

Zur Geschichte der Guanidosäuren.

Von

Emil Fischer.

(Der Redaktion zugegangen am 17. Oktober 1909.)

In seiner Abhandlung «Die nächsten Homologen des Sarkosins und des Kreatins» gibt Herr Emil Gansser¹⁾ eine historische Übersicht über die Synthese von Methylamido- und Guanidosäuren. Als niedrigstes Glied der Guanidosäurereihe nennt er darin die Guanidoameisensäure, die nur in Form ihres Äthylesters unter dem Namen Guanolin bekannt sei. Er erwähnt dann ferner, daß Nencki diese Base nicht allein durch Erhitzen von Guanidodikohlensäureester mit alkoholischem Ammoniak, sondern auch direkt durch Einwirkung von Guanidin auf Chlorameisenester (Chlorkohlensäureester) erhalten habe.

Er knüpft endlich daran die Bemerkung, daß Herr Henrik Ramsay das Nenckische Verfahren im vergangenen Jahr als neue Darstellung der Guanidosäuren nochmals beschrieben habe.

Da Herr Ramsay seine Versuche auf meine Veranlassung ausgeführt hat und deshalb der in obiger Bemerkung des Herrn Gansser enthaltene Vorwurf indirekt auch gegen mich gerichtet ist, so fühle ich mich veranlaßt, dagegen Einspruch zu erheben.

Herr Ramsay hat die Guanidosäuren aus den gewöhnlichen Halogenfettsäuren, wie Chloressigsäure, α -Brompropionsäure usw. durch Behandlung mit freiem Guanidin dargestellt.²⁾ Das Verfahren ist der gewöhnlichen Bereitung der Aminosäuren aus Halogenfettsäuren und Ammoniak nachgebildet. Herr Gansser nennt nun den Chlorkohlensäureester Chlorameisensäureester und hält die Einwirkung von Chlorameisensäureester auf Guanidin für dieselbe Reaktion, wie die Kombination von Chloressigsäure mit Guanidin.

Er vergißt dabei aber, daß zwischen dem Chlorkohlensäureester, der, wie sein alter Name andeutet, durchaus das Verhalten eines Säurechlorids zeigt, und der Chloressigsäure, in der das Halogen eine ähnliche Rolle spielt wie in den Halogenalkylen, ein ganz erheblicher Unterschied existiert.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LXI, S. 16 (1909).

²⁾ Ber. d. d. chem. Gesell., Bd. XLI, S. 4385 (1908) und Bd. XLII, S. 1137 (1909).

Schon der Umstand, daß die freie Chlorkohlensäure, die leider aus übertriebenem Schematismus auch in chemischen Lehrbüchern zuweilen Chlorameisensäure genannt wird, im freien Zustand gar nicht existiert, hätte ihn vorsichtiger machen müssen. Ebenso steht es mit seiner Definition des Guanolins, das er Guanidoameisensäureester nennt, oder mit den Estern der Methylcarbaminsäure, die er als Ester der Methylaminoameisensäure bezeichnet. Wenn solche Namen auch vom rein schematischen Standpunkt aus erlaubt sein mögen, so widersprechen sie doch durchaus den tatsächlichen Analogien. Zwischen den Estern der Carbaminsäure und dem Glykokollester besteht ein ganz erheblicher Unterschied, und wer die im freien Zustand kaum isolierbaren Carbaminsäuren als Homologe des so beständigen Glykokolls bezeichnet, beweist damit, daß ihm das Gefühl für die wirklichen Ähnlichkeiten in der organischen Chemie fehlt. Man lasse doch diesen Substanzen ihre alten Namen und reihe sie, wie es früher immer geschehen ist, in die Gruppe der Kohlensäurederivate ein!

Für mich unterliegt es keinem Zweifel, daß die Reihe der Aminosäuren bezw. ihrer Ester nicht mit dem Urethan, sondern erst mit dem Glykokoll beginnt und daß dementsprechend auch als einfachste Guanidosäure nicht das Guanolin von Nencki, sondern das Glykocyamin von Strecker d. h. die Guanidoessigsäure anzusehen ist.

Herr Ramsay hat zuerst gezeigt, daß die letzte und ihre Homologen aus den Halogenfettsäuren durch Einwirkung von freiem Guanidin dargestellt werden können, und er hatte deshalb alles Recht, dieses Verfahren als eine «neue Darstellung der Guanidosäuren» zu bezeichnen.

Meiner Überzeugung nach ist es auch die bequemste Methode für die praktische Bereitung der Guanidosäuren. Leider gilt das nicht für die Alkylguanidosäuren, z. B. das Kreatin, weil Alkylguanidine im Gegensatz zu dem jetzt so billigen Guanidin noch schwer zugängliche Materialien sind.
