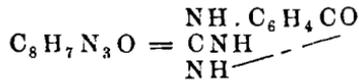


255. Peter Griess: Ueber kreatinartige Verbindungen aus der aromatischen Gruppe.

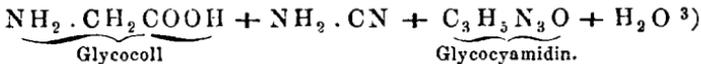
III. Mittheilung. ¹⁾

(Eingegangen am 10. Mai; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

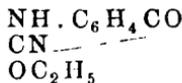
I. Orthobenzglycoamidin,



Bereits vor 11 Jahren habe ich eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ kurz beschrieben ²⁾, welche ich erhielt, indem ich eine alkoholische Lösung von Anthranilsäure mit Cyangas behandelte. Ich zeigte, dass diese Verbindung beim längeren Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in einer geschlossenen Röhre im Wasserbade in eine in perlgänzenden Blättchen krystallisirende, die empirische Formel $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ besitzende Base übergeführt wird, von der ich annahm, dass ihr eine dem Kreatinin, resp. Glycoamidin, ähnliche rationelle Constitution zukomme. Diese Annahme hat sich als richtig erwiesen, indem ich mich neuerdings überzeugt habe, dass dieselbe Base auch entsteht, wenn Anthranilsäure und Cyanamid in wässriger Lösung längere Zeit in Berührung gelassen werden, d. h. also nach derselben Reaction, nach welcher Strecker die Synthese des eigentlichen Glycoamidins aus Glycocol und Cyanamid bewerkstelligt hat.



Für die zuvor erwähnte, durch Einwirkung von Cyangas auf eine alkoholische Lösung von Anthranilsäure entstehende Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ habe ich längstbin die rationelle Formel



in Vorschlag gebracht ⁴⁾, und es würde sich nun, mit deren Berück-

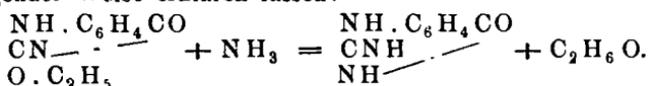
¹⁾ Vgl. diese Berichte VIII, 221 u. 322.

²⁾ Diese Berichte II, 417.

³⁾ Ich lasse hier ausser Acht, dass bei dieser Reaction zunächst das Glycoamin entsteht, welches erst durch nachherige Wasserabspaltung in Glycoamidin verwandelt werden kann.

⁴⁾ Diese Berichte XI, 1987.

sichtigung, die Ueberführung dieser Verbindung in Benzglyocyamidin in folgender Weise erklären lassen:



α -Orthomethylbenzglyocyamidin (α -Orthobenzkreatinin),



Diese Base entsteht, wenn eine stark alkalische Lösung von Orthobenzglyocyamidin in Methylalkohol mit einer entsprechenden Menge Jodmethyl versetzt und die Mischung einige Tage in der Kälte sich selbst überlassen wird, während welcher Zeit sie sich nach und nach krystallinisch abscheidet. Sie wird nun von der Mutterlauge getrennt, dann mit etwas verdünnter Kalilauge gewaschen, welche etwa noch beigemengtes, unverändertes Benzglyocyamidin auszieht, und schliesslich zur vollständigen Reinigung aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das so gewonnene α -Benzkreatinin bildet weisse, glänzende Nadeln, welche selbst in heissem Wasser nur schwer löslich sind und sich daraus beim Erkalten fast vollständig wieder abscheiden. Auch von Aether wird es nur sehr schwierig aufgenommen, ziemlich leicht aber von kochendem Alkohol. Es besitzt einen sehr schwach bitteren Geschmack und zeigt keine Reaktion auf Pflanzenfarben. In höherer Temperatur schmilzt es zu einem farblosen Oele, das in kleinen Mengen und bei vorsichtigem Erhitzen sogar ohne eine Zersetzung zu erleiden destillirbar ist. Ammoniak, sowie Kalilauge und Barytwasser zeigen keine Einwirkung auf dasselbe, wogegen es sich mit Mineralsäuren zu gut krystallisirbaren Salzen verbindet.

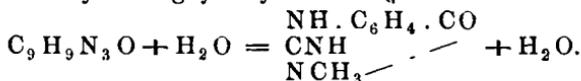
Salzsaures α -Benzkreatinin, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}, \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Es krystallisirt in schmalen, schon in kaltem Wasser leicht löslichen Blättchen.

Platindoppelsalz, $(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}, \text{HCl})_2, \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

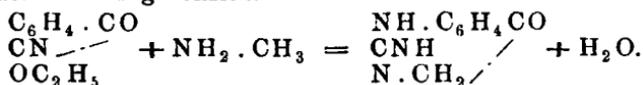
Aus kochendem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, scheidet es sich entweder in hellgelben Nadeln, oder auch in kleinen, rhombischen und sechsseitigen Prismen aus.

β -Orthomethylbenzglyocyamidin (β -Orthobenzkreatinin),



Die Darstellung dieser Base gründet sich auf die Umsetzung, welche die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ erleidet, wenn man sie mit

viel überschüssigem, etwa 33 pCt. wässrigen Methylamin in einer geschlossenen Röhre im Wasserbade erhitzt; und welche sich nach folgender Gleichung vollzieht:



Es ist zweckmässig, das Erhitzen über 6 Stunden andauern zu lassen. Nach dem Erkalten wird das auskrystallisirte β -Benzkreatinin von der methylaminhaltigen Mutterlauge getrennt, darauf in Salzsäure gelöst, durch Ammoniak wieder gefällt und dann aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wodurch man es sofort vollständig rein erhält. Dasselbe zeigt in mehrfacher Beziehung eine grosse Uebereinstimmung mit der zuvor beschriebenen ihm isomeren Base. Wie diese krystallisirt es in weissen, neutral reagirenden und sehr schwach bitter schmeckenden Nadeln, die allerdings immer sehr viel kleiner und weniger gut ausgebildet sind als diejenigen des α -Benzkreatinins. Auch bezüglich seiner Löslichkeit in neutralen Flüssigkeiten und seinem Verhalten in höherer Temperatur gleicht es sehr der letzteren Verbindung. In einem Punkte jedoch zeigen beide Basen eine bemerkenswerthe Verschiedenheit. Während nämlich das α -Benzkreatinin von kalter Kalilauge und Barytwasser durchaus nicht aufgenommen wird, ist das β -Benzkreatinin darin mit der grössten Leichtigkeit löslich und kann aus diesen Lösungen durch Essigsäure wieder ausgeschieden werden.

Salzsaures β -Benzkreatinin, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$, HCl .

Beim langsamen Krystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser, in welchem es leicht löslich ist, schießt es in glasglänzenden, kleinen Tafeln oder Prismen an. Versucht man dasselbe in reinem Wasser zu lösen, so zersetzt es sich wieder in Salzsäure und freie Base. Da das salzsaure Salz des α -Kreatinins nicht in dieser Weise zerfällt, so ist hieraus, sowie auch aus dem zuvor erwähnten, verschiedenen Verhalten beider Basen gegen Kalilauge und Barytwasser ersichtlich, dass beim α -Benzkreatinin die basischen Eigenschaften viel stärker ausgeprägt sind als bei der β -Verbindung.

β -Platindoppelsalz, $(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}, \text{HCl})_2$, PtCl_4 .

Es bildet hellgelbe, schmale, bündel- oder sternförmig vereinigte Blättchen, oder beim sehr langsamen Krystallisiren auch Wärzchen und ist selbst in kochendem Wasser nur schwer löslich.