

Ueber krystallisirtes Xanthin und Guanin.

Von

J. Horbaczewski.

(Der Redaction zugegangen am 8. April 1897.)

I. Xanthin.

Das Xanthin wird als ein amorphes Pulver beschrieben, welches nach den bisherigen Erfahrungen im krystallisirten Zustande nicht erhalten werden kann. Gelegentlich wurden jedoch aus den Silberverbindungen der Xanthinstoffe, die aus der Milzpulpa dargestellt wurden, sehr schöne Krystalle gewonnen, die zunächst für eine neue Verbindung gehalten wurden, bis eine genaue Untersuchung derselben ergab, dass es sich um Xanthin handelte, welches mit 1. Mol. Krystallwasser auskrystallisirte. Ein derart krystallisirtes Xanthin kann direct aus der Xanthin-Silberverbindung, oder noch besser aus dem amorphen Xanthin sehr leicht gewonnen werden, wenn man die alkalische Xanthinlösung mit heissem Wasser stark verdünnt, mit Essigsäure ansäuert und langsam auskrystallisiren lässt. Am besten verfährt man folgendermassen:

Amorphes, reines, oder zum Mindesten nicht sehr unreines Xanthin wird in wenig Lauge gelöst, die Lösung eventuell filtrirt und mit destillirtem Wasser, welches auf ca. 60° C. erwärmt wurde, so stark verdünnt, dass 1 gr. Xanthin auf ca. 2 l. Lösung kommt. Hierauf wird die Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt und langsam auskühlen gelassen. Die heisse angesäuerte Lösung muss vollkommen klar sein und muss, falls sie sich nach Zusatz der Essigsäure trüben sollte, durch ein Faltenfilter rasch filtrirt werden. Beim mehrtägigen Stehen bei Zimmertemperatur krystallisirt das Xanthin an den Wänden

und am Boden des Gefässes in schönen farblosen, glänzenden, mit unbewaffnetem Auge sichtbaren Drusen aus, die auf einem Filtrum gesammelt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Bei der mikroskopischen Untersuchung findet man, dass die Drusen aus glänzenden, sehr zierlich gruppirten, dünnen grossen rhombischen Platten bestehen. Erfolgt die Krystallisation rasch und namentlich von nicht ganz reinem Xanthin, so bilden sich kleine kugelige, dem Leucin ähnliche Aggregate, die nur eine radiäre und concentrische Streifung erkennen lassen, während bei besserer Ausbildung kleine, rhombische abgerundete (wetzsteinförmige) Blättchen, einzeln oder in Rosetten gruppiert, auftreten.

Die Darstellung des krystallisirten Xanthins kann übrigens noch in einer anderen, allerdings weniger empfehlenswerthen Weise, unter Anwendung von weniger, aber alkoholischer Flüssigkeit vorgenommen werden. Man kann Xanthin in einer geringen Menge von Lauge lösen, die Lösung mit heissem Wasser nur so weit verdünnen, dass 1 gr. Xanthin in ca. 700 bis 750 ccm. Flüssigkeit enthalten ist, dann zur heissen Lösung ca. $\frac{1}{3}$ Vol. Alkohol zusetzen und mit Essigsäure übersättigen. Aus dieser saueren, alkoholischen, klaren Lösung fällt das Xanthin merkwürdigerweise nicht so rasch heraus, wie aus einer wässerigen von der gleichen Concentration, sondern die Flüssigkeit bleibt zunächst klar und die Krystallisation erfolgt langsam, so dass dabei auch schön ausgebildete Krystalle erhalten werden. Ohne Zusatz von Alkohol könnte aus der obigen, relativ concentrirten Lösung eine derartige Krystallisation nicht erhalten werden, sondern es würde Xanthin unter Umständen z. Th. auch amorph ausfallen.

Das krystallisirte Xanthin kann im Vacuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zum constanten Gewichte getrocknet werden, ohne sich zu verändern. Auch beim Erhitzen auf 110°C . ändert sich dasselbe nicht. Trocknet man dagegen bei $125\text{—}130^{\circ}\text{C}$., so werden die Krystalle vollkommen matt und undurchsichtig und verlieren ihr Krystallwasser. Die Untersuchung ergab:

1. 0,2862 gr. im Vacuum getrockneter Substanz gaben bei 125—130° C. 0,0301 gr. Wasser = 10,52 %.
2. 0,2183 gr. ebenso behandelt gaben 0,0231 gr. Wasser = 10,58 %.
3. 0,1337 gr. bei 110° C. getrockneter Substanz lieferten bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 36,9 ccm. N, gemessen bei 6,8° C. und 743 mm. Druck = 32,73 %.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_4N_4O_2 + H_2O$:
Krystallwasser 10,52 %	10,58 %
„ 10,58 %	—
Stickstoff 32,73 %	32,82 %.

Dagegen lieferten 0,1325 gr. bei 130° C. getrockneter Substanz 42,1 ccm. N, gemessen bei 9,7° C. und 734 mm. Druck = 36,82 %.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_4N_4O_2$:
Stickstoff 36,82 %	36,84 %.

Das Xanthin krystallisirt demnach aus verdünnten, warmen (beziehungsweise auch alkoholischen) Lösungen mit 1. Mol. Krystallwasser, welches erst bei relativ hoher Temperatur ausgetrieben wird.

Die Kenntniss dieser Thatsache erscheint aus folgenden Gründen von Wichtigkeit: Diese Eigenschaft des Xanthins kann zur genauen Characteristik der Verbindung benützt werden, was von grossem Vortheil ist, ferner erhält man eine Garantie, dass dieselbe rein ist, und schliesslich folgt daraus die Nothwendigkeit, das Xanthin immer bei 130° C. zu trocknen, weil auch ein anscheinend amorphes — demnach wasserfrei erscheinendes — Präparat, wenn es durch Fällung einer verdünnten Lösung erhalten wurde, einen kleineren oder grösseren Antheil an krystallisirtem Xanthin enthalten kann, welches Krystallwasser besitzt. Ein derartiges Präparat kann trotz der tadellosen Beschaffenheit keine für die Xanthinformel stimmenden Zahlen liefern, wenn es im Vacuum oder bei 110° C. getrocknet wurde. Vor der Sicherstellung dieser Verhältnisse wurden sehr reine Xanthinpräparate, die aus Organen erhalten wurden, einer wiederholten Reinigung und Analyse unterzogen, ohne dass es gelang, unter einander und für Xanthin übereinstimmende Zahlen zu erhalten, so dass eine neue Verbindung vermüthet wurde, während es sich um Gemische von krystallisirtem und amorphem Xanthin handelte.

Die schön ausgebildeten Krystalldrüsen reinen Xanthins sind sehr characteristisch und mit den Krystallen anderer Verbindungen, speciell eines anderen Xanthinstoffes, kaum zu verwechseln. Dagegen sind die aus weniger reinen Lösungen auskrystallisirenden Aggregate, sowie wetzsteinförmige Krystalle und auch einzelne Platten, die die grossen Krystalldrüsen zusammensetzen, sehr oft den Harnsäurekrystallen täuschend ähnlich.

II. Guanin.

Das Guanin gilt im Allgemeinen ebenfalls als ein amorpher Körper. Es findet sich nur eine Notiz von Drechsel,¹⁾ dass aus einer bei 30° bis 35° C. bereiteten Lösung von Guanin in concentrirtem Ammoniak beim freiwilligen Verdunsten des Ammoniaks sich mehr oder weniger deutliche, anscheinend rhombische Tafeln und Nadeln ausscheiden. Diese Beobachtung konnte zwar bestätigt — jedoch keine so deutliche Krystallisation des abgeschiedenen Pulvers erhalten werden, dass die Krystallformen festgestellt werden könnten. Nachdem Kossel²⁾ bei Digestion von Guanin mit Ammoniak Guanin-Ammoniak erhielt, ist es nicht unmöglich, dass das Drechsel'sche Krystallpulver auch Guanin-Ammoniak enthalten könnte.

Da die Versuche mit Xanthin ergaben, dass dieses sehr leicht im krystallisirten Zustande erhalten werden kann, wurde versucht, auch das Guanin in ganz derselben Weise zur Krystallisation zu bringen. Es gelingt auch thatsächlich, das Guanin krystallisirt zu erhalten, wenn man eine verdünnte Lösung desselben in Lauge mit Essigsäure übersättigt und stehen lässt. Nachdem jedoch das Guanin beim Ansäuern auch stark verdünnter Lösungen z. B. 1 : 2000, bei welcher Verdünnung das Xanthin schön krystallisirt, sich auch in der Wärme zu rasch ausscheidet, so dass es zu einer schöneren Ausbildung von Krystallen nicht kommt, erscheint es in diesem Falle zweckmässiger, dasselbe aus verdünnt-alkoholischer Lösung krystallisiren zu lassen. Zu diesem Zwecke versetzt man die ver-

1) Journ. f. pract. Ch. 27. 44.

2) Zeitschr. f. physiol. Ch. 7. 17.

dünnte (ca. 1 : 2000), warme Guaninlösung in Lauge mit ca. $\frac{1}{3}$ Vol. Alkohol, übersättigt mit Essigsäure, filtrirt rasch, wenn sie nicht ganz klar sein sollte, und lässt stehen, so lange sich noch etwas ausscheidet. An den Wänden und am Boden des Gefässes krystallisirt das Guanin in ziemlich grossen, mit unbewaffnetem Auge sichtbaren Drusen aus, die bei der mikroskopischen Untersuchung kugelige oder unregelmässig geformte Aggregate repräsentiren, die dem Kreatinin-Chlorzink ähnlich sehen. Die grösseren Aggregate sind ganz undurchsichtig oder scheinen nur an der Peripherie durch, während kleinere, die noch genügend Licht durchlassen, eine Zusammensetzung aus langen Prismen und Pyramiden, die zu Kugeln oder Garben und ähnlichen Gebilden zusammengefügt sind, aufweisen. Beim Zerdrücken der Aggregate zerfallen dieselben in Segmente, an denen man die Structur zu erkennen ist, sowie in einzelne Prismen und Pyramiden, die mitunter recht gross sind, sowie kleinere und grössere Gruppen derselben und Bruchstücke.

Die mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschenen Krystalle repräsentiren ein weisses, mattes Krystallpulver, welches kein Krystallwasser enthält und auch bei 130° C. an Gewicht nicht abnimmt. Durch die mikroskopische Untersuchung kann man dasselbe vom Xanthin und auch von anderen Xanthinstoffen sofort unterscheiden.