

**455. R. Engeland und Fr. Kutscher:
Die Synthese der γ -Guanidino-buttersäure.**

[Aus dem Physiologischen Institut zu Marburg. Physiol.-Chem. Abt.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1910.)

Bei der Oxydation des Arginins mit Bariumpermanganat wurde von Kutscher¹⁾ zuerst die bis dahin unbekannte γ -Guanidino-buttersäure erhalten und damit ein wichtiger Beweis dafür erbracht, daß das Arginin in der Tat ein Guanidinderivat sei. Den gleichen Körper erhielten wir bei der Oxydation von Guanidino-butylamin (Agmatin) neben Guanidin und Bernsteinsäure. Die γ -Guanidino-buttersäure steht demnach zu physiologisch wichtigen Substanzen in naher Beziehung und verdient schon deshalb unser Interesse, zumal man sie neben Agmatin wahrscheinlich auch in Gär- und Faulflüssigkeiten finden wird. Da ihre Darstellung über das Arginin resp. Agmatin einiges Geschick und Mühe erfordert, geben wir im Nachfolgenden eine einfache Synthese für sie an.

Man mischt nach bekanntem Schema²⁾ die konzentrierten Lösungen von 1.0 g Cyanamid mit 2.0 g γ -Amino-buttersäure, macht das Ganze durch einige Tropfen 10-prozentiger Ammoniaklösung deutlich alkalisch und läßt das Gemisch bei Zimmertemperatur leicht bedeckt fünf Wochen stehen. Das verdunstete Ammoniak ersetzt man von Zeit zu Zeit. Die gebildete γ -Guanidinobuttersäure setzt sich allmählich in harten Drusen, die aus kurzen, kräftigen Säulen bestehen, ab. Das Reaktionsprodukt saugt man ab und wäscht es mit kaltem Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist. Die Ausbeute, lufttrocken gewogen, beträgt, wenn man die obengenannten Mengen an Ausgangsmaterial verwendet, 1.5—2.0 g.

Zur weiteren Reinigung führt man die freie Guanidinobuttersäure in das Hydrochlorid über, das in konzentrierter Salzsäure schwer, in absolutem Alkohol kaum löslich ist und sich mit den genannten Flüssigkeiten ohne starke Verluste auswaschen läßt. Zur bequemen Identifizierung haben wir in unseren Versuchen das gewonnene Hydrochlorid in wenig Wasser, dem ein Tropfen Salzsäure zugesetzt war, gelöst und mit 30-prozentiger wäßriger Goldchloridlösung gefällt. Es schießt in breiten, glänzenden Platten das schöne, in Wasser schwer lösliche Aurat an. Dasselbe ist sofort analysenrein.

0.1109 g Sbst.: 0.0473 g Au.

$C_5H_{12}N_4O_2AuCl_4$. Ber. Au 40.7. Gef. Au 40.7.

¹⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. 32, 413.

²⁾ Siehe Strecker, Jahresber. über die Fortschr. der Chem. 1868, 686

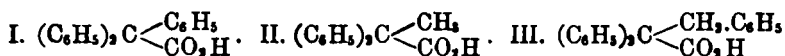
Das analysenreine Aurat schmilzt zwischen 198—200° (unkorr.) zu einer klaren roten Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder kristallinisch erstarrt. Das aus analysiertem Aurat regenerierte Chlorid schmilzt bei 184°. Es ist durch Phosphorwolframsäure in starker Verdünnung fällbar, nicht aber (im Gegensatz zum Guanidin) durch Pikrinsäure resp. Natriumpikrat. Die durch Oxydation von Arginin und Agmatin gewonnenen Präparate verhalten sich vollkommen wie die synthetische γ -Guanidino-buttersäure.

456. A. Bistrzycki und Louis Mauron:

Entcarbonylierung der durch Paarung von Phenyl-brenztraubensäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehenden tertiären Säuren.

(Eingegangen am 15. Oktober 1910.)

Nachdem im unterzeichneten Laboratorium gezeigt worden war, daß tertiäre Säuren, wie die Triphenyl-essigsäure¹⁾ (I) oder die Methyl-diphenyl-essigsäure²⁾ (II), bei der Auflösung in konzentrierter Schwefelsäure quantitativ Kohlenmonoxyd abspalten, hätte es fast selbstverständlich erscheinen können, daß auch Säuren vom Typus der Benzyl-diphenyl-essigsäure (III) unter den gleichen Umständen Kohlenoxyd in äquimolekularer Menge abgäben.



Wir haben es trotzdem nicht für überflüssig gehalten, diese Annahme experimentell zu prüfen, zumal da sich ja schon bei anderer Gelegenheit³⁾ ergeben hatte, daß kleine Verschiedenheiten in der Konstitution zweier Säuren sehr beträchtliche Unterschiede bei ihrer Entcarbonylierung zur Folge haben können. In der Tat haben wir nun gefunden, daß die untersuchten Säuren vom Typus III, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, zwar auch leicht und reichlich Kohlenoxyd liefern, jedoch nicht quantitativ, sondern nur zu $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge. Diese Unvollständigkeit der Reaktion beruht vielleicht auf einer gleichzeitig vor sich gehenden teilweisen Sulfonierung der Säure, deren sulfonierter Anteil sich der Kohlenoxyd-Abspaltung unter den gewählten Bedingungen anscheinend entzieht.

¹⁾ Bistrzycki und Gyr, diese Berichte 38, 839, 1822 [1905].

²⁾ Bistrzycki und Reintke, ebenda S. 840.

³⁾ Bistrzycki und v. Weber, diese Berichte 43, 2504 [1910].