

Synthese des Agmatins¹⁾.

Von

A. Kossel.

(Aus dem physiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

In meiner letzten Mitteilung über das Agmatin²⁾ habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß diese Base aus dem Arginin durch Abspaltung von Kohlendioxyd hervorgehe und daß ihr die Konstitution eines Amidobutylenguanidins zuzuschreiben sei. Diese Strukturformel konnte nunmehr durch die Synthese des Agmatins aus Cyanamid und Tetramethyldiamin als zutreffend erwiesen werden.

Für die Synthese benutzte ich Tetramethyldiamin, welches nach Ciamician und Zanetti³⁾ unter Benutzung der Vorschrift von Willstätter und Heubner⁴⁾ aus Pyrrol dargestellt war.

Bei den ersten Versuchen versetzte ich Tetramethyldiaminchlorhydrat mit soviel Cyanamidsilber, daß einem Molekül der Base etwa ein Molekül Cyanamid entsprach. Die Flüssigkeit nahm eine stark alkalische Reaktion an und die gelbe Farbe des Cyanamidsilbers blieb in dem bei Zimmertemperatur aufbewahrten Gemisch tagelang unverändert bestehen. Erst als ich täglich mehrere Stunden einen Strom von Kohlensäure hindurchleitete, mischte sich dem Cyanamidsilber mehr und mehr Chlorsilber bei und nach 14 Tagen war die gelbe Farbe fast verschwunden. Die Flüssigkeit wurde nun mit Schwefelsäure

¹⁾ Der Heidelberger Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 4. Juni 1910.

²⁾ Diese Zeitschr. Bd. LXVI S. 257. 1910.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. XXII S. 1968.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. XL S. 3871.

angesäuert, wobei reichliche Kohlensäure-Entwicklung eintrat. Die von Chlorsilber und einem nicht näher untersuchten organischen Silbersalz abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit einer wässerigen Lösung von Silbersulfat versetzt, bis in einer Tüpfelprobe mit Barytwasser statt des gelben ein dunkelbrauner Niederschlag ausfiel, sodann mit Baryt neutralisiert, filtriert und das Filtrat mit Barythydrat gesättigt. Es bildete sich eine tiefbraune Fällung, welche auf der Nutsche abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Der Niederschlag wurde nun in verdünnter Schwefelsäure zerteilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das so erhaltene Sulfat in das Carbonat übergeführt. Letzteres schied sich nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung ganz ebenso wie das aus tierischen Organen gewonnene Agmatincarbonat als kreidige Masse ab. Das von der Mutterlauge getrennte Carbonat ließ sich ohne große Verluste mit Wasser auswaschen. Es wurde zur Analyse in das gut krystallisierende Sulfat umgewandelt und letzteres durch Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol gereinigt.

Die Krystalle des Sulfats schmolzen bei 229° unkorrigiert, während der Schmelzpunkt des aus Testikeln dargestellten und wohl noch nicht ganz reinen Agmatinsulfats bei $224\text{--}225^{\circ}$ gefunden war.

Der Körper gab die in der früheren Mitteilung erwähnten Reaktionen und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen: 0,1435 g Substanz gab 0,1404 g CO_2 und 0,0925 g H_2O d. i. 26,68% C und 7,16% H.

Berechnet für:	Synthetisches Sulfat	Aus Testikeln gewonnenes Sulfat.
$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_4, \text{H}_2 \text{SO}_4$		
C 26,31	26,68	26,51
H 7,02	7,16	7,11

In gleicher Weise läßt sich das Agmatin auch durch die Einwirkung von Cyanamid auf freies Putrescin gewinnen, wie folgender Versuch zeigt:

1,9 g Putrescin wurde mit 1 g Cyanamid in wässriger Lösung versetzt und blieb 17 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Die Flüssigkeit wurde sodann mit dem Silber-Baryt-Verfahren in der oben beschriebenen Weise verarbeitet. Ich

erhielt 0,4 g des schwer löslichen Carbonats, welches in das Goldsalz übergeführt wurde. Dasselbe ergab bei der Analyse folgenden Goldwert:

0,1157 g Substanz gab 0,0561 g Au d. i. 48,49% Au

Berechnet für:

Gefunden für das synthetische

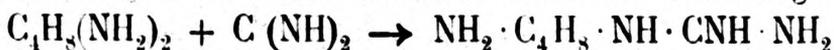
Produkt:

$C_5H_{14}N_4 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$

Au 48,68

48,49

Das Agmatin bildet sich also nach der Gleichung:



Erwiderung.

Von

O. Schumm.

(Der Redaktion zugegangen am 10. August 1910.)

Nachdem ich in dieser Zeitschrift (Bd. LXIV, H. 1, S. 73) schon vor mehreren Monaten den von Herrn Prof. K. Bürker gegen mich erhobenen Vorwurf, ich habe seine Abhandlung nicht zitiert, unter ausführlicher Darlegung der Gründe als unberechtigt zurückgewiesen habe, versucht Herr Prof. K. Bürker nunmehr, den Leser dadurch für sich einzunehmen, daß er mir kurzerhand den Vorwurf eines «unkulanten Verfahrens» macht (Bd. LXVII, S. 196 dieser Zeitschrift).

Durch diesen Ausspruch macht Herr Prof. K. Bürker eine ernste wissenschaftliche Diskussion unmöglich. Da er der von mir gegebenen sachlichen Begründung nichts Greifbares gegenüberstellt, so ist die Angelegenheit für mich erledigt.

9. VIII. 1910
