

## Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln.

### III. Mitteilung.

### Über das Methylguanidin.

Von

Wl. Gulewitsch.

---

(Aus dem medizinisch-chemischen Laboratorium der Universität Moskau.)

(Der Redaktion zugegangen am 19. März 1906.)

---

In der zweiten Mitteilung über die Extraktivstoffe der Muskeln, welche ich gemeinschaftlich mit Krimberg veröffentlicht habe,<sup>1)</sup> haben wir erwähnt, daß das Filtrat von der Carnosin-silberfällung nach dem Vertreiben des Ammoniaks und dem Einengen eine zweite Silberfällung liefert. Bei der Verarbeitung einer neuen Portion (500 g) Liebig'schen Fleischextraktes, wobei das Carnosin mit Silbernitrat und Barythydrat gefällt wurde, untersuchte ich diese zweite Silberfällung. Das Filtrat vom Carnosinsilberniederschlag samt den Waschwassern wurde mit Schwefelwasserstoff entsilbert, das neue Filtrat mit Schwefelsäure neutralisiert, mit Magnesiumoxyd gemischt und zuerst auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade eingedampft. Der nach dem Zufügen von Barythydrat entstandene Magnesiumhydroxydniederschlag wurde abgesaugt und das mit Salpetersäure neutralisierte Filtrat mit Silbernitrat gefällt. Der aus dem neuen Filtrate durch Hinzufügung von Barythydrat in bekannter Weise erzeugte Niederschlag wurde gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die dabei erhaltene Flüssigkeit, die stark alkalisch reagierte, wurde durch Schwefelsäure von Barytspuren genau befreit, mit Salpetersäure neutralisiert, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Die eingedampfte Flüssigkeit schied ziemlich große Drusen von kleinen und breiten Täfelchen

---

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XLV, S. 327.

aus, welche aus erkaltendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurden. Die erhaltenen Krystalle waren von Beimischung des Carnosinnitrates frei, da ihre wässrige Auflösung keine Drehung der Polarisationssebene zeigte. Sie schmolzen konstant bei  $150^{\circ}$  zu einer farblosen Flüssigkeit. Die Substanz wurde bei  $120^{\circ}$  getrocknet und analysiert.

I. 0,1865 g Substanz gaben 0,1009 g  $H_2O$  und 0,1230 g  $CO_2$ ;

II. Aus 0,0844 g Substanz wurden 31,05 ccm N bei  $22^{\circ}$  und 749,5 mm Bar. erhalten.

Gefunden:		Berechnet	
	I.	II.	für $C_2H_7N_3 \cdot HNO_3$ :
C	18,0%	—	17,6%
H	6,1%	—	5,9%
N	—	40,9%	41,2%
O	—	—	35,3%

Somit stimmen die Resultate der Analyse mit den für Methylguanidinnitrat berechneten Werten überein. Das aus dem Nitrat durch Fällung mit Pikrinsäure dargestellte Pikrat schmolz scharf und ohne merkliche Zersetzung bei  $201,5^{\circ}$ , während das Methylguanidinpikrat nach Brieger<sup>1)</sup> bei  $192^{\circ}$  schmelzen soll. Das von mir dargestellte Pikrat schied sich aus erkaltendem Wasser in zwei Formen aus: in eigelben nadelförmigen Krystallen, die einander parallel oder federbartartig angelagert sind, und in orangefarbenen kleinen kurzen Tafeln; nach Brieger's Angaben krystallisiert das Methylguanidinpikrat aus heißem Wasser in verfilzten Nadeln. Da meine Untersuchung schon abgeschlossen war, bevor ich eine Kenntnis von der interessanten, das Liebig'sche Fleischextrakt betreffenden Arbeit von Kutscher<sup>2)</sup> erhielt, in der der Verfasser unter anderem das Vorkommen von Methylguanidin im Fleischextrakt sicher nachgewiesen hat, so sah ich mich, in Anbetracht der oben erwähnten Verschiedenheit in den Angaben von Brieger und den meinigen, veranlaßt, das Methylguanidin aus dem Kreatin darzustellen.

10 g krystallwasserhaltiges Kreatin wurden in der wässrigen Lösung 3 Stunden lang mit einem Überschuß von gelbem Quecksilberoxyd gekocht, filtriert, mit Schwefelsäure angesäuert

<sup>1)</sup> Untersuchungen über Ptomaine, III. Teil, Berlin 1886, S. 33.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel, Bd. X, S. 531.

und mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Der äußerst feine Niederschlag ging leicht durch das Filter und konnte erst dann abgesaugt werden, als die Flüssigkeit auf  $1\frac{1}{2}$  l aufgefüllt, zum Kochen erwärmt und dann unter  $0^{\circ}$  gekühlt wurde. Der abgesaugte Niederschlag wurde in der üblichen Weise mit Barythydrat zersetzt und das erhaltene kohlen saure Salz in das salpetersaure übergeführt, welches auskrystallisiert wurde; aus der Mutterlauge wurde das Pikrat dargestellt. Die Gesamtausbeute an Methylguanidin entsprach etwa 85% der theoretischen.

Das aus Kreatin gewonnene Methylguanidinnitrat krystallisiert aus erkaltendem Wasser in farblosen Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem Wasser leicht löslich sind und kein Krystallwasser enthalten. Unter dem Mikroskop stellen die Krystalle schmale oder breite viereckige Tafeln, deren Kantenwinkel  $90^{\circ}$  beträgt, selten sechseckige Tafeln vor. Die Tafeln gehören zwei verschiedenen Pinakoiden an: der eine Teil der Tafeln zeigt einen Austritt der ersten Bisektrix mit dem Interferenzbild eines rhombischen negativen Krystalls,  $v > \rho$ ; die optische Axenebene ist der längeren Kante parallel. Die anderen Tafeln stehen senkrecht auf die stumpfe Bisektrix, resp. parallel zur Ebene der optischen Axen (eine sichere Unterscheidung war nicht zu treffen). Alle Tafeln zeigen die gerade Auslöschung und sind ihrer Länge nach positiv. Das Methylguanidinnitrat schmilzt bei sehr langsamem Erhitzen scharf und ohne Zersetzung bei  $150^{\circ}$ ,<sup>1)</sup> während nach Kutscher (a. a. O.) es bei  $155^{\circ}$  schmelzen soll; der Schmelzpunkt wird nach dem Umkrystallisieren der Substanz gar nicht verändert. Das aus dem Fleischextrakt isolierte Methylguanidinnitrat stimmte in seinen Eigenschaften mit dem aus dem Kreatin gewonnenen Präparate vollkommen überein.

Das Methylguanidinpikrat, welches aus dem Kreatin dargestellt worden war, wie auch das aus dem Fleischextrakt stammende Präparat, krystallisierte aus erkaltendem Wasser in

<sup>1</sup> Für die Schmelzpunktbestimmungen benutzte ich den Roth'schen Apparat und einen auf  $\frac{1}{5}^{\circ}$  geteilten und von Physikalisch-Technischer Reichsanstalt geprüften Thermometer, dessen Skala von  $93-203^{\circ}$  reichte. Der ganze Quecksilberfaden wurde auf die betreffende Temperatur erhitzt.

zwei Modifikationen: der eigelben und der orangefarbenen, wobei die letztere nur in geringer Menge vorkam. Die eigelbe Modifikation stellt vier-, seltener sechseckige Tafeln vor, welche entweder lang und sehr schmal sind und gewöhnlich nadelartige oder federbartartige Aggregate bilden oder aber breiter und dann treppenartig zusammengewachsen sind. Die Krystalle zeigen einen deutlichen Pleochroismus (lichtgelb und lichtgelblichgrün). Es wurden die Kantenwinkel:  $68^\circ$ ,  $127^\circ$  und  $121^\circ$  gemessen. Die Auslöschungsrichtung bildet mit den Kanten:  $2^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $31^\circ$  und  $36^\circ$  (für Na-Licht), den ersten Winkel gewöhnlich mit der kürzeren Kante. Die zweite, orangefarbene Modifikation ist von kürzeren viereckigen Tafeln mit einem Kantenwinkel von  $71^\circ$  resp.  $109^\circ$  vertreten; die längere Kante ist häufig mit stachelförmigen Ansätzen versehen, die der kürzeren Kante parallel gelagert sind. Der Pleochroismus ist ganz deutlich (lichtgelb und dunkelgelb). Die Auslöschungsrichtung bildet (für Na-Licht) mit der kürzeren Kante  $2^\circ$  innerhalb des spitzen Winkels und  $21^\circ$  mit der längeren Kante. Häufig kommen Zwillinge vor, die dadurch entstehen, daß je zwei Tafeln mit ihren kürzeren Kanten verwachsen; der einspringende Winkel beträgt  $142^\circ$ ; bisweilen sind auch Drillinge zu beobachten. Die beiden untersuchten Modifikationen des Methylguanidinpikrats sind somit isomorph, unterscheiden sich aber voneinander scharf durch ihre Farbe, Ausbildung, Gruppierung und pleochroitische Färbung. Sowohl die beiden Modifikationen einzeln genommen, wie auch ihre Mischprobe zeigen genau denselben Schmelzpunkt, der bei  $201,5^\circ$  liegt.

Das Vorkommen von zwei Modifikationen des Methylguanidinpikrates erinnert an die ähnliche, von V. v. Cordier<sup>1)</sup> beim Guanidinpikrat beobachtete Erscheinung; der Verfasser betrachtet zwei Modifikationen des Guanidinpikrats als anti- und syn-Form. Während aber beim Guanidinpikrat die Umwandlung der einen Form in die andere nur auf Umwegen und nur einseitig erzielt werden konnte, gehen die beiden Modifikationen des Methylguanidinpikrats beim Umkrystallisieren unter verschiedenen Bedingungen teilweise ineinander über und einmal

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl., 1906, I, S. 340.

gelang es, durch eine ganz langsame Abkühlung einer heißen, nicht gesättigten Auflösung der eigelben Modifikation dieselbe vollständig in die orangefarbene überzuführen. Gewöhnlich kommen die beiden Formen des Methylguanidinpikrats nebeneinander vor, nur ist die Menge der orangefarbenen Modifikation eine ganz untergeordnete.

Was den Methylguanidingehalt des Liebig'schen Fleischextrakts betrifft, so erhielt ich aus 500 g des Extraktes 1,9 g Methylguanidin als Nitrat und Pikrat, welches letzteres aus der Mutterlauge des auskrystallisierten Nitrats dargestellt wurde. In den Versuchen von Kutscher (a. a. O.) war die Ausbeute an Methylguanidinnitrat gleich 4,5 g aus 1800 g Extrakt, resp. 1,5 g aus 450 g, was einem Gehalt von 0,67 g, resp. 0,90 g Methylguanidin entspricht. Nach Brieger (a. a. O.) kommt das Methylguanidin nur im faulen Pferdefleisch, nicht aber im frischen Pferde- und Rindfleisch vor. Da das Verfahren, nach welchem der Fleischextrakt laut den Angaben von «Dépôt général de la Liebig's Extract of Meat Comp<sup>y</sup> L<sup>d</sup>» zu Antwerpen<sup>1)</sup> erhalten wird, die Möglichkeit einer bakteriellen Zersetzung des Fleisches ausschließt, so ist das Methylguanidin als ein entweder schon während des Lebens, was wahrscheinlicher zu sein scheint, oder höchstens als ein durch postmortale autolytische Prozesse gebildetes Oxydationsprodukt des Kreatins resp. des Kreatinins zu betrachten.

---

<sup>1)</sup> Für die auf meine Nachfrage gemachten Angaben, die Bereitung des Fleischextrakts betreffend, wie auch für die Überlassung eines größeren Quantum des Extraktes möchte ich der genannten Firma auch an dieser Stelle meinen Dank abstellen.

---