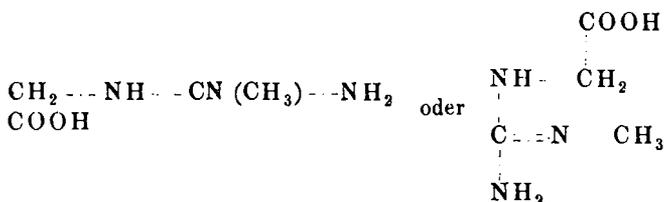


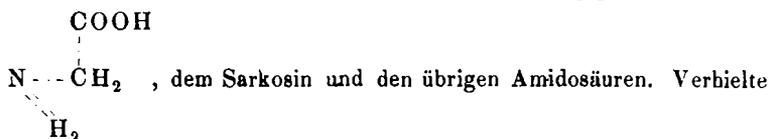
258. H. Huppert: Ueber das Verhalten der Monochloressigsäure gegen das Methylguanidin und einige andere ähnliche Verbindungen.

(Eingegangen am 20. November.)

Die Zersetzungen des Kreatins und seine Synthese aus Sarkosin und Cyanamid lassen noch keinen klaren Einblick in seine chemische Constitution zu. Einige Thatsachen, aber keineswegs alle, lassen sich leicht erklären, wenn man annimmt, das Kreatin sei Methyluramidoessigsäure, Essigsäure, in welcher ein alkoholisches Wasserstoffatom durch den Amidrest des Methylguanidins ersetzt ist. Betrachtet man das Methylguanidin als  $H_2N \cdots CN(CH_3) \cdots NH_2$ , so wäre das Kreatin



und das Kreatin entspräche dann dem Glykokoll  $\begin{array}{c} CH_2 \cdots NH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$  oder



sich nun das Methyluramin gegen die Monochloressigsäure wie das Ammoniak oder das Methylamin, so würde bei der Einwirkung beider Substanzen auf einander ein Körper von der angegebenen Constitution entstehen können. Bei der Ausführung des Versuchs erhielt man jedoch ein anders Produkt; es entsteht keine Methyluramidoessigsäure, sondern eine Verbindung, die sich denen anschliesst, welche die Chlorëssigsäure bei der Reaction mit Triäthylamin und Triäthylphosphin (Hofmann), mit Trimethylamin (Liebreich), mit Piperidin (Kraut)\*) und Strychin (Strecker)\*\*) liefert.

Wässrige Lösung von chloressigsaurem Methylguanidin wurde 12 Stunden auf  $120^0$  erhitzt, dann mit Bleihydrat gekocht und das in Lösung gegangene Blei aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff entfernt. Erst nachdem die Lösung zum dünnen Syrup verdunstet war, schieden sich farblose, dicke, rhombische Täfelchen ab, die bald untereinander zu unregelmässigen Haufen verwachsen. Die durch Umkrystallisiren gereinigten Krystalle verloren bei  $100^0$  nur wenig hygroskopisches Wasser und besaßen dann die Zusammensetzung  $C_4H_{11}$

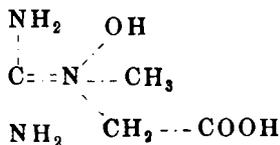
\*) Kraut, Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 157, S. 66.

\*\*) Strecker, diese Ber. IV. S. 821.

$N_3O_3$ . Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und verändern die Farbe der Lackmuspapiere nicht. Bei höherer Temperatur schmelzen sie ohne zu sublimieren. Mit gasförmigem Chlorwasserstoff vereinigt sich die Substanz zu einem Salz  $C_4H_{11}N_3O_3, HCl$ ; die Lösung der Basis in Salzsäure lässt sich im Exsiccator zu einem dicken Syrup eintrocknen, ohne selbst nach wochenlangem Stehen Krystalle zu liefern. Ein in orangegelben Prismen erhaltenes Platinsalz entsprach der Formel  $C_4H_{11}N_3O_3, H_2PtCl_6$ . Salpetersaures Silber gab eine schwere lösliche Verbindung, welche die Zusammensetzung  $C_4H_{11}N_3O_3, Ag_2O$  zu besitzen scheint; kocht man die wässrige Lösung der Basis mit frisch gefälltem Silberoxyd, so erhält man beim Verdunsten des Filtrats ein zweites aber leicht lösliches Silbersalz in grossen, dicken Krystallen, dessen Zusammensetzung jedoch noch nicht ermittelt ist. Kupferoxyd wird von der Basis auch bei anhaltendem Kochen nicht gelöst; ebensowenig scheidet sich eine Kupferverbindung beim Kochen der Basis mit essigsauerm Kupfer ab. Aus kohlensauren Salzen treibt sie die Kohlensäure nicht aus.

Da sich die Basis in ihrer Zusammensetzung vom Kreatin  $C_4H_9N_3O_2$ , ebenso wie von den oben genannten Basen im Allgemeinen, durch einen Mehrgehalt von  $H_2O$  unterscheidet, so wurde versucht, der Basis durch trocknen Chlorwasserstoff Wasser zu entziehen. Das erwähnte Chlorhydrat schmolz schon unter  $100^0$  und als bei  $100^0$  Chlorwasserstoff über dasselbe geleitet wurde, gaben 2 Mol. des Salzes 1 Mol.  $H_2O$  ab. Der Wasserverlust machte unter diesen Umständen also nur halb soviel aus, als er hätte betragen müssen, wenn eine Verbindung von der Zusammensetzung des Kreatins entstanden wäre.

Die chemische Constitution des neuen Körpers, den man Glykolyl-Methylguanidin nennen könnte, liesse sich, den analogen Verbindungen entsprechend, durch folgende Formel ausdrücken:



Die ihm entsprechende Oxäthylbasis, welche statt des Kohlensäurerestes  $CO.OH$  den Alkoholrest  $CH_2.OH$  enthalten müsste, wäre dem Cholin analog. Von seinen Verwandten unterscheidet er sich aber dadurch, dass in seinem Chlorhydrat das Chlor nicht an die Stelle des an den Stickstoff gebundenen Hydroxyls getreten ist, sondern dass sich  $HCl$  zu der Basis addirt hat, wahrscheinlich weil in ihr noch dreiwertiger Stickstoff enthalten ist. In derselben Weise erfolgt die Vereinigung mit  $HCl, Pt''Cl_2$ , von welchem sogar 2 Mol. aufgenommen werden. Die Verbindung scheint also das Hydroxyl

fester zu halten, als die andern genannten Glykolylverbindungen, wofür auch spricht, dass im Chlorwasserstoffstrom bei 100° 2 Mol. Basis nur 1 Mol. H<sub>2</sub>O abgeben; man wird hier annehmen müssen, dass sich die Reste vereinigen und durch den Sauerstoff zusammengehalten werden, wie die Reste der Glykolsäure in der Diglykolsäure. Ob diese Unterschiede zum Verschwinden zu bringen sind, wird die Fortsetzung der Untersuchung ergeben, die ich mir ausdrücklich vorbehalte. — Ob sich ferner die oben aufgestellte Constitutionsformel wird halten lassen, wird wohl die Untersuchung über das Verhalten der Chloressigsäure gegen das Kreatin selbst zeigen.

Ich habe ferner in ganz ähnlicher Weise die Chloressigsäure auf noch eine andere Basis, das Morphin, einwirken lassen, und dabei eine in Wasser leicht lösliche krystallisierende Verbindung erhalten, welche sich wohl derselben Klasse von Verbindungen anschliessen dürften.

Aehnliche Versuche mit Harnstoff lieferten weniger günstige Resultate. Bei der Umsetzung des Harnstoffs mit Chloressigsäure hätte u. A. Hydantoinensäure entstehen können, wenn sich der Harnstoff gegen die Chloressigsäure wie Ammoniak verhielte. Dass man zu einer derartigen Auffassung berechtigt war, liesse sich durch die Bildung von Oxalursäure aus Harnstoff und Monochloroxalsäure beweisen, die Henry\*) gelungen zu sein scheint. Bis jetzt wurden aber nur, wenn Harnstoff und Chloressigsäure in verschiedenen Verhältnissen in alkoholischer Lösung erhitzt wurden, Glykolsäure und Chlorammonium und Harnstoff erhalten.

Ich werde diese Untersuchungen zum Abschluss bringen und ihnen eine weitere Ausdehnung zu geben suchen. Nur der Umstand, dass, wie es scheint, in dieser Richtung von verschiedenen Seiten her gearbeitet werden könnte, hat mich zur Veröffentlichung meiner Beobachtungen vor ihrer Beendigung bewogen.

Leipzig, pathologisch-chem. Laboratorium, 18. November 1871.

## Correspondenzen.

### 259. R. Gerstl: Die Chemie auf der 41. Versammlung der British Association in Edinburg.

(Schluss.)

Prof. Maskelyne beschrieb ein in die Gruppe der Dufrenite gehöriges Mineral, das er zu Ehren des Sectionspräsidenten „Andrewsit“ nennt. Es findet sich häufig in Gemeinschaft mit hellgrünen, glän-

\*) L. Henry, diese Ber. IV. S. 644.