in heissem, unlöslich in Alkohol und Aether. Das Glycoeyamin verbindet sich mit 1 Mol. Säure zu krystallisirbaren Salzen, besitzt demnach basische Eigenschaften. Das salzsaure Salz liefert mit Platinchlorid ein krystallisirbares Doppelsalz.

Man erhält das Glycoeyamin durch Einwirkung von Cyanamid auf Glycin, welche sich beide direct mit einander zu Glycoeyamin vereinigen.

Nach dieser Bildungsweise könnte man das Glycoeyamin als ein Amid betrachten, welches die Radicale Cyan und Glycolyl enthält und seine Zusammensetzung durch nachstehende typische Formel ausdrücken:

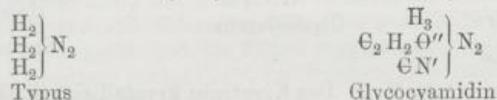


Glycoeyamidin: $C_3H_5N_3O$. Noch wenig studirte, leicht lösliche Krystalle von alkalischer Reaction. Das Glycoeyamidin ist eine starke Base und bildet mit Salzsäure salzsaures Glycoeyamidin, mit Platinchlorid ein in gelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

Glycoeyamidin.

Man erhält das Glycoeyamidin durch Erhitzen von salzsaurem Glycoeyamin auf $160^\circ C.$, wobei es 1 Mol. Wasser verliert und sich in salzsaures Glycoeyamidin verwandelt. Aus dem salzsauren Salze erhält man durch Behandlung mit Silberoxyd die freie Base.

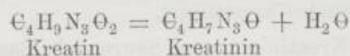
Die rationelle Formel des Glycoeyamidins könnte daher geschrieben werden:



Kreatin. $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$. Wasserhelle, glänzende, vollkommen durchsichtige, schiefe rhombische Säulen, die bei $100^\circ C.$ undurchsichtig matt werden und ihr Krystallwasser verlieren. Das Kreatin löst sich leicht in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder aus, in Alkohol ist es unlöslich, löst sich aber in verdünntem Weingeist. Die wässrige Lösung bewirkt keine Veränderung der Pflanzenfarben, schmeckt etwas bitter und zersetzt sich unter Schimmelbildung sehr leicht. In höherer Temperatur wird das Kreatin zersetzt. Beim Erhitzen mit starken Säuren zerfällt es in Kreatinin und Wasser:

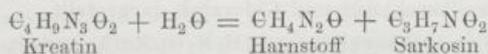
Kreatin

wird durch starke Säuren in Kreatinin und Wasser,

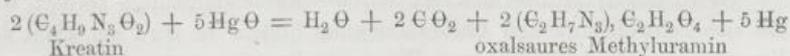


Wird es mit Barytwasser gekocht, so zerlegt es sich in Sarkosin und Harnstoff:

durch starke Basen in Sarkosin und Harnstoff zerlegt.



Mit Quecksilberoxyd gekocht, bildet das Kreatin unter Abscheidung von Quecksilber und Entwicklung von Kohlensäure oxalsaures Methyluramin:



Auch bei der Behandlung von Kreatin mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure erhält man Methyluramin und Oxalsäure.

Das Kreatin bildet mit Säuren leicht lösliche, sauer reagirende krystallinische Verbindungen.

Vorkommen. Das Kreatin ist ein wesentlicher Bestandtheil der gestreiften und glatten Muskelfaser aller höheren Thierclassen, es ist ausserdem im Harn, im Gehirn, im Blute und in der Amniosflüssigkeit aufgefunden.

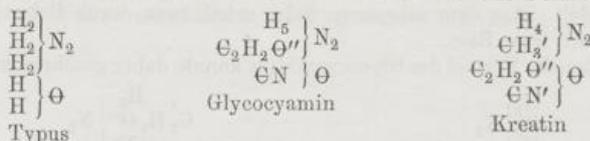
Vorkommen.

Darstellung. Fein zerhacktes Fleisch wird mit kaltem Wasser möglichst vollständig erschöpft, der Auszug zur Abscheidung des Albumins aufgekocht, das Filtrat mit Barytwasser versetzt, um die Phosphorsäure abzuscheiden und die von dem Barytniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, zur Syrupsconsistenz

Darstellung.

verdunstet, zur Krystallisation hingestellt. Auch aus Kreatinin (s. d.) kann man Kreatin erhalten.

Das Kreatin erscheint seiner Zusammensetzung zu Folge dem Glycoeyamin homolog, sein Zerfallen in Methylglycin (Sarkosin) und in Harnstoff, so wie überhaupt seine Umsetzungen machen es wahrscheinlich, dass es die Elemente des Sarkosins und des Harnstoffs *minus* Wasser enthält, oder dass es Methylglycoeyamin ist. Dieses drückt die nachstehende rationelle Formel aus:



Kreatinin.

Kreatinin: $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$. Das Kreatinin krystallisirt in farblosen, schiefen rhombischen Säulen, ist löslich in Wasser und löst sich auch in siedendem Alkohol, woraus es aber beim Erkalten der concentrirten Lösungen wieder herausfällt. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch und schmeckt im concentrirten Zustande wie verdünntes Ammoniak. Das Kreatinin treibt das Ammoniak aus seinen Salzen und verhält sich überhaupt wie eine starke Salzbase.

Verbindet sich mit Säuren

Mit Säuren verbindet es sich zu krystallisirbaren, meist löslichen Salzen und bildet mit Platinchlorid

Kreatinin-Platinchlorid: $2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}) 2\text{HClPtCl}_4$ welches in morgenrothen, durchsichtigen Säulen krystallisirt.

und mit Salzen.

Verhält sich das Kreatinin gegen Säuren als Base, so nähert es sich den Amidosäuren und den Amidon durch seine Fähigkeit, sich mit Salzen zu verbinden; so sind namentlich Verbindungen mit salpetersaurem Silberoxyd, mit Quecksilberchlorid und Chlorzink dargestellt.

Kreatinin-Chlorzink.

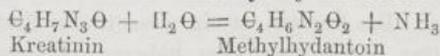
Das Kreatinin-Chlorzink: $2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}), \text{ZnCl}_2$, erhält man in Gestalt eines körnig krystallinischen Niederschlages, durch Fällung einer Kreatininlösung mit einer concentrirten Chlorzinklösung. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und in Weingeist unlöslich.

Das Kreatinin geht unter Wasseraufnahme unter verschiedenen Umständen in Kreatin über.

Wird das Kreatinin-Chlorzink durch Schwefelammonium zerlegt, wobei sich Schwefelzink und Chlorammonium bilden, so wird ein Theil des Kreatinins unter Aufnahme von Wasser in Kreatin verwandelt.

Auch in wässriger Lösung geht das Kreatinin bei längerem Stehen, namentlich auch bei Gegenwart von Kalk, in Kreatin über.

Beim längeren Kochen mit Baryhydrat spaltet es sich unter Wasseraufnahme in Ammoniak und Methylhydantoin: $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$:



Methylhydantoin.

Methylhydantoin: $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, stellt farblose, bei 145° schmelzende, in höherer Temperatur sublimirende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle dar.

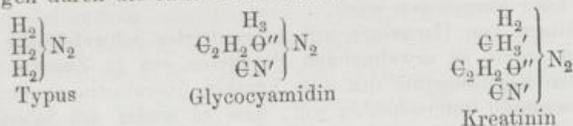
Bei der Behandlung mit Aethyljodür liefert das Kreatinin Aethyl-Kreatinin: $\text{C}_4\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}_3\text{O}$, durch eine abermalige Behandlung von Kreatinin mit Jodäthyl findet eine weitere Substitution nicht mehr statt.

Vorkommen. Das Kreatinin ist ein Bestandtheil der Muskeln, des Blutes und Harns des Menschen, des Hundes, Pferdes und der Kälber. Wahrscheinlich ist es auch im Fruchtwasser enthalten. Es entsteht ferner bei der Behandlung des Kreatins mit Säuren.

Darstellung. Die einfachste Methode, Kreatinin darzustellen, besteht darin, Kreatin mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade abzdampfen. Das schwefelsaure Kreatinin, welches im Rückstande bleibt, wird durch kohlen-sauren Baryt zerlegt. — Aus dem Harn gewinnt man es, indem man denselben mit Kalkmilch fällt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet und den syrupartigen Rückstand mit Chlorzink fällt. Das gefällte Kreatinin-Chlorzink wird mit Bleioxyd gekocht und das Filtrat eingedampft, wobei ein Gemenge von Kreatin und Kreatinin zurückbleibt, aus welchem man das Kreatinin durch kochenden Alkohol auszieht.

Kreatin und Kreatinin sind Producte des Stoffwechsels, namentlich des Muskelgewebes, ohne dass es bisher gelungen wäre, ihre Bildung zu deuten. Der Uebergang des Kreatins in Harnstoff ist übrigens ein Beweis, dass es bereits eines der Endproducte der Stoffmetamorphose ist.

Nach seiner einfachen Beziehung zum Kreatin muss das Kreatinin dieselben Radicale enthalten wie ersteres. Wir erhalten einen Ausdruck für seine Beziehungen durch die rationelle Formel:



Xanthin. Syn. Xanthicoxyd, Harnige Säure. $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$. Dieser Körper stellt getrocknet ein gelblich-weisses Pulver dar, welches durch Reiben wachsglänzend wird. Ueber 150°C . erhitzt, wird es zersetzt. Unter dem Mikroskop zeigt es keine Spur von Krystallisation. Das Xanthin ist in kochendem Wasser, wengleich schwierig, löslich (1 Thl. bedarf 723 Thle. kochendes Wasser zur Lösung) und auch in kaltem Wasser nicht unlöslich (1 Thl. bedarf 1950 Thle. kaltes Wasser zur Lösung). Die wässerigen Lösungen hinterlassen beim Abdampfen dasselbe in Gestalt einer sich abblätternen Haut. Leichter löst sich das Xanthin in Alkalien, seine Lösung in Ammoniak hinterlässt es nach dem Verdunsten in blättrigen Massen. Auch in Säuren löst es sich leicht.

Es sind Verbindungen des Xanthins mit Schwefelsäure, mit Salzsäure, mit Salpetersäure und von Basen namentlich mit Silberoxyd dargestellt, doch sind dieselben sehr wenig beständig und werden zum Theil schon durch Wasser zersetzt.

Dampft man die Lösung des Xanthins in Salpetersäure kochend ein, so bleibt ein gelber Rückstand, der sich mit Kali gelbroth färbt, welche Farbe beim Erhitzen in Violettroth übergeht.

Die Lösung des Xanthins in Salpetersäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, der sich beim Kochen löst, beim Erkalten aber wieder herausfällt. Auch die ammoniakalische Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt: Xanthinsilberoxyd, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_3$.

In Berührung mit Fermenten und Wasser geht das Xanthin in Harnsäure über.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Xanthin ist zuerst in gewissen Harnsteinen nachgewiesen worden. Seither wurde es aber auch im Harn aufgefunden, sowie als Bestandtheil mehrerer thierischer Gewebe und Organe, namentlich des Fleisches der Säugethiere und der Fische, endlich der Bauchspeicheldrüse erkannt. Es kann übrigens auch künstlich aus Guanin und Sarkin erhalten werden.

Zu den letztgenannten Stoffen steht es überhaupt in sehr naher Beziehung.

Darstellung.

Darstellung. Aus den Harnsteinen, in denen es vorkommt, erhält man das Xanthin, indem man dieselben mit Kalilauge behandelt und aus der kalischen Lösung das Xanthin durch einen Strom von Kohlensäure niederschlägt. Aus Guanin erhält man es, indem man selbes in Salpetersäure auflöst, so lange mit salpetrigsaurem Kali versetzt, bis sich reichliche Entwicklung rother Dämpfe zeigt, dann mit Wasser verdünnt, das Herausfallende in kochendem Ammoniak löst und so lange mit Eisenvitriollösung vermischt, bis schwarzes Eisenoxyduloxyd sich abscheidet. Die filtrirte ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Verdunsten Xanthin und schwefelsaures Ammoniak, welches letzteres mit kaltem Wasser ausgezogen wird.

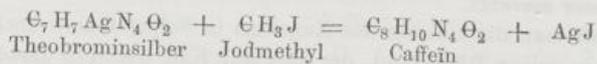
Beim Erhitzen von Harnsäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, neben anderen unten zu erwähnenden Producten, ein in Zusammensetzung und den meisten Eigenschaften mit dem Xanthin übereinstimmender Körper, der sich aber dadurch unterscheiden soll, dass er weder mit Salzsäure noch mit Salpetersäure krystallisirbare Verbindungen liefert. Man hat ihn Pseudo-xanthin genannt.

Pseudo-xanthin.

Theobromin

Theobromin: $C_7H_8N_4O_2$. Dieses Amid ist in den Cacaobohnen, den Samen des Cacao- oder Chocolatebaums: *Theobroma Cacao*, enthalten. Wie obige Formel zeigt, erscheint es dem Caffein homolog und zeigt auch grosse Uebereinstimmung der Eigenschaften.

Das Theobromin ist ein weisses krystallinisches Pulver von schwach bitterem Geschmack, wenig löslich in Wasser, kaum in Alkohol und Aether, zum Theil unzersetzt sublimirbar. Es ist eine schwache Salzbase und liefert krystallisirbare, aber leicht zersetzbare Salze. Auch mit einigen Salzen, wie mit salpetersaurem Silber verbindet es sich. Behandelt man Theobrominsilber: $C_7H_7AgN_4O_2$, welches man durch Fällung einer ammoniakalischen Auflösung des Theobromins mit salpetersaurem Silber erhält, mit Methyljodür bei $100^{\circ}C.$, so geht es unter Bildung von Jodsilber in Caffein über:



Seine Zersetzungsproducte sind denen des Caffeins ähnlich. Mit Kali erhitzt liefert es Methylamin.

Die Darstellung des Theobromins ist der des Caffeins entsprechend.

Chocolate.

Die Cacaobohnen werden, wie bekannt, zur Bereitung der Chocolate angewendet, die durch Rösten, Entschälen und Zerreiben der Bohnen in einem

erwärmt
Gewürze
geworden
erstarrt.
eines m
gumin u

Ca

Di

man ha

in den

ten von

zu 6 P

Da

glänzer

unzerse

schwer

ten sin

bare Sa

gen Sal

ber, ve

Di

gestion

venauf

Kaffees

wechs

nach, a

Da

Guara

Da

wässrig

durch S

Auch d

lässt es

oben er

W

hitzen

amin.

nahme

lensäur

B

in Am

C_3H_7N

man da

erwärmten Reibapparat (Chocolademaschine) und Versetzen mit Zucker und Gewürzen dargestellt wird. Dabei bildet das Mehl der Samen mit dem flüssig gewordenen, bei 40°C. schmelzenden Fett einen Brei, der in Formen zu Tafeln erstarrt. Die Cacaobohnen enthalten nämlich ausser Theobromin, an 40 bis 50 Proc. eines milde schmeckenden Fettes: Cacaobutter, ausserdem Gerbsäure, viel Legumin und etwas Stärkemehl.

Caffein. Syn. Thein, Guaranin. Methyltheobromin: $C_8H_{10}N_4O_2$. Caffein.

Dieses Amid findet sich zunächst in den Kaffeebohnen und Kaffeeblättern, man hat es aber ausserdem im Thee (in den Blättern des Theestrauchs), in den Blättern von *Ilex Paraguayensis* (Paraguay-Thee) und in den Früchten von *Paullinia sorbilis* (Guarana) nachgewiesen. Der Thee enthält bis zu 6 Proc., der Kaffee nur $\frac{1}{2}$ Proc. davon.

Das Caffein krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in feinen seidenglänzenden Nadeln, die bei 225°C. schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Es schmeckt schwach bitter, ist in kaltem Wasser schwer löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Seine basischen Eigenschaften sind nur schwach ausgesprochen und es bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, die aber schon durch Wasser zersetzt werden. Auch mit einigen Salzen, wie mit einfach Chlorquecksilber und mit salpetersaurem Silber, verbindet es sich.

Das Caffein bewirkt in grösserer Dose erhöhte Herzthätigkeit, Congestionen, Schlaflosigkeit, Zittern und Erscheinungen allgemeiner Nervenaufrregung. Es hat daher an den bekannten Wirkungen des Thees und Kaffees wesentlichen Antheil. Zugleich verlangsamt es aber den Stoffwechsel und daher kommt es, dass Kaffee und Thee ihren Wirkungen nach, als indirecte Nahrungsmittel angesehen werden können.

Physiologische Wirkungen des Caffeins.

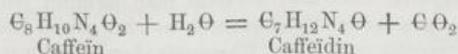
Das in Brasilien aus der *Paullinia sorbilis* bereitete Arzneimittel Guarana verdankt, wie es scheint, dem Caffein seine Wirksamkeit.

Darstellung. Man erhält das Caffein aus dem Thee, indem man den wässerigen Auszug desselben mit basisch-essigsäurem Bleioxyd fällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und das Caffein krystallisiren lässt. Auch durch Sublimation eines Theeextractes in einem Sublimationsapparate lässt es sich gewinnen. Wie man es aus dem Theobromin gewinnt, wurde oben erörtert.

Darstellung.

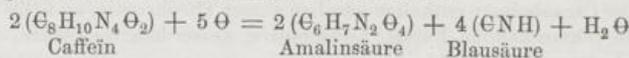
Wichtigere Zersetzungsproducte des Caffeins. Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert das Caffein, sowie das Theobromin Methylamin. Behandelt man es mit Barytwasser, so spaltet es sich unter Aufnahme von H_2O in eine stärkere Base: Caffeidin: $C_7H_{12}N_4O$, und Kohlensäure:

Zersetzungsproducte.



Bei längerem Kochen mit Barytwasser zerfällt das Caffeidin weiter in Ammoniak, Methylamin und einen dem Alanin isomeren Körper, $C_3H_7N_2O_2$, möglicher Weise das Alanin der Fleischmilchsäure. Behandelt man das Caffein mit Chlor oder mit Salpetersäure, sohin mit Oxydations-

mitteln, so wird es unter Bildung von Methylamin und Cyanwasserstoffsäure, welche Letztere durch das Chlor sogleich eine weitere Veränderung erleidet, in Amalinsäure verwandelt:



Amalinsäure.

Amalinsäure: $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_4$. Farblose, in Wasser schwer, in Alkohol unlösliche Krystalle, die durch Alkalien veilchenblau, durch Ammoniak bei Gegenwart von Luft violett gefärbt werden.

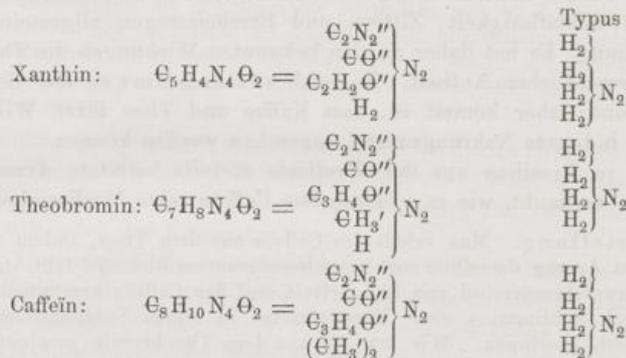
Die Verbindung mit Ammoniak löst sich in Wasser mit der Farbe des Murexids auf und giebt beim Verdunsten zinnberrothe Prismen. Auf der Haut erzeugt die Amalinsäure rothe Flecke. Durch längere Einwirkung von Chlor geht sie in

Cholestrophan.

Cholestrophan: $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$, über, einen dem Cholesterin ähnlichen, in breiten silberglänzenden Blättern krystallisirenden sublimirbaren Körper, der als Dimethylparabansäure betrachtet werden kann.

Es ist auch physiologisch nicht uninteressant, dass die Zersetzungsproducte des Caffeins, mit denen der Harnsäure eine so grosse Analogie zeigen.

Die gegenseitigen Beziehungen zwischen Xanthin, Theobromin und Caffein erläutern nachstehende Formeln:



Diese drei Amide wären demnach homolog und enthielten die Radicale Dicyan, Carbonyl und Glycolyl oder Lactyl, Theobromin und Caffein aber ausserdem noch Methyl.

Praktische Bemerkungen über Thee und Kaffee.

Thee.

Thee. Mit diesem Namen bezeichnet man im Allgemeinen einen heissen Aufguss verschiedener, zum Theil heilkräftiger Pflanzen (Fliederthee, Chamillenthee u. s. w.), im engeren Sinne aber versteht man darunter jenes den Culturvölkern unentbehrlich gewordene Genussmittel, welches einen heissen Aufguss der Blätter von *Thea viridis* und *Thea Chinensis* darstellt, zwei Arten desselben staudenartigen Gewächses, des namentlich in China cultivirten Theestrauchs. Im Handel unterscheidet man zwei Arten des Thees: grünen und schwarzen.

Die Bestandtheile der Theeblätter sind: ein eigenthümliches ätherisches Oel (das Arom bedingend), Caffein, ein käsestoffähnliches Albuminat, Gerbsäure (in bedeutender Menge) und die allgemeinen Pflanzenbestandtheile. Von die-

sen Bestandtheilen gehen in den heissen Aufguss: den Thee, vorzugsweise ätherisches Oel, Gerbsäure und Caffein über, von ihnen sind auch die Wirkungen dieses Getränkes abhängig. Ein ähnliches Getränk wie der chinesische Thee ist der Paraguay-Thee, aus den Blättern einer Stechpalme, *Plex Paraguayensis*, gewonnen und in einem Theile Südamerikas, Chile, Peru, la Plata etc. sehr allgemein gebraucht. Man genießt ihn wie den chinesischen Thee. Unter dem Namen Ziegelthee benutzen endlich gewisse nomadische Völkerschaften des mittleren Asiens den Thee in Substanz, mit Blutwasser des Ochsen oder Schafes zu Kuchen geformt als Nahrungsmittel. In diesem Ziegelthee ist das eigentlich Nährende der käsestoffähnliche Bestandtheil des Thees, der durch Auskochen mit Salzwasser, Asche und Wasser und dergl. von den Nomaden instinctmässig in Lösung gebracht wird.

Paraguay-Thee.

Kaffee. Die Samen von *Coffea arabica*: die Kaffeebohnen, liefern das Material für die Bereitung des Kaffees. Die Bestandtheile der Kaffeebohnen sind ausser den allgemeinen Pflanzenstoffen, Caffein, Kaffeegerbsäure, Fett, Legumin und Zucker. Durch die Operation des Röstens werden aromatische brenzliche Producte erzeugt, die noch nicht näher studirt sind, aber zu den Eigenschaften und Wirkungen des Kaffees wesentlich beitragen.

Kaffee.

Die Wirkungen des Kaffees auf den thierischen Organismus sind denen des Thees analog. Es ist bemerkenswerth, dass in beiden das Caffein von einer Gerbsäure und von einem eiweissartigen Körper begleitet wird und dass auch im Paraguay-Thee das Caffein die Hauptrolle spielt, so dass also der Volksinstinct in allen Theilen der Welt nach Genussmitteln griff, die bei aller sonstigen Verschiedenheit dieselben wirksamen Bestandtheile enthalten. Was für eine Bedeutung das Caffein für den Organismus hat, ausser derjenigen, den Stoffwechsel zu verlangsamen und dadurch indirect zum Nahrungsmittel zu werden, ist vorläufig noch unaufgeklärt.

Guanin: $C_5H_5N_5O$. Das Guanin stellt eine weisse bis gelblich-weisse amorphe Masse dar, die zusammenhängende Stücke bildet. Es lässt sich leicht pulvern, ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol und Aether beinahe unlöslich, löst sich aber leicht in Säuren und Alkalien auf. Es kann über $200^{\circ}C$. erhitzt werden, ohne sich zu verändern, stärker erhitzt aber zersetzt es sich.

Guanin.

Wird Guanin mit Salpetersäure gelinde erwärmt, so löst es sich auf, ohne dass Gasentwicklung stattfindet. Nach dem Verjagen der Salpetersäure bleibt ein citronengelber Rückstand, der sich in Kali und Ammoniak mit tief gelbrother Farbe löst. Er enthält Xanthin und eine gelbe Nitroverbindung.

Durch salpetrige Säure wird das Guanin rasch in Xanthin verwandelt.

Durch Oxydation mit übermangansaurem Kali wird es in Harnstoff, Oxalsäure und eine andere: Oxyguanin genannte, aber nicht hinreichend studirte Verbindung übergeführt.

Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, liefert es Parabansäure (die unter gleichen Verhältnissen auch aus Harnsäure entsteht) Guanidin und Kohlensäure.

Das Guanin verbindet sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen.

Die Verbindungen des Guanins mit Säuren erhält man leicht durch

Auflösen des Guanins in den betreffenden Säuren in schönen Krystallisationen. Das salzsaure Guanin giebt mit Platinchlorid eine Doppelverbindung von Guanin-Platinchlorid: $2(C_5H_5N_5O)2HClPtCl_4 + 4H_2O$, die in pomeranzengelben Krystallen anschießt.

Auch mit Jod- und Bromwasserstoffsäure sind Verbindungen des Guanins dargestellt.

Das Guanin verbindet sich ferner mit Quecksilberchlorid, Chlorcadmium, Chlorzink und salpetersaurem Quecksilberchlorid; auch eine Silberoxydverbindung ist dargestellt.

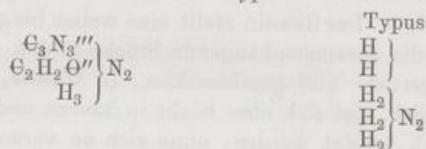
Vorkommen.

Vorkommen. Das Guanin ist ein Bestandtheil des sogenannten Guanos, einer als Düngmittel in den Handel gebrachten Substanz, welche aus den Excrementen gewisser, an der Küste von Peru und Afrika auf mehreren Inseln hausender Vögel besteht. Es ist aber auch als Hauptbestandtheil der Spinnenexcremente nachgewiesen und findet sich auch in der Leber und Pankreasdrüse.

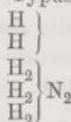
Darstellung.

Darstellung. Am besten erhält man das Guanin aus dem Guano, indem man denselben mit Kalkmilch kocht, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt, das nach längerem Stehen sich ausscheidende, mit wenig Harnsäure gemengte Guanin sammelt und mit Salzsäure kocht. Die Harnsäure bleibt dabei grösstentheils ungelöst, aus dem Filtrat scheidet sich salzsaures Guanin aus, welches man in wenig Wasser löst und mit Ammoniak neutralisirt, wobei das Guanin in farblosen, oder schwach gelblichen Flocken herausfällt.

Im Guanin kann man dreimal Cyan (oder einmal Tricyan) und Glycolyl annehmen und demnach seine typische Formel schreiben:



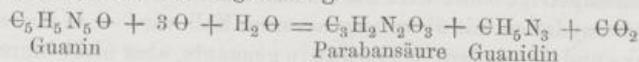
Typus



Guanidin.

Guanidin: $C_4H_5N_3$. Farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle von alkalischem Geschmack. Verbindet sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen und zieht aus der Luft Kohlensäure an, indem es sich damit zu einem krystallisirbaren, alkalisch reagirenden Salze verbindet.

Bildung. Das Guanidin entsteht aus dem Guanin neben Parabansäure nach folgender Formelgleichung:



Man kann es betrachten als ein Diamid des Cyans, als



Methyluramin.

Methyluramin. Syn. Methylguanidin: $C_2H_7N_3$. Diese Verbindung ist ein Zersetzungsproduct des Kreatins durch Quecksilberoxyd und durch Braunstein und Schwefelsäure (vergl. 667), wobei sich oxalsaures Methyluramin bildet. Durch Kochen wird die Oxalsäure abgeschieden.

Das Methyluramin wird als eine ätzend ammoniakalisch schmeckende, zerfliessliche, schwer krystallisirbare Masse erhalten. Es ist flüchtig, fällt viele Oxyde aus ihren Auflösungen, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösen sich aber die Niederschläge meist wieder auf, treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus und bildet mit Säuren wohlcharakterisirte, krystallisirbare Salze. Beim Erhitzen mit Kali liefert es neben Ammoniak Methylamin.

Aus seinem ganzen Verhalten geht hervor, dass das Methyluramin als Methylguanidin $\left. \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{C} \text{H}_3 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{N}_2$ betrachtet werden kann.

Sarkin. Syn. Hypoxanthin. $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$. Farblose, mikroskopische Krystallnadeln, sich aus heiss bereiteten Lösungen beim Erkalten in Gestalt weisser Flocken absetzend; bei raschem Abdampfen der Lösungen bleibt es in der Form sich abblätternder Schuppen zurück.

In kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich, in Alkohol nur sehr wenig löslich. Das Sarkin löst sich auch in Säuren: verdünnter Salzsäure und in Salpetersäure, oder Schwefelsäure ohne Zersetzung und ebenso in Alkalien. Die Lösungen in Alkalien lassen das Sarkin beim Einleiten von Kohlensäure, oder bei Zusatz von Essigsäure fallen.

Das Sarkin lässt sich bis auf 150°C . ohne Veränderung erhitzen, bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung von Cyanwasserstoffsäure und Cyansäure.

Gegen rauchende Salpetersäure verhält sich das Sarkin ähnlich wie Guanin.

Das Sarkin vereinigt sich mit Säuren zu leicht krystallisirbaren Salzen und giebt auch mit Platinchlorid eine krystallinische Doppelverbindung. Aehnlich den Amidosäuren vereinigt es sich aber auch mit Basen und mit Salzen.

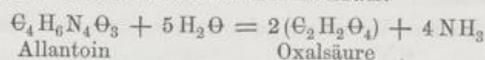
Das salpetersaure Silberoxyd-Sarkin: $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$, AgNO_3 , stellt farblose, aus feinen Nadeln bestehende Krystallschuppen dar, die in Wasser und in kalter Salpetersäure beinahe unlöslich sind. Durch Kochen dieser Verbindung mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird sie in Sarkin-Silberoxyd $\text{C}_5\text{H}_3\text{AgN}_4\text{O}$ verwandelt.

Vorkommen. Das Sarkin ist bisher im Fleische des Pferdes, Ochsen und Hasen aufgefunden. Es findet sich auch in der Milz, dem Herzmuskel und wahrscheinlich den Nieren, der Thymus und Thyreoidea.

Darstellung. Man gewinnt das Sarkosin aus der, nach dem Auskrystallisiren des Kreatins, aus der Fleischflüssigkeit bleibenden Mutterlauge, indem man dieselbe mit essigsaurem Kupferoxyd zum Kochen erhitzt, den ausgewaschenen Niederschlag, in Salpetersäure gelöst, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und die dabei sich abscheidenden Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd-Sarkin durch Behandlung mit einer ammoniakalischen Silberlösung in Sarkosin-Silberoxyd verwandelt, endlich dieses letztere durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Allantoin: $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$. Das Allantoin bildet wasserhelle, glasglän-

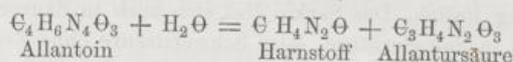
zende, farblose, prismatische Krystalle. Es ist geschmack- und geruchlos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, ziemlich schwierig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, löslich in heissem Alkohol, unlöslich aber in Aether. Auch von kohlen sauren und ätzenden Alkalien wird das Allantoin ohne Zersetzung aufgelöst. Beim Erhitzen zersetzt es sich und verbrennt ohne Rückstand. Wird Allantoin mit Alkalien gekocht, so verwandelt es sich in Oxalsäure und Ammoniak:



Durch Bleisuperoxyd, oder Salpetersäure geht es in Harnstoff und eine noch wenig gekannte Säure über.

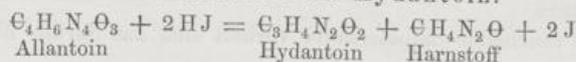
Lässt man eine Lösung von Allantoin in concentrirter Kalilauge längere Zeit stehen, so entsteht eine eigenthümliche Säure, Hydantoin säure: $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$.

Erwärmt man es gelinde mit Salzsäure oder Salpetersäure, so spaltet es sich in Allantursäure und Harnstoff:



Beide Zersetzungsproducte sind auch Zersetzungsproducte der Harnsäure.

Erhitzt man Allantoin mit Jodwasserstoffsäure, so wird Jod frei und das Allantoin zerfällt in Harnstoff und Hydantoin:



Das Hydantoin bildet in Wasser lösliche farblose Krystalle. Es kann als ein Reductionsproduct der Allantursäure angesehen werden.

Behandelt man eine warme Allantoinlösung mit Natriumamalgam, so erhält man

Glycoluril: $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$, kleine, octaëdrische, in Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle.

Wird Allantoin mit Barytwasser gekocht, so liefert es

Hydantoin säure (Glycolursäure): $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$, eine einbasische Säure, welche grosse, rhombische in heissem Wasser leicht lösliche Prismen darstellt.

Eine Lösung von Allantoin mit Hefe versetzt und bei 30°C. stehen gelassen, zersetzt sich unter Bildung von Harnstoff, oxalsaurem und kohlen saurem Ammoniak und einer noch nicht näher studirten Säure.

Das Allantoin geht mit mehreren Metalloxyden krystallisirbare Verbindungen ein, so mit Silber-, Quecksilber-, Kupfer-, Blei-, Cadmium- und Zinkoxyd.

Die Silberoxydverbindung: $\text{C}_4\text{H}_4\text{AgN}_4\text{O}_3$, fällt aus einer gesättigten Allantoinlösung auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak in weissen Flocken heraus. Mit Quecksilberoxyd verbindet sich das Allantoin wie der Harnstoff in mehreren Verhältnissen.

Vorkommen. Das Allantoin ist zunächst, daher sein Name, ein Bestandtheil der Allantoisflüssigkeit der Kühe, findet sich aber auch im Kälberharn, es ist gleichfalls im Hundeharn einige Male beobachtet.

Bildung und Darstellung. Das Allantoin wird bei der Oxydation der Harnsäure durch verschiedene oxydirende Agentien, durch Bleisuperoxyd, Ferrideyankalium in alkalischer Lösung und durch activen Sauerstoff gebildet. Am leichtesten gewinnt man es aus dem Harne noch säugender Kälber, indem man selben bis zur Syrupsconsistenz verdunstet und die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle von Allantoin durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle u. s. w. reinigt.

Tyrosin: $C_9H_{11}NO_3$. Das Tyrosin stellt eine zusammenhängende, schneeweiße, seidenglänzende Masse dar, die aus feinen langen, übereinander gelagerten Nadeln besteht. Es ist geschmack- und geruchlos, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in kochendem Wasser, unlöslich aber in Alkohol und Aether. In Säuren und Alkalien löst es sich leicht. Aus seiner Lösung in Ammoniak scheidet es sich beim Verdunsten in grösseren Krystallen ab. Säuren schlagen es aus der alkalischen Lösung wieder nieder. Beim Erhitzen wird es zersetzt und liefert dabei Phenol. Schmilzt man es mit Kalihydrat, so erhält man Paraoxybenzoësäure, Essigsäure und Ammoniak.

Bei sehr vorsichtigem Erhitzen auf 270° liefert das Tyrosin eine wenig studirte Base: Aethyloxyphenylamin: $C_8H_{11}NO$.

Das Tyrosin verbindet sich mit Säuren und mit Basen. Die Verbindungen mit Säuren sind krystallisirbar, die mit Basen zum Theil krystallisirbar, zum Theil amorph; letztere reagiren stark alkalisch, erstere sauer.

Das Tyrosin liefert mehrere Substitutionsproducte.

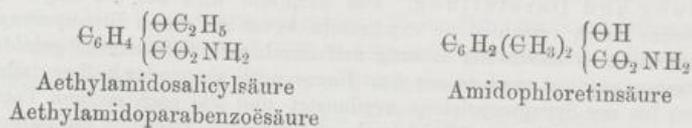
Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert es zunächst salpetersaures Nitrotyrosin: $C_9H_{10}(NO_2)NO_3, HNO_3$, welches mit Ammoniak versetzt, Nitrotyrosin fallen lässt. Unter anderen Bedingungen, wenn man Tyrosin oder Nitrotyrosin mit Salpetersäure eindampft, erhält man Dinitrotyrosin: $C_9H_9(NO_2)_2NO_3$. Beide Nitroverbindungen sind krystallisirbar, von gelber Farbe und liefern denen des Tyrosins analoge Verbindungen mit Säuren und Basen.

Bromdampf wird von Tyrosin bei gewöhnlicher Temperatur reichlich absorbirt, es entwickelt sich Bromwasserstoff und das Tyrosin geht in Dibromtyrosin: $C_9H_9Br_2NO_3 + 2H_2O$, ein schön krystallisirtes Substitutionsproduct über, welches sich ebenfalls mit Säuren und Basen verbindet.

Durch längere Einwirkung von Chlor oder Brom bei höherer Temperatur verwandelt sich das Tyrosin in Chlor- oder Bromanil. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt mehrere Sulfonsäuren, welche alle die Eigenschaft besitzen, durch Eisenchlorid violett gefärbt zu werden (empfindliche Reaction auf Tyrosin).

Aus dem Verhalten des Tyrosins folgt, dass es eine Amidosäure ist und ebenso geht daraus eine nahe Beziehung zu den aromatischen Säuren der sogenannten Salicylreihe hervor, allein über seine Constitution sind

die Ansichten getheilt. Man hat es als Aethylamidosalicylsäure, als Aethylamidoparaoxybenzoësäure, endlich als Amidophloretinsäure aufgefasst und es entsprechen dieser Auffassung nachstehende Formeln:



Vorkommen.

Vorkommen. Das Tyrosin ist im Thierorganismus in verschiedenen Geweben nachgewiesen, so in der Leber, der Bauchspeicheldrüse und zuweilen auch in der Milz; auch im Harn wurde es aufgefunden. In diesem seinem Vorkommen ist das Tyrosin immer von Leucin begleitet. Ausserdem ist es, wie es scheint, in der Cochenille fertig gebildet enthalten.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Das Tyrosin bildet sich neben Leucin bei der Behandlung der Albuminate und ihrer Derivate, Horngewebe, Wolle etc. mit kaustischen Alkalien, oder mit Schwefelsäure und bei der Fäulniss dieser Verbindungen.

Am reichlichsten erhält man es aus Horn, oder Horngewebe, indem man diese Stoffe mehrere Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure kocht, mit Kalkmilch übersättigt, mit Schwefelsäure neutralisirt, das nach der Concentration sich ausscheidende Tyrosin in Natronlauge löst, durch kohlen-saures Natron den gelösten Kalk ausfällt, dann abermals genau mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Essigsäure übersättigt. Das ausgeschiedene Tyrosin wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Cystin.

Cystin: $\text{C}_3\text{H}_7\text{N S O}_2$. Dieser schwefelhaltige Körper bildet farblose, durchsichtige, sechsseitige Tafeln und Blätter, die geruchlos und geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben sind, sich weder in Wasser noch in Alkohol lösen, wohl aber in Mineralsäuren und Oxalsäure. Von ätzenden und kohlen-sauren Alkalien wird das Cystin leicht aufgelöst, nicht aber von kohlen-saurem Ammoniak. Aus seinen sauren Lösungen wird es am besten durch kohlen-saures Ammoniak, aus seinen alkalischen durch Essigsäure gefällt. Beim Erhitzen schmilzt es und verbrennt mit blaugrüner Flamme. Durch Kochen mit kaustischem Kali wird es zersetzt; wird es mit einer Auflösung von Bleioxyd in Aetzkali gekocht, so scheidet sich alsbald Schwefelblei aus.

Mit den Säuren bildet das Cystin salzartige, leicht zersetzbare Verbindungen. Durch Salpetersäure wird es unter Bildung von Schwefelsäure zerstört.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Cystin ist ein Bestandtheil gewisser seltener Blasen- und Nierensteine, in neuerer Zeit ist es aber auch als Sediment im Harn und als Bestandtheil der Nieren und der Leber nachgewiesen.

Darstellung.

Darstellung. Am einfachsten erhält man das Cystin aus Cystin-Blasen-steinen, indem man dieselben in kaustischem Kali auflöst und die Auflösung

kochend heiss mit Essigsäure übersättigt. Beim langsamen Erkalten scheidet sich das Cystin aus.

Cerebrin: $C_{17}H_{33}NO_3$. Dieser, auf unten zu beschreibende Weise Cerebrin. aus dem Gehirn erhaltene Körper stellt ein weisses, lockeres, sehr leichtes Pulver dar, welches unter dem Mikroskop untersucht, aus kleinen sphärischen Molekülen besteht; es ist geruchlos und geschmacklos, unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, aber löslich in kochendem Weingeist und Aether; seine Lösungen sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Wird das Cerebrin mit kochendem Wasser behandelt, so quillt es wie Stärke auf und verwandelt sich in eine Emulsion. Auch von verdünnten Alkalien und von Säuren wird das Cerebrin nicht aufgelöst. Von kochender Salzsäure, von Schwefelsäure und von Salpetersäure dagegen wird es zersetzt. Das Product der Zersetzung des Cerebrins durch Salpetersäure ist ein stickstoffreicher, weisser, wachsartiger, in Alkohol und Aether löslicher Körper. Das Cerebrin ist sehr leicht zersetzbar. Schon bei $80^{\circ}C$. tritt Bräunung und theilweise Zersetzung ein, bei höherer Temperatur verbrennt es mit rother, russender Flamme.

Es ist nicht gelungen, das Cerebrin mit Basen oder mit Säuren zu verbinden, obgleich man früher derartige Verbindungen erhalten zu haben glaubte und die Substanz deshalb auch Cerebrinsäure nannte.

Vorkommen und Darstellung. Das Cerebrin erhält man, indem man Gehirnmasse mit Barytwasser zu einer dünnen Milch zerreibt, hierauf zum Kochen erhitzt und das sich ausscheidende Coagulum mit siedendem Alkohol behandelt. Aus dem kochendheiss filtrirten, alkoholischen Auszuge scheidet sich ein Gemenge von Cholesterin und Cerebrin, nebst anderen Stoffen ab, das man mit kaltem Aether behandelt, wobei Cerebrin ungelöst zurückbleibt, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt wird. Vorkommen und Darstellung.

Lecithin: $C_{42}H_{84}NP_2O_9$. Aus dem Eidotter der Hühnereier, oder Lecithin. auch wohl aus Gehirn gewonnen, eine gelblich-weiße, wachsartige, hygroscopische Masse, in Wasser aufquellend und damit eine kleisterartige Flüssigkeit bildend. In warmem Alkohol und Aether leicht löslich. Verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen, namentlich auch mit Platinchlorid. Hinterlässt beim Verbrennen Phosphorsäureanhydrid.

Das Lecithin zersetzt sich ungemein leicht. Schon durch anhalten des Kochen mit Weingeist, rascher bei der Behandlung mit Säuren und Basen, zerfällt es in Cholin (Neurin), Glycerinphosphorsäure und fette Säuren, namentlich Palmitinsäure und Oelsäure (auch wohl Stearinsäure).

Nach diesem Verhalten erscheint das Lecithin als das Neurinsalz einer Glycerinphosphorsäure, in welcher zwei H-Atome durch Palmityl und Oleyl ersetzt sind.

Das Lecithin findet sich in Hirn- und Nervensubstanz, im Eidotter, Vorkommen. den Blutkörperchen, der Galle, am reichlichsten aber wie es scheint, im Gehirn und Eidotter.

Darstellung. Eidotter wird mit Aetherweingeist extrahirt, zur Verjagung des Aethers die Lösung gelinde erwärmt, Alkohol, so lange noch Trübung erfolgt, hinzugesetzt und durch Platinchlorid, oder Chlorcadmium das Lecithin als Doppelverbindung gefällt. Man zerlegt die letztere durch Schwefelwasserstoff und zieht das Filtrat mit Aether aus, welcher das Lecithin aufnimmt.

Protagon. Unter diesem Namen wurde ein stickstoff- und phosphorhaltiger Körper beschrieben, der aus dem Gehirne erhalten wurde, aber auch in dem Eidotter, den Blutkörperchen, dem Samen und im Mais nachgewiesen wurde. Es ergab sich, dass er ein Gemenge von Lecithin und Cerebrin ist.

Neunte Gruppe.

Stickstoffhaltige Säuren des thierischen Organismus.

Wir begreifen unter dieser Gruppe einige, bisher ausschliesslich im Thierorganismus aufgefundene stickstoffhaltige Säuren, die nach ihrem Verhalten zu urtheilen, Amido- oder Aminsäuren sind.

Harnsäure. $C_5H_4N_4O_3$.

Harnsäure. Die Harnsäure stellt ein weisses, leichtes, aus kleinen Krystallen bestehendes Pulver dar, ist geruch- und geschmacklos, in Wasser nur sehr wenig löslich, unlöslich aber in Alkohol und Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Zersetzung aufgelöst, aus dieser Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen. In kohlen-sauren, borsäuren, phosphorsauren, milchsäuren und essigsäuren Alkalien ist sie ebenfalls löslich, indem sie diesen Salzen einen Theil ihrer Basis entzieht, damit saure harnsaure Salze bildend. Sowohl feuchte Harnsäure, wie auch heisse wässrige Lösungen derselben röthen Lackmus. Die Harnsäure ist nichtflüchtig. Der trocknen Destillation unterworfen, zersetzt sie sich in Harnstoff und Cyanursäure, in freie Cyanwasserstoffsäure und kohlen-saures Ammoniak.

Giebt bei der trocknen Destillation Harnstoff und Cyanursäure,

Mit Jodwasserstoff im geschmolzenen Rohre auf 160° bis 170° erhitzt, zerfällt sie in Glycin (Amidoessigsäure), Kohlensäure und Ammoniak nach der Gleichung:

