

189. Heinrich Wolff: Ueber Verbindungen von Amidoguanidin mit Zuckerarten.

[I. Mittheilung].

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bekanntlich reagirt das Amidoguanidin gegen Aldehyde nach der Gleichung:



Es lag daher nahe, die Zuckerarten, bei denen man eine Aldehydgruppe voraussetzen konnte, dieser Reaction zu unterwerfen. Im Einverständniss mit Hrn. Professor J. Thiele hatten A. Herzfeld und ich¹⁾ diese Arbeit begonnen und ich habe dieselbe fortgesetzt.

Das Amidoguanidin gelangte hierbei als Chlorid, Nitrat, Sulfat und Acetat in Anwendung. Am schönsten krystallisirt die nach der Gleichung:



erhaltene Verbindung, das Dextroseamidoguanidinchlorid, in rhombischen Krystallen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$.		Krystallwasser.	
Procen-	C 28.92, H 6.54, N 19.28, Cl 12.22,		6.19,
Gef. »	» 28.33, » 6.76, » 19.32, » 12.19,		5.84,
»	» 29.26, » 6.99, — » 12.16,		6.01,
»	— — — » 12.17,		—
»	— — — » 12.19,		—

Die Darstellung geschah in folgender Weise: Die Dextrose (18 g) wurde in einer Schale auf dem Wasserbade mit 100 ccm 96 proc. Alkohol und so viel Wasser übergossen, dass etwa die Hälfte in Lösung ging, dann unter Umrühren die entsprechende Menge Amidoguanidinchlorhydrat (11.05) fein gepulvert hinzugegeben. Es löste sich ziemlich schnell Alles auf und das Wasserbad wurde sofort entfernt. Der nach 24 Stunden abgeschiedene Krystallkuchen wurde pulverisirt, zweimal mit 96 proc. Alkohol abgesaugt und aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisirt. Die im Vacuum bei 111° getrocknete Substanz schmilzt bei 165° und ist ziemlich hygroskopisch. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser, löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, schwer löslich in absolutem Alkohol, nahezu unlöslich in Aether. Das specifische Drehungsvermögen wurde gefunden, $[\alpha]_D = -8.94$.

Die 10 proc. Lösung dreht im Halbschattensaccharimeter 9.4° nach links (20 mm Rohr). Durch verdünnte Säuren und Alkalien wird die

¹⁾ Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie 1893, S. 743.

Substanz beim Kochen zerstört, wobei anscheinend zunächst wieder Dextrose und Amidoguanidinchlorid regenerirt werden, was durch folgenden Versuch wahrscheinlich gemacht wurde.

In einem 50 ccm-Kölbchen wurden 2.5 g in ca. 35 ccm Wasser gelöst und 5 ccm rauchende Salzsäure hinzugegeben. Erhitzt man jetzt vorsichtig im Wasserbade auf 86—88°, so tritt eine geringe Gelbfärbung ein, die bei höherem Erhitzen immer dunkler wird; sobald man den Beginn dieser Reaction wahrnimmt, kühlt man ab und polarisirt, die Substanz dreht wieder rechts. Nach längerer Zeit aber tritt wieder Linksdrehung ein, indem sich Dextrose - Amidoguanidinchlorid zurückbildet. Indess ist diese Rückbildung ebensowenig vollständig, als es die Spaltung war.

In gleicher Weise wie das Chlorid entsteht das neutrale Sulfat, dünne Täfelchen, die gleichfalls links drehen, und das in Nadeln krystallisirende Acetat, während das saure Sulfat einen nicht krystallisirbaren Syrup bildet. Das salpetersaure Salz dagegen liess sich bei Wasserbadtemperatur nicht erhalten. Zu seiner Darstellung wurden moleculare Mengen der Componenten, am besten in einer Platinschaale, innig mit einander gemengt, im Paraffinbade auf den Schmelzpunkt des Traubenzuckers erhitzt. Es findet eine mehr oder weniger schnelle Wasserabspaltung unter geringem Aufschäumen statt. Man rührt mit dem Glasstabe, bis die Substanz fest zu werden beginnt, schliesslich erstarrt das Ganze. Bei Anwendung von 18 g Traubenzucker und 13.7 g Amidoguanidinnitrat ist die Reaction in ca. 10 Minuten beendet. Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz bildet weisse Nadeln, die bei 180° schmelzen.

Gegen Lakmus reagiren diese Salze neutral, die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei dem Chlorid, nur das Sulfat ist schwer löslich in Alkohol.

Acetylirung des Dextrose - Amidoguanidins.

In einen 2 Literkolben mit weitem Luftkühler werden 1 Theil Natriumacetat (30 g) mit einem Theil Dextrose - Amidoguanidinnitrat innig gemengt gegeben und 2 $\frac{1}{2}$ Theile Essigsäureanhydrid, das man vorher bis nahe zum Sieden erhitzt hat, darauf gegossen, wobei man möglichst Alles zu benetzen sucht. Es entsteht eine heftige Reaction, die ohne äussere Wärmezufuhr zu Ende geht. Wenn sich die Flüssigkeit auf etwa 70° abgekühlt hat, wird sie in das 2—3 fache Volum reines Benzol gegossen. Der entstandene Acetylerster löst sich mit Hilfe der gebildeten Essigsäure und ihres Anhydrids vollständig auf. In kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem Krystallkuchen, den man nach 12stündigem Stehen absaugt und mit Benzol auswäscht. Was auf dem Filter bleibt, ist nahezu die gesammte Menge des essigsauren und des gebildeten salpetersauren Natrons. Hierbei sei erwähnt, dass

Natriumacetat in kochendem, Essigsäure resp. Anhydrid enthaltenden Benzol leicht löslich ist und daraus beim Erkalten in seideglänzenden Nadeln fast vollständig wieder abgeschieden wird. Aus dem Filtrat scheidet man durch das dreifache Volum Ligroin den neuen Körper ab. Er fällt fast vollständig als zähes, schwach gelblich gefärbtes Oel aus, das man durch sorgfältiges Decantiren von der Flüssigkeit trennt, in wenig Wasser löst und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um die anhaftenden Kohlenwasserstoffe zu verjagen.

Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallkuchen, der aus mikroskopischen Nadeln besteht, die sich, aus verdünnter Lösung umkrystallisirt, zu blumenkohlartigen, sich fettig anführenden Gebilden zusammensetzen.

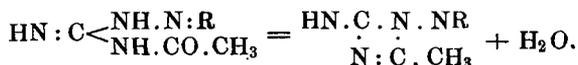
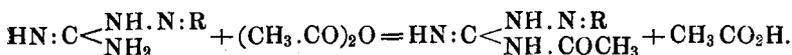
Der Körper ist leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Wasser und krystallisirt daraus mit einem Molekül Krystallwasser. Er ist löslich in kochendem Benzol, wobei er sich wasserfrei löst, leicht löslich in Alkohol und in Essigsäure, unlöslich in Ligroin, gegen Lakmus reagirt er neutral.

Analyse: Ber. für	$C_{19}H_{26}N_4O_{10} + H_2O$.	Krystallwasser.
Procente:	C 46.72, H 5.74, N 11.48,	3.69,
Gef. » »	46.49, » 6.13, » 11.64,	4.54,
» — — —	— — —	4.10.

Derselbe wasserfrei: Procente:	C 48.51, H 5.53, N 11.92.
Gef. » »	48.41, » 5.58, » 12.18.

Die 4 proc. Lösung dreht im Halbschattensaccharimeter 7.85 nach links, also stärker als das Amidoguanidindextrosenitrat.

Wie man sieht, ist ausser der Acetylierung der Zuckerhydroxyle eine Acetylgruppe unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in den Guanidincomplex eingetreten.



Welche Wasserstoffatome man auch als an dem Wasseraustritt beteiligt annimmt, man gelangt stets zu einem Körper, der sich vom Dicyan ableitet. Ob die oben aufgestellte Formel den Thatsachen entspricht, müssen weitere Versuche ergeben. Durch Säuren und Alkalien werden 5 Acetylgruppen wieder abgespalten und es entsteht der Körper: $C_9H_{16}N_4O_5$.

Die Darstellung geschah am besten in folgender Weise: Die 2—3fache Menge des zur Bindung der gebildeten Essigsäure benötigten Barythydrats (40 g) wurde in 100—150 ccm Wasser gelöst und in die heisse Lösung nach Entfernung der Flamme der Acetyler (20 g) eingetragen, alsdann kochte ich etwa eine Minute lang. Darauf ver-

dünnte ich mit Wasser, nahm den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure weg, setzte die aus dem angewandten Acetylerster für gebildetes Baryumacetat berechnete Menge Schwefelsäure hinzu, filtrirte und dampfte zur Trockne, hierbei geht die Essigsäure fort. Nachdem der Rest der Schwefelsäure oder des Barythydrats entfernt war, nahm ich mit wenig Wasser auf und krystallisirte aus demselben Lösungsmittel um. Schön ausgebildete rhombische Krystalle, mit 2 Molekülen Krystallwasser.

Analyse:	Ber. für $C_9H_{16}N_4O_5 + 2H_2O$.	Krystallwasser.
	Procente: C 36.49, H 6.75, N 18.92,	12.16,
Gef.	» » 36.23, » 6.82, » 19.23,	13.90,
	» — — » 19.06,	—

Dieselben sind sehr leicht löslich in heissem Wasser, schwerer in kaltem. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in absolutem, reagiren neutral oder ganz schwach basisch. Der Geschmack ist schwach süß.

Die 4 proc. Lösung dreht wieder nach rechts und zwar 0.91^{10} im Halbschattensaccharimeter. Gegen Säuren und Alkalien ist die Substanz beständig, nach dem Kochen mit Salzsäure wird sie durch Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Beim Kochen mit starker Kalilauge ist keine wesentliche Zersetzung wahrzunehmen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech tritt der Geruch nach verbranntem Zucker deutlich auf und beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Verkohlung. Mit der weiteren Untersuchung bin ich beschäftigt.

Berlin. Laboratorium des Vereins für Rübenzuckerindustrie.

190. C. Paal: Ueber die Einwirkung von Phenyl-*i*-cyanat auf organische Aminosäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. April.)

Während Phenyl-*i*-cyanat (Phenylcarbonimid) mit primären und secundären Aminokohlenwasserstoffen glatt unter Bildung der entsprechenden phenylirten Harnstoffe reagirt, verläuft die Einwirkung desselben auf Aminosäuren, wie aus dem bisher vorliegenden, geringen experimentellen Material ersichtlich, nur ausnahmsweise normal. So erhielt B. Kühn¹⁾ aus Phenylcyanat und α -Aminopropionsäure ein Gemenge von Diphenylharnstoff und Methylphenylhydantoïn, aus welchem erst durch Behandlung mit alkoholischem Kali die gesuchte

¹⁾ Diese Berichte 27, 2880.