

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut
der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

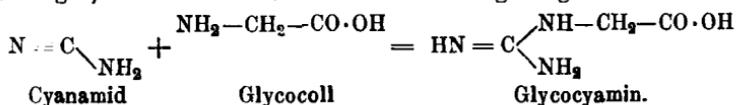
179. Untersuchungen über das Glycoeyamin und
das Glycoeyamidin.

Von Dr. Georg Korndörfer.

(Eingegangen den 15. X. 1904.)

A. Glycoeyamin (Guanidinessigsäure).

Das Glycoeyamin, das niedere Homologe des Kreatins, ist zuerst von Strecker¹⁾ durch Einwirkung von Cyanamid auf Glycocol in wässriger, schwach ammoniakalischer Lösung dargestellt worden:



Später haben Nencki und Sieber²⁾ dieselbe Verbindung durch Einwirkung von kohlensaurem Guanidin auf Glycocol erhalten. Beide Stoffe wurden zu diesem Zwecke in wenig Wasser gelöst und die Lösung alsdann auf dem Sandbade gekocht, bis das Wasser auf einen geringen Rest verdampft war. Sobald hierbei eine starke Ammoniak- und Kohlensäureentwicklung eingetreten war, wobei die Temperatur der Schmelze auf etwa 140° stieg, wurde das Kölbchen vom Sandbade entfernt und das gebildete Glycoeyamin, nach dem Erkalten, durch Zusatz von Wasser ausgeschieden.

Die auf diese Weise dargestellte Guanidinessigsäure stimmte bis auf die Löslichkeitsverhältnisse mit der von Strecker dargestellten Verbindung überein. Strecker gibt die Löslichkeit in kaltem Wasser zu 1:125, Nencki und Sieber zu 1:226 an.

Da das Glycoeyamin und das ihm nahestehende Glycoeyamidin bisher sonst wenig untersucht sind, habe ich diese Basen, im Anschluß an die von E. Schmidt und seinen Schülern ausgeführten Kreatinin-Arbeiten, von neuem dargestellt und einem weiteren Studium unterworfen, und zugleich die Identität der von Strecker und von Nencki und Sieber dargestellten Verbindungen festgestellt.

Um die Guanidinessigsäuren verschiedenen Ursprungs mit einander vergleichen zu können, habe ich diese Verbindung sowohl nach den

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1861, 530.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 127, 477.

Angaben von Strecker, durch Einwirkung von Cyanamid auf Sarkosin in wässriger Lösung, als auch nach dem Verfahren von Nencki und Sieber, durch Erhitzen von Guanidinkarbonat mit Glyocoll, dargestellt. Bei Anwendung der letzteren Darstellungsmethode habe ich gefunden, daß das Erhitzen im Sandbade sich mit gutem Erfolge durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade ersetzen läßt, wodurch sowohl das lästige Stoßen der Masse in Wegfall kommt, als auch eine Ueberhitzung derselben ausgeschlossen wird. Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Guanidinessigsäure wurde durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser gereinigt. Nach beiden Methoden resultierte dieselbe als ein weißes, krystallinisches, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver, welches in kaltem Wasser schwer löslich war, sich dagegen leicht in verdünnten Mineralsäuren auflöste. In dem Äußeren und in dem Gesamtverhalten war vollständige Uebereinstimmung in den nach den beiden Methoden dargestellten Guanidinessigsäuren zu konstatieren. Beim Erhitzen im Capillarrohre trat kein Schmelzen, sondern nur eine Verkohlung ein.

Zum weiteren Vergleich wurden die freien Säuren, die Hydrochloride, die Platindoppelsalze und die Kupfersalze analysiert, sowie das Verhalten der Hydrochloride beim Schmelzen studiert. Auch hierbei konnte eine vollständige Uebereinstimmung konstatiert werden.

Die freien Säuren, dargestellt nach:

| | |
|---|---|
| Strecker: | Nencki und Sieber: |
| 0,1932 g = 0,2222 g CO ₂ und | 0,2024 g = 0,2326 g CO ₂ und |
| 0,1098 g H ₂ O = 31,37 % C und | 0,1132 g H ₂ O = 31,34 % C und |
| 6,36 % H. | 6,26 % H. |

| | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| Stickstoffgehalt, bestimmt nach | Stickstoffgehalt, bestimmt nach |
| Kjeldahl: | Kjeldahl: |
| 0,2666 g = 6,82 ccm N · HCl = | 0,1610 g = 4,05 ccm N · HCl = |
| 35,90 % N. | 35,84 % N. |

Berechnet für C₈H₇N₃O₃:

| |
|-------------|
| C = 31,73 % |
| H = 6,02 „ |
| N = 35,89 „ |

Das salzsaure Salz der Guanidinessigsäure, dargestellt nach

| | |
|---|---|
| Strecker: | Nencki und Sieber: |
| Krystallisiert in Prismen vom Schmp. 191°. Beim Trocknen bei 100° tritt kein Gewichtsverlust ein. | Krystallisiert in Prismen vom Schmp. 191°. Beim Trocknen bei 100° tritt kein Gewichtsverlust ein. |
| 0,3420 g des getrockneten Salzes = 0,3170 g AgCl = 22,92 % Cl. | 0,3396 g des getrockneten Salzes = 0,3162 g AgCl = 23,55 % Cl. |

Berechnet für C₇H₇N₃O₃, HCl:

| |
|---------------|
| Cl = 23,12 %. |
|---------------|

erhalten. Die nach der angegebenen Methode erhaltenen Kupfersalze der beiden Guanidinessigsäuren müssen also das Krystallwasser äußerst fest gebunden enthalten.

Verhalten der salzsauren Guanidinessigsäure beim Erhitzen auf 160—180°.

Je 1 g der beiden salzsauren Salze erhitze ich in zwei engen Reagensrohren im Schwefelsäurebad auf 160° und steigerte, da zunächst keine Veränderung eintrat, die Temperatur schließlich auf 175—180°. Nach einiger Zeit schmolzen die beiden Salze unter Aufschäumen zu einer intensiv rot gefärbten Flüssigkeit, welche schließlich blauschwarz wurde. Bei diesem Punkte wurde das Erhitzen unterbrochen. Die beiden Schmelzen löste ich nach dem Erkalten in Wasser und filtrierte die erhaltenen Lösungen. Die beiden Filtrate waren rot gefärbt und schieden beim Eindampfen Flocken eines blauen Farbstoffs in reichlicher Menge aus. Letztere wurden abfiltriert, jedoch schieden die Filtrate beim Stehen abermals Farbstoff aus. Sie wurden daher auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, jedoch zeigte der Trockenrückstand, mit Wasser aufgenommen, noch das gleiche Verhalten. Um unter diesen Umständen überhaupt zu entscheiden, ob salzsaures Glycoeyamidin entstanden war, versetzte ich die beiden Lösungen mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure. Der sich zuerst ausscheidende Platinsalmiak wurde abfiltriert, und die beiden Filtrate dann im Exsiccator langsam eingedunstet. Ich erhielt in beiden Fällen gut ausgebildete, tafelförmige Krystalle, welche noch mit etwas Platinsalmiak verunreinigt waren, und daher umkrySTALLISIERT werden mußten. Die Analyse derselben ergab:

Platinsalz aus der Schmelze Strecker:

Die Krystalle waren über die Weihnachtsferien aufbewahrt worden; sie waren verwittert und infolgedessen wasserfrei geworden. 0,2090 g gaben 0,0666 g Pt = 31,87%.

Platinsalz aus der Schmelze Nencki und Sieber:

0,1142 g verloren bei 100° 0,0068 g an Gewicht = 5,98%.
0,1084 g des getrockneten Salzes gaben 0,0384 g Pt = 32,10%.

Berechnet für

$(C_8H_8N_8O, HCl)_2PtCl_4$:
Pt = 32,05%.

$[(C_8H_8N_8O, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O]$:
H₂O = 5,59%.

Es war also in beiden Fällen salzsaures Glycoeyamidin gebildet worden; auch im übrigen hatten sich die beiden salzsauren Guanidinessigsäuren beim Schmelzen ganz gleich verhalten.

Die Mutterlauge der beiden Platindoppelsalze vereinigte ich und ließ sie weiter verdunsten. Es schieden sich nun sehr gut ausgebildete

dunkelrotbraune Oktaeder aus. Dieselben waren wasserfrei und enthielten 22,39% Pt. Ich habe diese Krystalle nicht weiter untersucht; jedoch geht aus ihrer Bildung hervor, daß beim Erhitzen des Hydrochlorids der Guanidinessigsäure über 160° eine tiefer greifende Zersetzung des hierbei zunächst gebildeten Glycoyamidins stattfindet.

Bei einem zweiten Versuche erhitze ich 1 g salzsaure Guanidinessigsäure (nach Nencki und Sieber dargestellt) in gleicher Weise, jedoch nicht höher als auf 160—165°. Eine Dunkelfärbung der Schmelze trat auch hier ein, ebenso schied die Lösung der Schmelze blauen Farbstoff ab, aber in geringerer Menge als beim ersten Versuch. Das Filtrat von den blauen Flocken wurde im Exsiccator bis zur Trockne eingedunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Das erhaltene Salz war schwach rötlich gefärbt; dasselbe schmolz bei 160°.

0,1586 g verloren bei 100° nichts an Gewicht und brauchten zur Ausfüllung der Salzsäure (nach Volhard) 11,3 cm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃-Lösung = 25,98% HCl.

Den Rest des Salzes kochte ich mit geschlämtem Bleioxyd und Wasser. Ich erhielt dabei eine stark alkalisch reagierende Flüssigkeit. Dieselbe wurde von dem überschüssigen Bleioxyd abgesaugt, mit Salzsäure neutralisiert und im Exsiccator eingedunstet. Das erhaltene salzsaure Salz war nunmehr rein weiß, schmolz aber nicht mehr scharf; zwischen 169° und 185° trat unter Schäumen Zersetzung ein. Da die erhaltene Menge zur Analyse zu gering war, führte ich sie in das Platindoppelsalz über. Dasselbe verwitterte wieder sehr rasch an der Luft.

0,1706 g der getrockneten Verbindung gaben 0,0546 g Pt = 32,12%. Der Platinegehalt stimmt also auf Glycoyaminplatinchlorid = 32,05% Pt.

Bei den vorstehend aufgeführten Untersuchungen hat sich somit nirgends eine Verschiedenheit zwischen der nach der Methode von Strecker und der nach dem Verfahren von Nencki und Sieber dargestellten Guanidinessigsäure ergeben. Beide Verbindungen sind somit identisch.

Löslichkeitsbestimmung der beiden Guanidinessigsäuren.

Ich führte die Löslichkeitsbestimmung bei beiden Säuren in folgender Weise aus:

Je 0,5 g wurden in zwei weiten Reagensgläsern in 20 ccm heißem Wasser gelöst. Die beiden Gläser stellte ich dann in ein Becherglas mit Wasser von 15—17° und ließ unter häufigem Umrühren der beiden Lösungen 24 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit filtrierte ich durch zwei trockne Filter in zwei gewogene Wäge-

gläschen, bestimmte die Menge der filtrierten Lösung und nach dem Verdunsten des Wassers und nachfolgendem Trocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz den Verdunstungsrückstand. Ich fand auf diese Weise die Löslichkeit der Guanidinessigsäure dargestellt nach:

| Strecker: | Nencki und Sieber: |
|---|--|
| I. | I. |
| 17,5566 g Lösung hinterließen 0,0908 g Rückstand. Löslichkeit: 1:192,3. | 16,3258 g Lösung gaben 0,0674 g Rückstand. Löslichkeit: 1:212,7. |
| II. | II. |
| 17,6606 g Lösung hinterließen 0,0850 g Rückstand. Löslichkeit: 1:206,7. | 18,1846 g Lösung gaben 0,0688 g Rückstand. Löslichkeit: 1:263,2. |
| III. | III. |
| 17,6080 g Lösung hinterließen 0,0802 g Rückstand. Löslichkeit: 1:219,8. | 17,1922 g Lösung gaben 0,0936 g Rückstand. Löslichkeit: 1:269,3. |

Die erhaltenen Zahlen stimmen unter sich nicht scharf überein, jedoch nähern sie sich dem Wert, welchen Nencki und Sieber fanden. Die gefundenen Werte lassen darauf schließen, daß die von Nencki und Sieber festgestellte Löslichkeit 1:226 die richtige ist und daß Strecker's Angabe 1:125 auf einem Irrtum beruht. Die bei obigen Bestimmungen beobachteten Differenzen finden vielleicht darin eine Erklärung, daß die Guanidinessigsäure Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen zeigt.

Spaltung der Guanidinessigsäure durch Baryumhydroxyd.

Beim Kochen von Kreatin und von Kreatinin mit Barytwasser erhielt Neubauer¹⁾, neben Ammoniak und Kohlensäure, Sarkosin und Methylhydantoin. Dieser Forscher vermutete daher, daß das Glycocyamin und das Glycocyamidin unter den gleichen Bedingungen Glycocoll und Hydantoin liefern würden. Diese Vermutung hat durch die nachstehenden Versuche eine Bestätigung gefunden.

Nachdem die Identität der Guanidinessigsäure von Strecker und von Nencki und Sieber durch die vorstehenden Versuche dargestellt war, habe ich die zu dem nachstehenden Versuche und zur Darstellung größerer Mengen Glycocyamidin nötigen Mengen Guanidinessigsäure nur noch nach dem bequemeren Verfahren von Nencki und Sieber hergestellt. Bei der Ausführung des Spaltungsversuches hielt ich mich im wesentlichen an die Angaben, welche Neubauer über die Spaltung des Kreatins gemacht hat.

¹⁾ Liebigs Annalen 137, 294.

10 g umkrystallisierte Guanidinessigsäure wurden mit 100 g krystallisiertem Baryumhydroxyd und 250 ccm Wasser, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, gekocht, bis die anfänglich heftige Ammoniakentwicklung fast ganz aufgehört hatte. Darauf wurde mit Wasser verdünnt, von dem gebildeten Baryumkarbonat abgesaugt, und in das heiße Filtrat ca. 12 Stunden lang Kohlensäure eingeleitet. Eine vollständige Ausfällung des Baryts war jedoch hierdurch nicht zu erreichen. Das ausgeschiedene Baryumkarbonat wurde daher abgesaugt und gut mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat reagierte kaum noch alkalisch, gab aber mit Schwefelsäure noch eine starke Fällung von Baryumsulfat. Ich fällte daher das noch gelöste Baryum mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuß, filtrierte das Baryumsulfat ab und dampfte das Filtrat in einer Platinschale auf dem Wasserbade bis zum Sirup ein. Beim Erkalten schieden sich in demselben feine Nadelchen aus, auf welche ich jedoch zunächst keine Rücksicht nahm. Den Sirup machte ich mit verdünnter Schwefelsäure stark sauer und verrieb ihn mit einer größeren Menge absoluten Alkohols. Dabei schieden sich reichlich Kryställchen aus. Dieselben wurden abgesaugt und mit absolutem Alkohol gut nachgewaschen. Ein Versuch, diese durch absoluten Alkohol gefällten Kryställchen aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren, zeigte, daß derselbe auch beim längeren Kochen nur eine ganz geringe Menge löste. Ich krystallisierte dieselben daher aus wenig Wasser um. Hierbei erhielt ich als erste Krystallisation schwefelsäurehaltige rhombische Tafeln (ca. 1,2 g). Die Krystalle der 2. und 3. Krystallisation (0,95 resp. 0,6 g) waren ebenfalls schwefelsäurehaltig, sahen aber etwas anders aus als die der 1. Krystallisation. In der Mutterlauge der 3. Krystallisation löste ich den Rückstand, welcher beim Verdunsten des verdünnten Alkohols, aus welchem ich anfänglich versucht hatte, die erhaltene Ausscheidung umzukrystallisieren, zurückblieb und erhielt als 4. Krystallisation ca. 0,45 g ziemlich derber, schwefelsäurefreier Prismen von saurerer Reaktion, welche unter Aufschäumen bei 171—173° schmolzen.

War die Spaltung der Guanidinessigsäure analog der Spaltung des Kreatins verlaufen, dann mußten die durch absolutem Alkohol ausgefällten Krystalle aus Glycocollsulfat bestehen, während in dem absoluten Alkohol Hydantoin oder Hydantoinensäure gelöst enthalten sein konnte. Nach Horsford¹⁾ bildet jedoch das Glycocoll eine ganze Reihe Sulfate von dem verschiedensten Gehalt an Schwefelsäure. Zur Identifizierung bestimmte ich den Schwefelsäuregehalt der 3 beim Um-

1) Liebig's Annal. 60, 24.

löste daher die Masse von neuem in Wasser, entfernte das Baryum durch verdünnte Schwefelsäure und dampfte das Filtrat vom Baryumsulfat vorsichtig ein. Die Flüssigkeit zeigte am Rande sehr bald Neigung zum krystallisieren. Ich ließ sie daher langsam im Exsiccator erkalten und erhielt hierdurch gut ausgebildete Nadeln von saurer Reaktion in einer Menge von etwa 1 g. Dieses Produkt schmolz ebenso wie die schwefelsäurefreien Krystalle der 4. Krystallisation unter Aufschäumen bei 171—173°. Mit Silbernitratlösung geben beide Krystallisationen nach dem vorsichtigen Neutralisieren mit Ammoniak weiße, krystallinische Niederschläge. Ich führte daher diese Krystallisationen in das Silbersalz über. Das im dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz verlor beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum nichts an Gewicht.

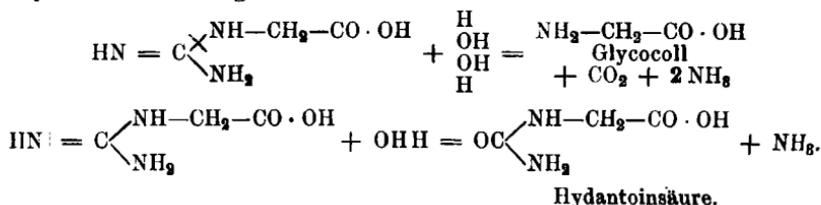
0,1604 g gaben 0,0765 g Ag = 47,69%.

Berechnet für Hydantoin-saures Silber $C_3H_5N_2O_3Ag$ 47,96%.

Aus der Bildung der Hydantoin-säure, welche in obiger Verbindung vorlag, erklärt es sich auch, warum sich das Baryum durch Kohlensäure nicht vollständig aus dem ursprünglichen Reaktionsprodukte entfernen ließ, da hydantoin-saures Baryum entstanden war. Nach den Angaben von Bayer krystallisiert das Baryumsalz nicht aus Wasser und hiermit steht im Einklang, daß die aus der absolut alkoholischen Lösung der Hydantoin-säure durch Eindampfen unter Wasserzusatz erhaltene Flüssigkeit nach dem Behandeln mit Baryumkarbonat nur einen nicht krystallisierenden Sirup lieferte.

In Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen ist der Schmelzpunkt der Hydantoin-säure bei 158° angegeben, während ich denselben bei wiederholter Bestimmung bei 171—173° gefunden habe. Nach Gries, Berl. Ber. 2, 107, schmilzt die Hydantoin-säure bei etwa 160°, nach Weidel & Roethner, Monatsh. f. Chem. 17, 189, bei 153—156° unter Zersetzung. Bei einer Probe Hydantoin-säure, die nach den Angaben von Gries durch Schmelzen von Harnstoff mit Glycocoll von mir dargestellt war, fand ich den Schmelzpunkt bei 170°.

Als Spaltungsprodukte der Guanidinessigsäure werden beim Kochen mit Barythydrat somit Ammoniak, Kohlensäure, Glycocoll und Hydantoin-säure gebildet:



B. Glycoeyamidin.

Die Ueberführung des Glycoeyamins (der Guanidinessigsäure) in Glycoeyamidin kann sowohl durch Schmelzen des Hydrochlorids, als auch durch Erhitzen desselben mit rauchender Salzsäure bewirkt werden.

I. Durch Erhitzen auf 160—170°.

10 g salzsaure Guanidinessigsäure wurden in einem weiten Reagensglase im Schwefelsäurebade mit aller Vorsicht auf 160—170° erhitzt. Das Salz schmolz hierbei unter Wasserabgabe zu einer lebhaft schäumenden, intensiv dunkelrot gefärbten Flüssigkeit, welche nach etwa halbstündigem Erhitzen wieder fest wurde und sich dabei dunkelviolett färbte. Bei diesem Punkte unterbrach ich das Erhitzen. Die erkaltete Schmelze wurde hierauf in Wasser gelöst und die Lösung direkt mit frisch gefälltem Bleihydroxyd gekocht, bis alle Salzsäure entfernt war¹⁾. Ich erhielt auf diese Weise eine sehr stark alkalisch reagierende, schwach nach Ammoniak riechende Flüssigkeit, welche etwas Blei gelöst enthielt. Letzteres wurde durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat vom Schwefelblei auf ein kleines Volum eingedampft und diese Lösung schließlich zur Krystallisation beiseite gestellt. Es schieden sich große, gelb gefärbte, warzen- oder sternförmige Drusen aus, auf deren Unterseite noch Kryställchen von Guanidinessigsäure saßen. Außer den Drusen hatte sich noch reichlich ein gelbliches, mikrokrystallinisches Pulver abgeschieden. Dieses sowohl, wie die Drusen zeigten stark alkalische Reaktion.

Die Drusen wurden aus Wasser umkrystallisiert, wobei ich das freie Glycoeyamidin teils in den von Strecker beschriebenen Blättchen, teils wieder in Drusen enthielt. Beide Formen waren schwach gelb gefärbt.

0,2760 g verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0,1324 g H₂O und 0,3647 g CO₂.

| Gefunden: | Berechnet für C ₅ H ₅ N ₃ O: |
|-----------|---|
| H = 5,37 | H = 5,08% |
| C = 36,05 | C = 36,31 „ |

¹⁾ Das bei diesem Versuche und bei den folgenden verwendete Pb(OH)² stellte ich dar durch Fällen von 200 g Bleiacetat mit Kaliumhydroxyd in geringem Ueberschuß. Ich goß die Lösung des Kaliumhydroxyds in die Bleiacetatlösung und erwärmte noch einige Zeit auf dem Dampfbade. Das Pb(OH)² wurde durch Dekantieren sorgfältig ausgewaschen und noch feucht verwandt. Mit einem solchen Pb(OH)² gelingt die Zerlegung des Chlorids ziemlich rasch, während geschlämmtes Bleioxyd nur sehr langsam auf Glycoeyamidinhydrochlorid einwirkt und die Salzsäure nicht vollständig bindet.

II. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140°.

Da Kreatin durch Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure glatt in salzsaures Kreatinin verwandelt werden kann, so lag es nahe, bei dem nächst niedrigern Homologen desselben, der Guanidinessigsäure, einen Versuch in dieser Richtung anzustellen.

Ein einfaches wiederholtes Eindampfen der Guanidinessigsäure mit konzentrierter Salzsäure führte jedoch nicht zum Ziele. Die erhaltenen Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Wasser noch den Schmelzpunkt der unveränderten salzsauren Guanidinessigsäure.

Ich schmolz daher 1 g salzsaure Guanidinessigsäure mit 5 ccm rauchender Salzsäure in ein Rohr ein und erhitze dasselbe drei bis vier Stunden lang auf 130—140°. Die erhaltene dunkelgelb gefärbte Lösung wurde alsdann in einer Krystallisierschale zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Krystalle war unscharf; bei 170° begannen sie zu erweichen, bei 200° waren dieselben geschmolzen.

0,1978 g gaben 0,2004 g AgCl = 25,76% HCl.

Berechnet für

| | |
|--------------------------|------------------------------|
| salzsaures Glycoeyamidin | salzsaure Guanidinessigsäure |
| $C_8H_5N_3O, HCl:$ | $C_8H_7N_3O_2, HCl:$ |
| 26,88% | 23,78% HCl. |

Eine Veränderung der Guanidinessigsäure war demnach eingetreten. Um zu entscheiden, ob Glycoeyamidin entstanden war, führte ich das erhaltene salzsaure Salz in das Platindoppelsalz über, wobei ich die leicht verwitternden Krystalle des Glycoeyamidinplatinchlorids enthielt.

0,2008 g des getrockneten Salzes lieferten 0,0636 g Pt = 31,68%.

Berechnet für

| | |
|------------------------------|--------------------------------|
| $(C_8H_5N_3O, HCl)_2PtCl_4:$ | $(C_8H_7N_3O_2, HCl)_2PtCl_4:$ |
| Pt = 32,05% | Pt = 30,23%. |

Wie das Kreatininhydrochlorid wird auch das salzsaure Glycoeyamidin durch Quecksilberchloridlösung bei Gegenwart von Natriumacetat als Quecksilberdoppelsalz gefällt, während salzsaure Guanidinessigsäure unter den gleichen Bedingungen keine Fällung liefert.

Zur Gewinnung von glycoeyaminfreiem Glycoeyamidin erhitze ich nach dieser Beobachtung von neuem 1 g salzsaure Guanidinessigsäure mit 5 ccm rauchender Salzsäure auf 140°, löste den durch Eindampfen von freier Salzsäure zum größten Teil befreiten Rückstand in Wasser und versetzte diese Lösung mit konzentrierter Natriumacetatlösung und darauf mit Quecksilberchloridlösung im Ueberschuß. Der entstandene Niederschlag wurde alsdann abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendiert und mit Schwefel-

wasserstoff zerlegt. Das aus dem Filtrat vom HgS erhaltene salzsaure Salz enthielt 26,83% HCl.

0,2244 g desselben gaben 0,2368 g Ag Cl.

Das gewonnene Produkt bestand also aus salzsaurem Glycoeyaminid.

Größere Mengen salzsaures Glycoeyamin lassen sich jedoch nur sehr schwer einigermaßen quantitativ in salzsaures Glycoeyaminid durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure im Druckrohr überführen, so daß zur Darstellung von Glycoeyaminid das Schmelzverfahren nach Strecker mehr zu empfehlen ist. Bei einiger Uebung ist der Punkt, wo, um einer weiteren Zersetzung vorzubeugen, das Erhitzen unterbrochen werden muß, leicht zu erkennen. Die Wasserabspaltung ist beendet, sobald die Schmelze wieder fest geworden ist und einen violetten Farbenton annimmt.

Ich habe auch versucht, das salzsaure Glycoeyaminid mit feuchtem Silberoxyd zu zerlegen. Dieses Verfahren ist jedoch nicht zu empfehlen, da einesteils die Salzsäure erst durch einen sehr großen Ueberschuß von Silberoxyd entfernt wird, anderenteils große Mengen von Silber in Lösung gehen und sich weiter auch noch eine unlösliche Silberverbindung des Glycoeyaminids bildet.

Ich benutzte zu diesem Versuche den durch Behandlung von 5 g salzsaurer Guanidinessigsäure mit rauchender Salzsäure erhaltenen, von der freien Salzsäure durch Eindampfen befreiten Rückstand. Derselbe wurde mit Wasser aufgenommen und feuchtes Silberoxyd hinzugegeben. Es trat zunächst kaum eine Umsetzung ein, das Silberoxyd färbte sich kaum weißlich. Durch Zugabe sehr großer Mengen von Silberoxyd gelang es jedoch schließlich, die Salzsäure zu entfernen. Die von dem Silberniederschlag abgesaugte Flüssigkeit reagierte alkalisch; der Rückstand wurde sorgfältig ausgewaschen. Beim Behandeln der alkalischen Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff fiel eine bedeutende Menge von Schwefelsilber aus, jedoch hinterließ das Filtrat von demselben beim Verdunsten nur einen geringen, der Menge des angewandten Ausgangsmaterials in keiner Weise entsprechenden Rückstand. Ich suspendierte daher den abgesaugten Silberniederschlag in Wasser und zerlegte ihn durch Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelsilber lieferte nach dem Verdunsten ein salzsaures Salz in erheblicher Menge. Dasselbe wurde aus Wasser umkrystallisiert.

0,1890 g desselben verbrauchten zur Ausfällung der Salzsäure (nach Volhard) 13,6 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃-Lösung = 26,24% HCl. Das ausgefällte Chlor Silber wog 0,1932 g = 26,00%.

Das Chlorid bestand demnach aus salzsaurem Glycoeyaminid, (26,88% HCl), welches zunächst als Silberverbindung in den Silberniederschlag hineingegangen sein mußte.

Meine Versuche, das Glycoeyamidin durch Abspaltung von Salzsäure aus dem Chloracetylguanidin zu erhalten, haben, wie schon früher erwähnt (siehe dieses Archiv 241, 473), zu keinem Resultat geführt. Während ich zunächst bei der Einwirkung von alkoholischen Ammoniak auf Chloracetylguanidin aus der Reaktionsmasse überhaupt keine krystallisierenden Körper isolieren konnte, gelang es mir später festzustellen, daß hierbei unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen das Molekül des Chloracetylguanidins zerlegt wird in Guanidin und Chloracetamid. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

6 g salzsaures Chloracetylguanidin wurden in einer verschlossenen Flasche mit alkoholischem Ammoniak im Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Die Lösung schied beim langsamen Verdunsten Nadeln ab. Dieselben waren frei von Salzsäure, enthielten aber Chlor. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol schmolzen sie bei 118—119°.

0,1661 g geben 0,2535 g AgCl = 37,73% Cl.

Berechnet für $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$:

37,97% Cl.

Die Mutterlauge von den Nadeln wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Die alkoholische Lösung lieferte beim Verdunsten im Exsiccator eine sirupöse Masse, aus welcher sich schließlich ein weißes Salz ausschied, welches sich durch sein Verhalten gegen Goldchlorid als Guanidinchlorhydrat erwies.

Einige Reaktionen des Glycoeyamidins.

Verdünte Eisenchloridlösung ruft in der Lösung des freien Glycoeyamidins eine Rotfärbung hervor.

Silbernitrat- und Quecksilberchloridlösung veranlassen in einer Auflösung von freiem Glycoeyamidin eine krystallinische Fällung. Quecksilberchlorid fällt bei Gegenwart von Natriumacetat auch die Lösung des salzsauren Glycoeyamidins.

Chlorzink- und Kupferacetatlösung fällen die wässrige Lösung des freien Glycoeyamidins nicht, auch nicht beim Zusatz von starkem Alkohol.

Versetzt man eine Lösung von freiem Glycoeyamidin mit einigen Tropfen verdünnter Nitroprussidnatriumlösung und einigen Tropfen Natronlauge, dann entsteht eine schwach gelbrote Färbung, welche beim Ansäuern mit Essigsäure in ein beständiges Rot übergeht.

Fügt man zu der Lösung des freien Glycoeyamidins einige Tropfen wässriger Pikrinsäurelösung und etwas Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgelb; beim Ansäuern mit Essigsäure tritt vorübergehend eine Rotfärbung ein.

Golddoppelsalz des Glycoeyamidins.

Ein Golddoppelsalz des Glycoeyamidins ist bis jetzt in der Literatur noch nicht beschrieben. Das normale Goldsalz, $C_8H_5N_3O$, $HAuCl_4$, scheint auch schwer in reinem Zustande zu erhalten zu sein, da es sehr leicht löslich ist. Es existiert außerdem noch ein Goldsalz von der Zusammensetzung $C_8H_5N_3O$, $AuCl_3$, welches sich schwerer löst, und das ich in analysenreinem Zustande in der Hand gehabt habe.

Versetzt man eine konzentrierte wässrige Lösung von salzsaurem Glycoeyamidin mit wässriger Goldchloridchlorwasserstoffsäure und läßt die Flüssigkeit im Exsiccator über Aetzkalk langsam verdunsten, so hinterbleibt schließlich ein strahlisch-krystallinischer Rückstand. Derselbe wurde zwischen Fließpapier abgepreßt und getrocknet. Das erhaltene Goldsalz konnte nicht bei 100° getrocknet werden, da durch Abgabe von Salzsäure kein konstantes Gewicht zu erzielen war.

0,2590 g des lufttrockenen Salzes gaben 0,1100 g Au = 42,47%.

Berechnet für $C_8H_5N_3O$, $HAuCl_4$ = 44,9% Au.

Beim Versuche, das Salz durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser rein zu erhalten, erstarrte die konzentrierte Lösung plötzlich zu einem Brei von kleinen blätterigen Krystallen. Dieselben verloren nach dem Abgießen und Trocknen zwischen Fließpapier bei 100° nichts an Gewicht.

0,1693 g lieferten 0,0825 g Au und 0,1804 g AgCl.

| | |
|-----------|---|
| Gefunden: | Berechnet für $C_8H_5N_3O$, $AuCl_3$: |
| Au 48,73 | 48,97% |
| Cl 26,35 | 26,41% |

Der Schmelzpunkt der Blättchen lag bei $153-154^{\circ}$.

Silberverbindung des Glycoeyamidins.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Glycoeyamidins, welcher einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, mit Silbernitratlösung, so entsteht ein weißer, gallertartiger, sehr lichtempfindlicher Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit wenig Wasser, Abpressen zwischen Tontellern und Trocknen die Zusammensetzung $C_8H_4N_3OAg$ besitzt.

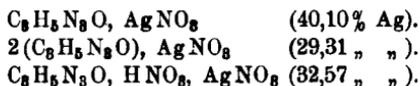
0,2012 g verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0,1051 g Ag.

| | |
|-----------|--------------------------------|
| Gefunden: | Berechnet für $C_8H_4N_3OAg$: |
| Ag 52,34 | 52,37% |

Als ich das Filtrat von obigem Niederschlage mit Salpetersäure schwach ansäuerte und bei gelinder Wärme verdunstete, erhielt ich daraus kleine weiße Nadelchen, welche salpetersäurehaltig waren und 35,99% Ag enthielten.

Gibt man zu der konzentrierten wässerigen Lösung des Glycoeyamidins, ohne Ammoniak hinzuzufügen, direkt Silbernitratlösung, so bleibt die Flüssigkeit zunächst klar; beim Reiben mit einem Glasstabe entsteht jedoch alsbald ein krystallinischer Niederschlag, der ebenfalls salpetersäurehaltig ist, und bei der Analyse 28,56% Silber ergab.

Ich habe diese silberärmeren, salpetersäurehaltigen Verbindungen nicht näher untersucht. Der Silbergehalt stimmt auf keine der folgenden Formeln, welche eventuell in Betracht zu ziehen wären.



Methylierung des freien Glycoeyamidins.

Die Methylierung des Glycoeyamidins beanspruchte ein besonderes Interesse, da bei derselben die Möglichkeit gegeben war, zu einem Isomeren des Kreatinins zu gelangen.

Zu einem Vorversuche erhitzte ich 1 g freies Glycoeyamidin mit 4 ccm Methylalkohol und 1,3 g Jodmethyl in einem zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden lang im Wasserbade. Das Glycoeyamidin ging dabei fast ganz in Lösung; die Lösung war dunkelrot gefärbt. Sie wurde von dem Ungelösten abgossen und der Rückstand mit Methylalkohol nachgewaschen. Die methylalkoholische Lösung lieferte beim freiwilligen Verdunsten zahlreiche rotgefärbte, aus feinen Nadelchen bestehende Drusen. Dieselben ließen sich gut aus Wasser umkrystallisieren und gingen dabei in rote Täfelchen über. Aus absolutem Alkohol krystallisierten letztere wieder in Nadeln. Durch Behandlung mit Tierkohle in wässriger Lösung erhielt ich fast farblose Kryställchen; eine schwache Rosafärbung blieb jedoch bestehen.

0,1658 g der aus Wasser umkrystallisierten Verbindung verloren bei 100° nur 0,001 an Gewicht und gaben 0,1606 g AgJ.

| | |
|-----------|---|
| Gefunden: | Berechnet für Glycoeyamidinmethyljodid $\text{C}_8\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}_3\text{O}, \text{HJ}$: |
| HJ 53,07 | 53,04%. |

Das Glycoeyamidinmethyljodid schmilzt bei 245° noch nicht.

Zur Orientierung, ob das entstandene Jodid isomer oder identisch sei mit jodwasserstoffsäuren Kreatinin stellte ich eine kleine Menge desselben durch Auflösen von freiem Kreatinin in frisch bereiteter Jodwasserstoffsäure dar. Das erhaltene jodwasserstoffsäure Kreatinin war in Wasser sehr leicht löslich und krystallisierte erst nach dem Eindampfen auf ein ganz kleines Volum. Aus absolutem Alkohol krystallisierte es jedoch in Prismen und nicht in Nadeln. Sein Schmelzpunkt lag zwischen 194—195°.

Hiernach sind die beiden Salze nicht identisch.

Zur Darstellung größerer Mengen des Glycoeyamidinmethyljodids wurde rohes Glycoeyamidin, welches noch etwas Glycoeyamin enthielt, verwandt. Ich erhitzte hierbei jedesmal je 10 g der Base mit 40 ccm Methylalkohol und 13 g Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden lang im Wasserbade. Die beigemengte Guanidinessigsäure bleibt zum Teil ungelöst zurück, zum Teil aber geht sie auch in Lösung. Die von dem Ungelösten getrennte Flüssigkeit wurde durch Eindampfen von dem Methylalkohol befreit und der krystallinische Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält so das Glycoeyamidinmethyljodid in rot gefärbten Krystallen. Die Mutterlaugen krystallisierten nicht mehr, sondern blieben sirupös. Durch Behandeln mit Chlorsilber wurde das Jod entfernt. Aus dem Filtrat vom Jodsilber erhielt ich farblose derbe Krystalle, welche sich durch eine Chlorbestimmung als salzsaure Guanidinessigsäure erwiesen. Zur weiteren Identifizierung wurde das Platindoppelsalz dargestellt.

0,1521 g der derben Krystalle gaben 0,1414 g AgCl = 22,99% Cl.

0,1577 g des Platinsalzes verloren bei 100° 0,0089 g = 5,65% und gaben 0,0445 g Pt = 29,91%.

Berechnet für salzsaure Guanidinessigsäure $C_8H_7N_3O_3$, HCl . 23,12% Cl
 „ „ das Platindoppelsalz $(C_8H_7N_3O_3, HCl)_2PtCl_4$. 30,25% Pt
 „ „ 2 Mol. H_2O 5,29% H_2O

Als ich gelegentlich die derben Krystalle mit Goldchlorid zusammenbrachte, erhielt ich ein Golddoppelsalz in sehr schönen Krystallen von Schmp. 173°, welches frei von Krystallwasser war.

0,2076 g derselben gaben 0,2094 g AgCl und 0,0714 g Au.

0,2847 g = 0,1291 g Cl_2 und 0,0735 g H_2O .

| Gefunden: | Berechnet für $(C_8H_7N_3O_3)_2, HAuCl_4$: |
|-----------|---|
| Cl 24,94 | 24,68% |
| Au 34,4 | 34,33% |
| C 12,37 | 12,53% |
| H 2,88 | 2,46% |

Danach hat das Golddoppelsalz der Guanidinessigsäure eine anormale Zusammensetzung. In der Literatur ist ein Goldsalz noch nicht beschrieben.

Glycoeyamidinmethylchlorid.

Dasselbe wird durch Umsetzung des Jodids mit Chlorsilber erhalten. Es krystallisiert aus Wasser in Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten.

0,1482 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° nur 0,008 g an Gewicht und lieferten 0,1415 g AgCl.

| Gefunden: | Berechnet für $C_8H_4(CH_3)N_3O, HCl$: |
|-----------|---|
| HCl 24,41 | 24,36% |

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen schwärzt sich das Chlorid bei 200°, bei 245° ist es noch nicht geschmolzen.

Salzsaures Kreatinin krystallisiert aus Wasser mit einem Mol. Krystallwasser. Beim Erhitzen desselben im Capillarrohr trat erst bei 230—240° Zersetzung ein; einen scharfen Schmelzpunkt habe ich auch hier nicht feststellen können.

Methylglycoeyamidinpicrat.

Versetzt man eine wässrige, mäßig konzentrierte Lösung des Glycoeyamidinmethylchlorids mit Pikrinsäurelösung, so entsteht eine gelbe Fällung. Beim Erwärmen löst sie sich wieder auf und beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadelchen aus. Beim Erhitzen der über Schwefelsäure getrockneten Nadelchen im Capillarrohr tritt bei 180° Zersetzung ein und bei 193° sind sie geschmolzen.

Eine wässrige Lösung von salzsaurem Kreatinin verhält sich gegen Pikrinsäurelösung ganz gleich. Den Schmelzpunkt des Kreatininpikrats fand ich bei 215°. (Pommerehne und Toppelins, Archiv der Pharmazie 1896), geben 212—213° an.

Platindoppelsalz des Methylglycoeyamidins.



0,3 g des Glycoeyamidinmethylchlorids wurden in ganz wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure und einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Das Platindoppelsalz schied sich fast sofort in schönen Nadeln aus.

0,2558 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0144 g an Gewicht.
0,2414 g des wasserfreien Salzes gaben 0,0742 g Pt.

| Gefunden: | | Berechnet für | |
|------------------|-------|--------------------|--------------------------|
| | | wasserfreies Salz: | 2 Mol. H ₂ O: |
| Pt | 30,73 | 30,64 % | — |
| H ₂ O | 5,63 | — | 5,36 % |

Das wasserfreie Salz zersetzt sich im Capillarrohr bei 200°, ein Schmelzen findet dabei jedoch nicht statt. Das Platindoppelsalz des Kreatinins krystallisiert ebenfalls mit 2 Mol. Krystallwasser; es schmilzt bei 207°.

Golddoppelsalz des Methylglycoeyamidins.



Dasselbe wurde in analoger Weise wie das Platinsalz dargestellt. Die Goldchloridlösung rief jedoch nicht sofort eine Fällung hervor. Nach eintägigem Stehen im Exsiccator schieden sich jedoch sehr schöne tafelförmige Krystalle ab.

0,3022 g färbten sich beim Trocknen bei 100° dunkel. Nach vierstündigem Trocknen betrug der Gewichtsverlust 0,0046 g; der Glührückstand an Au wog 0,1314 g.

| | |
|-----------|------------|
| Gefunden: | Berechnet: |
| Au 43,48 | 43,52 %. |

Berechnet auf lufttrockenes Salz.

Der Schmelzpunkt dieses Goldsalzes liegt bei 168°. Kreatininsgoldchlorid schmilzt bei 182—185°.

Einige Reaktionen des Methylglycoeyamidins.

Zu den Reaktionen verwendete ich eine wässrige Lösung des salzsauren Salzes. Die gleichen Reaktionen führte ich unter denselben

| Reagenz | Salzsaures Methylglycoeyamidin | Salzsaures Kreatinin |
|---|--|--|
| Phosphormolybdänsäure | wird gefällt | wird gefällt |
| Chlorzinklösung und Natriumacetat | wässrige Lösung wird nicht gefällt, auf Zusatz von starkem Alkohol tritt Fällung ein | wässrige Lösung wird gefällt, auch ohne Alkoholzusatz |
| einige Tropfen frisch bereitete sehr verdünnte Nitroprussidnatriumlösung und einige Tropfen Natronlauge | in der wässrigen Lösung tritt vorübergehend eine Rotfärbung auf. Beim Ansäuern mit Essigsäure färbt sich die Flüssigkeit dauernd karmoisinrot | in der wässrigen Lösung tritt rubinrote Färbung ein. Beim Ansäuern mit Essigsäure färbt sich die Flüssigkeit, namentlich beim Erwärmen, grün und wird schließlich blau |
| einige Tropfen wässrige Pikrinsäurelösung und einige Tropfen Natronlauge | die wässrige Lösung färbt sich vorübergehend gelbrot; nach dem Ansäuern mit Essigsäure bleibt die Flüssigkeit gelb | in der wässrigen Lösung tritt eine längere Zeit anhaltende Rotfärbung auf, welche durch Essigsäure in Gelb übergeht |
| Fehlingsche Lösung | auf Zusatz von einer wässrigen Lösung des salzsauren Methylglycoeyamidins zu kalter Lösung tritt sofort eine Trübung ein, und die Mischung nimmt einen violetten Farbenton an. Beim Kochen wird die Flüssigkeit blauschwarz, und es scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag aus | wässrige Kreatininhydrochloridlösung verändert in der Kälte Fehling'sche Lösung nicht. Beim längeren Kochen tritt Reduktion ein |

Bedingungen zum Vergleich mit salzsaurem Kreatinin aus. Ich fand dabei, wie nachstehende Tabelle zeigt, daß sich das Methylglycocyamidin gegen die für Kreatinin bemerkenswerte Reagentien, Pikrinsäure und Nitroprussidnatrium sehr charakteristische Färbungen liefert, sich jedoch dabei anders verhält als Kreatinin. Es geht also auch hieraus hervor, daß das durch Methylierung des Glycocyamidins erhaltene Methylglycocyamidin und das Kreatinin nicht identisch, sondern nur isomer sind.

Zerlegung des Methylglycocyamidinjodids
mit Silberoxyd.

Versetzt man die wässerige Lösung des Glycocyamidinmethyljodids unter Umrühren mit feuchtem Silberoxyd bis alles Jod ausgefällt ist, so entsteht eine stark alkalische Flüssigkeit, welche kleine Mengen Silber gelöst enthält. Wird das Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat vom Schwefelsilber vorsichtig eingedunstet, so färbt sich die ursprünglich nur ganz schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit mit zunehmender Konzentration immer dunkler, zugleich nimmt die alkalische Reaktion der Flüssigkeit mehr und mehr ab und schlägt schließlich in eine schwach saure um. Bei genügender Konzentration erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einer gelbroten, krystallinischen Masse. Die Färbung ist durch Behandlung mit Tierkohle nicht zu entfernen; aus verdünntem Alkohol krystallisiert der Körper ebenso wie aus Wasser. Zur Reinigung fällt man am geeignetsten die wässerige Lösung mit Aceton. Man erhielt den Körper dann als krystallinisches, nur schwach gelb gefärbtes Pulver. Er schwärzt sich bei 200° und schmilzt gegen 220° unter Zersetzung.

0,2058 g verloren bei 100° 0,0180 g an Gewicht = 8,75%.

0,1870 g des bei 100° getrockneten Körpers gaben 0,2490 g CO₂ und 0,1200 g H₂O.

Gefunden:

C 36,32%

H 7,17 „

Berechnet für

| | |
|---|---|
| Methylglycocyamidin C ₈ H ₄ (CH ₃)N ₃ O: | Methylglycocyamin C ₈ H ₆ (CH ₃)N ₃ O ₂ : |
| C 42,42% | 36,60% |
| H 6,23 „ | 6,91 „ |

Aus dieser Analyse geht hervor, daß der durch Aceton gefällte Körper aus Methylglycocyamin (Methylguanidinessigsäure) besteht und mit dem Kreatin isomer ist. Es hat also beim Eindampfen der alkalischen, jedenfalls zunächst freies Methylglycocyamidin enthaltenden Flüssigkeit eine Aufnahme von einem Mol.-Wasser stattgefunden, wodurch der Uebergang der stark alkalischen Reaktion in eine schwach

sauere eine Erklärung² findet. Aus diesem Verhalten des durch Zerlegung des Methylglycoeyamidinjodids mit Silberoxyd entstehenden freien Methylglycoeyamidins beim Eindampfen in wässriger Lösung geht weiter hervor, daß derselbe nicht identisch mit dem Kreatinin sein kann.

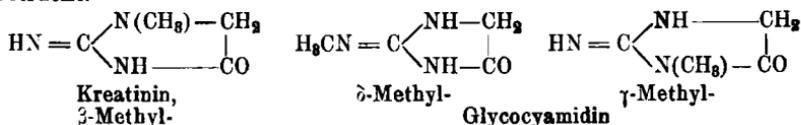
Durch Einwirkung von Salzsäure geht das freie Methylglycoeyamin über in Glycoeyamidinmethylchlorid.

0,5 g wurden mit 3 ccm Salzsäure (1,5 ccm konzentrierte Salzsäure + 1,5 ccm Wasser) 24 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre im Dampfbade erwärmt. Beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit wurden prismatische Krystalle erhalten. Dieselben wurden aus Wasser umkrystallisiert. Sie waren frei von Krystallwasser.

0,1328 g ergaben 0,1267 g AgCl = 24,26% HCl. Berechnet 24,36% HCl.

Spaltung des Methylglycoeyamins durch Barythydrat.

Für das bei der Methylierung des Glycoeyamidins gebildete Methyl-Glycoeyamidin kommen theoretisch folgende drei Formeln in Betracht.



Von obigen Verbindungen kommt das Kreatinin, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, nicht in Frage, es kann sich somit bei der vorliegenden Base nur um ein δ - oder γ -Methylderivat des Glycoeyamidins handeln. Da das Kreatinin und das Kreatin nach Neubauer bei der Spaltung mit Barytwasser, Ammoniak, Sarkosin und β -Methylhydantoin liefert, so war zu erwarten, daß die gleiche Reaktion auch Aufschluß über die Natur der vorliegenden Base liefern würde. Das γ -Methylglycoeyamidin bot die Möglichkeit zur Bildung von Ammoniak, Methylamin, Glycocoll und γ -Methylhydantoin, das δ -Methylglycoeyamidin zur Bildung von Ammoniak, Methylamin, Glycocoll und Hydantoin, bezw. bei vorsichtiger Hydrolyse von Methylamin und Hydantoin.

Zur Prüfung dieses Verhaltens wurden 8 g Methylglycoeyamin mit 80 g krystallisiertem Barythydrat und 250 ccm Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers $3\frac{1}{2}$ Stunden lang gekocht. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden in verdünnter Salzsäure aufgefangen.

Die erhaltene salzsaure Lösung derselben wurde eingedampft und der Rückstand über Aetzkali scharf ausgetrocknet. Die trockene Masse extrahierte ich mit absolutem Alkohol, verdunstete den Auszug zur Trockene und extrahierte nochmals mit absolutem Alkohol. Das beim

Verdunsten dieses zweiten alkoholischen Auszuges zurückbleibende Salz wurde zum Teil ins Gold- zum Teil ins Platindoppelsalz übergeführt, und bestand aus salzsaurem Methylamin.

0,2180 g des Pt-Salzes gaben bei 100° nichts ab und hinterließen 0,0908 g Pt = 41,65. Berechnet 41,3% Pt.

0,2114 g des bei 100° getrockneten Goldsalzes gaben 0,1122 g Au = 53,07%. Berechnet 53,14% Au.

Das Goldsalz verwitterte sehr rasch, infolgedessen fiel der Gehalt an Krystallwasser zu niedrig aus.

Der in Alkohol unlösliche Anteil bestand aus Chlorammonium, wie sich durch sein Verhalten auf Platinblech beim Erhitzen und gegen Platinchlorid zeigte.

Der Kolbeninhalt wurde in der Siedehitze 1½ Stunde lang mit Kohlensäure behandelt und das entstandene Baryumcarbonat abfiltriert. Das Filtrat wurde auf ein kleines Volum eingedampft. Da Baryum in Lösung war, entfernte ich dasselbe durch Schwefelsäure in ganz geringem Ueberschuß. Das Filtrat vom Baryumsulfat wurde zum Sirup eingedampft und darauf mit absolutem Alkohol verrieben. Die entstandene Fällung bestand aus Glycocoll. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser schmolzen die Krystalle bei 232—236°. Zur weiteren Kennzeichnung wurden sie ins Kupfersalz übergeführt.

0,2465 g derselben verloren bei 130° 0,0202 g = 8,19%.

0,2263 „ des getrockneten Salzes gaben 0,0855 g CuO = 37,78%.

Berechnet für



Die alkoholische Lauge von der aus Glycocoll bestehenden Fällung lieferte beim Eindunsten Krystalle, welche nach dem Umkrystallisieren aus H₂O bei 170—173° schmolzen und sauer reagierten. Sie wurden zum Teil in ein Silbersalz übergeführt.

0,1804 g derselben lieferten 0,0872 g Ag = 48,33%.

Berechnet für hydantoinsaures Silber C₅H₅N₃O₃Ag 47,96%.

Wie bei der Spaltung der Guanidinessigsäure wurde auch hier der Schmelzpunkt der Hydantoinensäure zu 170—173° gefunden.

Als Spaltungsprodukte waren also festzustellen: Ammoniak, Methylamin, Glycocoll und Hydantoinensäure. Damit dürfte bewiesen sein, daß beim Methylieren des Glycocyamidins die Methylgruppe des H-Atom der Imidgruppe des Guanidins ersetzt.

Ueber das Verhalten des Methylglycocyamidins bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird später von anderer Seite berichtet werden.