

Über das Agmatin.

Von

A. Kossel.¹⁾

Mit dem Namen Agmatin bezeichne ich eine Base von der Zusammensetzung $C_5H_{14}N_4$, welche ich bei der Verarbeitung von Heringssperma nach folgendem Verfahren aufgefunden habe.

Vier Kilo Heringsmilch wurde mit 800 ccm Wasser, welches 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthielt, versetzt, 10 Stunden bei 4 Atmosphären im Autoklaven erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde filtriert und das Filtrat zur Entfernung der Alloxurbasen in der schwefelsauren Lösung mit Quecksilbersulfat gefällt. Das abgenutzte Filtrat wurde mit soviel Quecksilberniträt versetzt, bis mit Natriumcarbonat bei einer Tüpfelprobe gelbes Oxyd fiel, und dann mit Barythydrät gesättigt. Es schied sich ein voluminöser Niederschlag aus, welcher fast alle durch Phosphorwolframsäure fällbare Substanz enthielt. Dieser Niederschlag wurde abgesaugt, durch mehrmaliges Anreiben mit Wasser und Wiederholung des Absaugens möglichst sorgfältig ausgewaschen und bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Schwefelsäure wurde jetzt mit Baryt entfernt und die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung in der von mir zur Ausfällung des Arginins angegebenen Weise²⁾ mit Silbernitrat versetzt, bis eine Tüpfelprobe mit Barythydrät eine braungelbe Farbe zeigte. Der in saurer Lösung gefällte Niederschlag wurde entfernt und das Filtrat nach nochmaligem Zusatz von Silbernitrat mit Baryt gesättigt. Im ganzen waren 250 g Silbernitrat erforderlich. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, solange mit Wasser gewaschen, bis keine Sal-

¹⁾ Der Heidelberger Akademie der Wissenschaften mitgeteilt am 17. Mai 1910.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXV. S. 177

petersäure mehr nachweisbar war, und bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelsilber abfiltrierte Flüssigkeit wurde durch Baryt von Schwefelsäure und durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit.

Diese Lösung enthielt eine Mischung verschiedener Produkte, unter ihnen eine nicht unbedeutende Menge protonartiger Körper, welche nach weiterer Isolierung Biuretreaktion zeigten. Die Mischung drehte die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Nach sechsständigem Kochen einer kleinen Probe mit starker Schwefelsäure zeigte sie jedoch Rechtsdrehung, offenbar war diese Inversion auf eine Spaltung der linksdrehenden Protone unter Bildung von rechtsdrehendem Arginin zu beziehen.

Zur weiteren Untersuchung wurde die Lösung mit Pikrinsäure gefällt. Hierbei fielen zunächst amorphe Niederschläge von Protonpikrat, denen sich bei weiterem Zusatz von Pikrinsäurelösung bald kleine Krystallaggregate beimischten. Diese ließen sich von den amorphen Pikraten durch mehrfaches Umlösen einigermaßen trennen, da sie in Wasser leichter löslich waren. Das mehrfach umkrystallisierte Pikrat wurde nun durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Äther in das Sulfat und dies durch Baryt und Kohlensäure in das Carbonat verwandelt.

Das Carbonat scheidet sich zunächst aus der konzentrierten Lösung langsam in Form kreidiger Massen ab, die ziemlich schwer in Wasser löslich sind und sich nach mehrfachem Umkrystallisieren in feine rosettenförmig angeordnete Krystallblättchen verwandeln. Die etwa 4%ige wässrige Lösung des Carbonats ließ im Dezimeterrohr ein optisches Drehungsvermögen nicht erkennen. Aus diesem Carbonat konnten nun die übrigen Salze des Agmatins erhalten werden. Außer dem Pikrat und dem Carbonat wurden als krystallisierte Verbindungen erhalten: das Chloraurat, das Chloroplatinat, das Chlorhydrat und das Sulfat. Für die Analyse erwies sich das Chloraurat und das Sulfat am meisten geeignet.

Fügt man zu dem in Alkohol aufgeschwemmten Agmatincarbonat einige Tropfen konzentrierte Salzsäure, so löst sich

das Salz unter Kohlensäureentwicklung schnell auf. Setzt man nun zu der alkoholischen Lösung Äther hinzu, so scheidet sich das Chlorhydrat in krystallisierter Form ab. Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich. Setzt man zu einer hinreichend konzentrierten wässerigen Lösung dieses Salzes, welche überschüssige Salzsäure enthält, eine Lösung von Goldchlorid, so scheidet sich das Agmatinchloraurat langsam in Form gelber Nadeln ab. Dieselben ließen sich aus Wasser umkrystallisieren und gaben nach dem Trocknen im Vakuum bei 60° folgende Analysenwerte.

1. 0,1643 g Substanz gab 0,0462 g CO₂ und 0,0327 g H₂O, d. i. 7,67% C und 2,21% H.
2. 0,1947 g Substanz gab 12,2 ccm N bei 16° und 736 mm Bar., d. i. 7,07% N.
3. 0,1589 g Substanz gab 0,0769 g Au, d. i. 48,39% Au.
4. 0,1215 „ „ „ 0,0587 „ „ d. i. 48,31% „
5. 0,1467 „ „ „ 0,0709 „ „ d. i. 48,33% „

Gefunden:		Berechnet für C ₅ H ₁₄ N ₄ , 2HCl, 2AuCl ₃ :
C	7,67	7,41
H	2,21	1,97
N	7,07	6,91
Au	48,39, 48,31, 48,33	48,68

Das Agmatinsulfat wurde zum Teil aus dem Chlorhydrat gewonnen, indem die Lösung dieses Salzes durch einen geringen Überschuß von Silbersulfat vom Chlor befreit und das überschüssige Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt wurde. Die eingedampfte Lösung schied auf Zusatz von Alkohol das Sulfat als eine sirupöse, schnell krystallisierende Masse ab. Das Sulfat konnte auch direkt aus dem Carbonat durch Auflösung in wenig verdünnter Schwefelsäure und Fällung mit Alkohol dargestellt werden.

Zur weiteren Reinigung wurde der durch Alkohol erhaltene Niederschlag in wenig heißem Wasser gelöst und mit erwärmtem Methylalkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Es schieden sich allmählich zentimeterlange, stark doppelbrechende Nadeln ab, welche bei 224—225° (unkorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit schmolzen.

Das bei 100° getrocknete Sulfat gab bei der Analyse folgende Zahlen.

1. 0,1444 g Substanz gab 0,1404 g CO_2 und 0,0925 g H_2O ,
d. i. 26,52% C und 7,12% H.
2. 0,1098 g Substanz gab 23,2 ccm N bei 12° und 750 mm Bar.,
d. i. 24,71% N.
3. 0,1098 g Substanz gab 0,1112 g BaSO_4 , d. i. 42,54% H_2SO_4 .

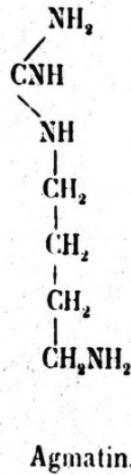
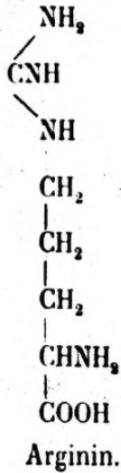
Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$:
C 26,52	26,31
H 7,12	7,02
N 24,71	24,56
H_2SO_4 42,54	42,98

Das Sulfat ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol unlöslich oder sehr wenig löslich.

Auch das Chloroplatinat ist in Wasser leicht löslich. Von den oben erwähnten Salzen ist das Pikrat am wenigsten löslich. Versetzt man auf dem Objektträger einen Tropfen der Lösung des Chlorhydrats mit einem Tropfen Natriumpikratlösung, so bemerkt man unter dem Mikroskop die Ausscheidung kurzer, kleiner, stark doppelbrechender Nadeln. Auch durch Phosphorwolframsäure wird das Agmatin gefällt.

Da die Menge des bisher dargestellten Agmatins nur eine geringe war, konnten die Verbindungen dieser Base noch nicht in wünschenswerter Vollständigkeit untersucht werden. Wenn dies geschehen ist, wird man auch voraussichtlich imstande sein, eine bequemere Darstellungsweise ausfindig zu machen.

Die Vergleichung der Formel des Agmatins mit der des Arginins zeigt, daß ersteres um CO_2 ärmer ist als das letztere. Es ergibt sich also hier bezüglich der Bruttoformel des Agmatins zu der des Arginins dasselbe Verhältnis, in welchem das Isoamylamin zum Leucin, das Phenyläthylamin zum Phenylalanin und das Putrescin und Cadaverin zum Ornithin und Lysin stehen. Zieht man nun in Erwägung, daß ein großer Teil des Stickstoffs der Testikelmasse in Form des Arginins enthalten ist, so wird man geneigt sein, eine genetische Beziehung beider Basen anzunehmen. Wenn das Agmatin durch eine fermentative Abspaltung von Kohlensäure aus dem Arginin hervorgeht, so muß ihm die Konstitution eines Amidobutylenguanidins zugeschrieben werden, wie die folgenden Formeln zeigen:



Diese Strukturformel steht mit den bisher bekannten Eigenschaften des Agmatins im Einklang und sie ist den bereits in Angriff genommenen Versuchen über die Konstitution und über die Bildung aus Arginin zugrunde gelegt worden.
