©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Notizen über das Guanidin

von

F. Emich.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. techn. Hochschule in Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

1. Pikrinsaures Guanidin.

Gleich dem Methylguanidin[1] gibt auch das gewöhnliche Guanidin eine schwerlösliche Pikrinsäureverbindung, welche zur Erkennung und Bestimmung dieser Base dienen kann. Da wir bekanntlich ausser dem von A. W. Hofmann beschriebenen Golddoppelsalz $CH_5N_3 . HCl . AuCl_3$[2] keinen zum Nachweis des Guanidins besonders geeigneten Körper kennen, habe ich diese bisher nicht beschriebene Verbindung zum Gegenstand einer kleinen Untersuchung gemacht.

Versetzt man eine nicht sehr stark verdünnte Guanidinsalzlösung mit wässeriger Pikrinsäure, so erhält man augenblicklich einen Niederschlag von Guanidinpikrat, das nach dem Waschen mit kaltem Wasser analysenrein ist.

0·3496 *g* exsiccatortrockene Substanz verlieren beim Erhitzen auf 100° nicht mehr an Gewicht und geben, nach Dumas verbrannt, 94·0 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 20° und 728 *mm*.

	Berechnet für $CH_5N_3 . C_6H_2OH(NO_2)_3$	Gefunden
N	29·2%	29·4%

[1] Brieger, Ptomaine, III, 33.

[2] Berliner Berichte. **1**, 146.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Der Niederschlag ist von sattgelber Farbe, fällt rasch zu Boden und zeigt bei mikroskopischer Betrachtung zwar mannigfaltige, jedoch höchst charakteristische Formen, von denen die nebenstehende Figur, welche etwa 300facher Vergrösserung entspricht, eine Vorstellung machen soll. Die Gestalten lassen sich, wie leicht zu erkennen, auf die Form *a* zurückführen, an welcher das Kreuz die Auslöschungsrichtungen andeutet.

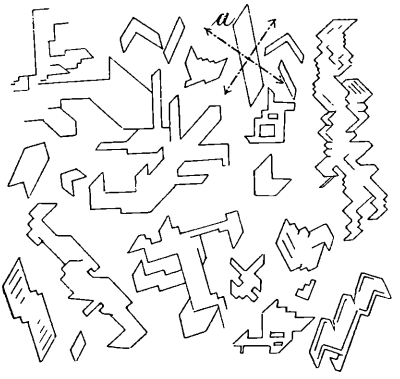


Fig. 1.

Kaltes Wasser löst das Salz nur in sehr geringer Menge.

$^1/_4$ *l* der bei 9° C. gesättigten Lösung gab nach dem Eindampfen 0·0942 *g* Rückstand, d. h.

100 Theile Lösung enthalten .	.0·038	Theile oder
1 Theil Guanidinpikrat erfordert	.2630	Wasser.

In heissem Wasser ist die Verbindung leichter löslich; kalter Alkohol und Äther nehmen nur wenig auf. Verdünnte Säuren und Laugen scheinen ohne Einwirkung zu sein, während dieselben Reagentien im concentrirten Zustande das Salz rasch auflösen.

Das pikrinsaure Guanidin reagiert neutral.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt es bei 280° noch nicht (Methylguanidinpikrat schmilzt bei 192° [Brieger]), am heissen Platinblech verbrennt es rasch mit heller, russender Flamme unter Hinterlassung kohligen Rückstandes. Durch Schlag explodirt es weder für sich allein, noch mit Salpeter gemischt, wohl aber detonirt ein Gemenge mit Kaliumchlorat sehr heftig.

Zur Erkennung und Bestimmung des Guanidins als pikrinsaures Salz. Will man den Niederschlag in den erwähnten charakteristischen Formen erhalten, so dürfen die Lösungen nicht zu concentrirt gewählt werden. Die des Guanidinsalzes mag $^1/_{10}$—1procentig, die der Pikrinsäure kalt gesättigt sein. Sind übrigens aus zu starken Lösungen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

undeutliche Krystalle ausgefallen, so braucht man den Niederschlag nur aus heissem Wasser umzukrystallisiren, um zu den gewünschten Gestalten zu gelangen.[1]

Dass die Reaction ziemlich empfindlich ist, geht aus Folgendem hervor: Guanidinlösungen, die einen Theil Base (= 1·5 Theile Carbonat) in 1000 Theilen Wasser enthalten, werden augenblicklich, solche, die dieselbe Menge in 2500 Theilen enthalten, nach wenigen Secunden gefällt, und selbst bei 5000-facher Verdünnung entsteht nach einigen Minuten ein deutlicher Niederschlag.

Selbstverständlich kann das pikrinsaure Guanidin zur annähernden quantitativen Bestimmung der Base dienen. Zum Beweise hiefür folgende Beispiele:

1. 0·3887 *g* Guanidincarbonat werden in circa 100 *cm*³ Wasser gelöst und mit einer heissen wässerigen Lösung von circa 1 *g* Pikrinsäure versetzt. Nach zwei Tagen wird der Niederschlag auf gewogenem Filter gesammelt, viermal mit kaltem Wasser gewaschen, endlich bei 100° getrocknet. Er wiegt 1·1678 *g*.

2. 0·2632 *g* Guanidincarbonat, in überschüssiger, stark verdünnter Salzsäure gelöst, nach der Fällung 12 Stunden stehen gelassen, im Übrigen wie früher behandelt, geben 0·7940 *g* Pikrat.

Beim ersten Versuch wurden 0·239 *g* Guanidin statt 0·255 *g*, oder 93·8 Theile statt 100 Theilen, beim zweiten 0·1626 *g* statt 0·1725 *g*, oder 94·2 Theile statt 100 Theilen erhalten.

Gegenüber der erwähnten Hofmann'schen Methode, das Guanidin als Aurochlorat nachzuweisen, hat die Fällung als Pikrat zwei Vortheile: Erstens ist sie, wie schon gesagt, bei sehr verdünnten Lösungen anwendbar, zweitens ermöglicht sie die Erkennung des Guanidins in Fällen, wo eine grössere Menge von Verunreinigungen die Entstehung der charakteristischen

---

[1] Ich habe die Reaction mit den verschiedensten Guanidinsalzen (Carbonat, Chlorhydrat, Sulfat, Nitrat, Oxalat, Rhodanat) und auch mit Guanidin von verschiedener Abkunft (aus Rhodanammon, Cyanamid, Chlorpikrin) stets mit positivem Erfolg ausgeführt, nur bei dem aus Methylbiguanid erhaltenen Guanidin wurden ausser den in Rede stehenden Formen auch Aggregate von Nadeln erhalten, die ihre Gestalt trotz oftmaligen Umkrystallisirens behielten. Eine Verwechslung mit Methylguanidin war dabei ausgeschlossen. Hier bleibt noch ein Punkt aufzuklären.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nadeln des Golddoppelsalzes verhindert. Allerdings muss dann der Pikrinsäureniederschlag oft mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, ehe die oben abgebildeten Platten zum Vorschein kommen, allein diese Operation (welche ich bei Anwendung der Reaction immer empfehlen möchte!) kann mit minimalen Mengen leicht vorgenommen werden.

2. Verhalten des Guanidins zu unterbromigsaurem Natrium.

Bekanntlich spaltet eine wässerige Harnstofflösung bei der Behandlung mit überschüssiger, concentrirter, kalter Natriumhypobromitlösung fast den Gesammtstickstoff ab. Führt man einen solchen Versuch mit Guanidin (-Carbonat) aus, so erhält man sehr annähernd zwei Drittel des darin enthaltenen Stickstoffes in Gasform. Die Bestimmungen wurden nach dem von Knop[1] für die Harnstoffermittlung angegebenen Verfahren mittelst Hüfner's Apparat[2] vorgenommen.

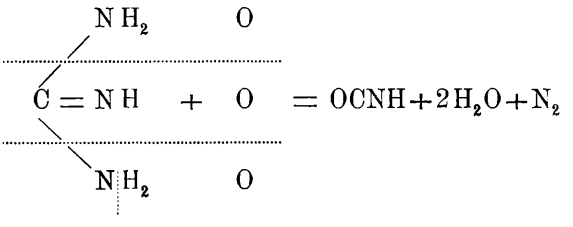
1. 0·1254 *g* Guanidincarbonat geben nach einer halben Stunde 36·0 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 22° und 736 *mm* oder **31·5**% N.

2. 0·0635 *g* geben nach 16 Stunden 18·3 *cm*³ Gas bei 20° und 726 *mm* oder **31·5**% N.

3. 0·1049 *g* geben nach 16 Stunden 30·1 *cm*³ bei 20° und 726 *mm* oder **31·3**% N.

Die Rechnung verlangt für zwei Drittel des Stickstoffes **31·1**%.

Höchstwahrscheinlich findet die Umsetzung nach der Gleichung



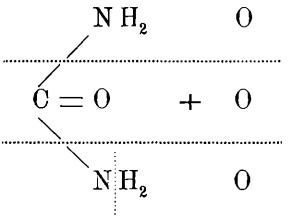
statt. Die Gründe hiefür sind:

---

[1] Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chemie, **9**, 225.
Journal für praktische Chemie [2], **3**, 7.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

1. Die Analogie mit der Harnstoffspaltung:



$$C=O + O = OCO + 2H_2O + N_2;$$

2. die Thatsache, dass von den dem Guanidin verwandten Körpern, welche daraus so leicht entstehen: Cyansäure, Cyanamid,[1] Harnstoff,[2] Ammoniak, die Cyansäure der einzige ist, welcher mit Hypobromit keinen Stickstoff entwickelt.

Ich habe vorläufig darauf verzichtet, die Cyansäure direct nachzuweisen.

3. Verhalten des Guanidins zu Bacterien.

Im Gegensatze zu dem so leicht durch Fermente hydrolitisch spaltbaren Harnstoff erweist sich das Guanidin gegen Bacterien sehr beständig.

Versuch. Es werden 10 *g* Guanidincarbonat unter Zusatz von 1 *g* Kaliumcarbonat, 0·2 *g* Magnesiumsulfat und 0·1 *g* Chlorcalcium in 1 *l* Wasser gelöst und mit Phosphorsäure nach Thunlichkeit neutralisirt. Der Lösung wird nach einiger Zeit eine Vegetation von Penicillium glaucum, später, nachdem diese abgestorben, fauler Harn beigefügt. Von Zeit zu Zeit wird die in einem theilweise bedeckten Gefäss befindliche Mischung durch Zusatz von nicht sterilisirtem Wasser auf das Anfangsvolumen gebracht.

Trotz alldem kann selbst nach zehnmonatlichem Stehen keine Fäulniss beobachtet werden: die Flüssigkeit bleibt ziemlich klar, zeigt weder Kohlensäureentwicklung noch Fäulnissgeruch und enthält noch das gesammte zugesetzte Guanidin:

100 *cm*³ der Flüssigkeit geben bei der Fällung mit Pikrinsäure (s. o.) 3·069 *g* Niederschlag, entsprechend 0·959 *g* Carbonat statt 1·000 *g*.

Emich, Monatshefte für Chemie, **10**, 334.

Baumann, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, **6**, 1376.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

An der Oberfläche waren einige weisse Häutchen aufgetreten, welche sich als Bacterien enthaltend erwiesen. Herr Dr. E. Kramer, welcher die Freundlichkeit hatte, dieselben einer näheren Prüfung zu unterziehen, bemerkt über sie Folgendes:

„Die auf Guanidinlösungen Decken bildenden Bacterien sind etwa 1 μ dicke und 2 μ lange Bacillen, die im hängenden Tropfen lebhafte Bewegungen zeigen. Auf zuckerhältiger Nährgelatine entwickeln sie sich sehr gut und verflüssigen dieselbe äusserst rasch. Die verflüssigte Gelatine ist geruchlos, der genannte Bacillus scheint somit keine echte Fäulnissbacterie zu sein. Die Bacillen in den Decken bilden äusserst lange Ketten mit 50 und mehr Gliedern. Auch scheinen sie sporenbildend zu sein."

Kräftige antiseptische Wirkungen besitzt das Guanidin nicht. Nährgelatine, welche mit $^1/_2$, 1 und 2% Guanidinchlorhydrat versetzt und mit fauler Gelatine inficirt wurde, ging rasch in Zersetzung über. Bei Gegenwart von 5% Chlorhydrat entwickelten sich nur mehr Schimmelpilze und eine 10% Guanidinsalz enthaltende Gelatine blieb viele Tage hindurch klar.

Somit ist das Guanidin für niedrige Organismen kein so heftiges Gift, wie höheren Thieren gegenüber.[1]

Vergl. z. B. Gergens und Baumann, Pflügers's Archiv, **12**, 205 (Jahresbericht für Thierchemie, **6**, 71) oder Putzeys und Swaen, daselbst 597.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: 100_2b

Autor(en)/Author(s): Emich Friedrich

Artikel/Article: Notizen über das Guanidin. 28-33