

**684. Emil Fromm: Über das Benzaldehyd-sulfoxylat.
(Berichtigung.)**

(Eingegangen am 4. Dezember 1908)

Vor kurzem habe ich gemeinsam mit O. Gaupp über Studien mit Sulfoxylaten berichtet. Am Schluß der Arbeit (diese Berichte 41, 3425 [1908]) war auch von Versuchen mit dem von Bazlen beschriebenen Benzaldehyd-sulfoxylat, $C_7H_7SO_2Na$, die Rede. Bei der Einwirkung von Benzylchlorid und Natronlauge auf dies Sulfoxylat erhielten wir neben etwas Benzyldisulfid ein Salz von der Zusammensetzung $C_7H_7SO_2Na$, also derselben Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial, und sind dem Irrtum verfallen, daß wir unverändertes Ausgangsmaterial in Händen hätten. In der Tat ist aber das Reaktionsprodukt nicht Benzaldehyd-sulfoxylat, sondern benzylsulfonsaures Natrium. Hr. Erfurt hat auf meine Veranlassung festgestellt, daß dieser Stoff mit Phosphorpentachlorid Benzylsulfochlorid und über dieses mit Anilin Benzylsulfon-anilid liefert. Demnach ist also das Sulfoxylat des Benzaldehyds keineswegs ein sehr beständiger Körper, wie wir in der erwähnten Arbeit angenommen haben, es dürfte vielmehr das unbeständigste von allen untersuchten Sulfoxylaten sein. Nähere Angaben über diesen Körper und seine Umsetzungen hoffen wir in einiger Zeit machen zu können.

Freiburg i. B., Dezember 1908.

**685. Henrik Ramsay: Neue Darstellung der Glykocyamine
oder Guanidosäuren.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1908.)

Für das Glykocyamin sind zwei Synthesen bekannt. Die ältere, von Strecker aufgefundene, beruht auf der Addition von Cyanamid und Glykokoll¹⁾. Sie ist bekanntlich für die Synthese des Kreatins²⁾ und mehrerer anderer Homologen des Glykocyamins³⁾ benutzt worden. Die zweite Methode, welche von Nencki und Sieber herrührt⁴⁾, besteht im Erhitzen von Glykokoll und Guanidincar-

¹⁾ Strecker, Compt. rend. 52, 1212 [1861].

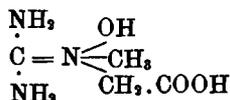
²⁾ Volhard, Ztschr. für Chem. 1869, 318.

³⁾ Baumann, Ann. d. Chem. 167, 83 [1873]; Duvillier, Compt. rend. 91, 171 [1880]; 104, 1290 [1887].

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 17, 478 [1878].

bonat auf eine Temperatur bis etwa 140°. Sie ist später von Korn-dörfer¹⁾ dahin abgeändert worden, daß die Operation bei 100° ausgeführt wird. Eine Übertragung des Verfahrens auf die Homologen des Glykocyamins ist bisher nicht bekannt geworden, und nach meinen Beobachtungen scheint sie in der Tat bei Alanin keine guten Resultate zu geben. Auch das Verfahren von Strecker wird bei den höheren Aminosäuren unbequem, weil es Wochen, ja Monate in Anspruch nimmt. Ich habe deshalb auf Veranlassung von Professor Emil Fischer versucht, die Glykocyamine analog den Aminosäuren aus den Halogenfettsäuren durch Einwirkung von überschüssigem Guanidin zu gewinnen, und es ist mir so in der Tat gelungen, eine recht bequeme Darstellung für diese Körper auszuarbeiten.

Bei einem Versuch, das Kreatin zu synthetisieren, hat Huppert²⁾ eine ähnliche Methode benutzt, indem er eine wäßrige Lösung von chloressigsäurem Methylguanidin 12 Stunden auf 120° erhitzte, dann mit Bleihydrat kochte und das Blei durch Fällen mit Schwefelwasserstoff entfernte. Doch erhielt er hierbei weder Kreatin noch eine isomere Verbindung, sondern einen Körper von der Formel $C_4H_{11}O_2N_3$, der mithin 1 Mol. Wasser mehr enthält als Kreatin. Die von Huppert dafür in Aussicht genommene Strukturformel



ist mir wenig wahrscheinlich, da man von einem solchen Körper erwarten sollte, daß er leicht in Kreatin oder Kreatinin übergeht.

Bei der Darstellung der Glykocyamine nach dem von mir ausgearbeiteten Verfahren wird die Halogenfettsäure mit einem erheblichen Überschuß (5—10 Mol.) Guanidin, das nur wenig Wasser enthalten soll, erwärmt. Bei der Chloressigsäure genügt schon Brutttemperatur, wenn man die Reaktion 12—15 Stunden dauern läßt, bei den Homologen bis zur Bromisocaponsäure habe ich einige Stunden auf 60° erwärmt, und bei der hochmolekularen, langsam wirkenden Brompalmitinsäure und der Phenylbromessigsäure war 8-stündiges Erhitzen auf 100° resp. 10-stündiges Erhitzen auf 80° notwendig.

Zur Bereitung des Guanidins wurden 10 g reines Carbonat $[(\text{CH}_3\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3]$ in verdünnter Schwefelsäure gelöst, nach der Verdünnung mit Wasser die Schwefelsäure mit Bariumhydrat quantitativ ausgefällt und das Filtrat unter 12—15 mm Druck bis auf ungefähr 10 ccm eingeeengt. Diese Lösung enthält nach der Berechnung 6.56 g freies Guanidin.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1905, I, 156.

²⁾ Diese Berichte 4, 879 [1871].

Die α -Halogenfettsäuren bis zur Bromisocaprinsäure mischen sich mit dieser konzentrierten Guanidinlösung leicht und vollkommen, wenn man das Verhältnis von Säure zur Base wie 1 : 5 Mol. wählt. Dasselbe trifft für die Phenylbromessigsäure zu, wenn man das Verhältnis wie 1 : 10 Mol. nimmt. Dagegen ist bei der Brompalmitinsäure noch der Zusatz von Alkohol nötig, um Lösung herbeizuführen.

Ich habe mich bisher auf die Untersuchung der α -halogensubstituierten Säuren beschränkt, beabsichtige aber auch die Untersuchung auf die Isomeren und die dihalogensubstituierten Säuren auszudehnen.

Da bei der Anwendung des von Strecker gewählten Namens »Glykocyamin« für das Guanidinderivat der Essigsäure die Benennung der Homologen nicht allein unbequem, sondern auch willkürlich wird, wie die stark abweichenden Bezeichnungen verschiedener Autoren zeigen, so erscheint es zweckmäßiger, die Nomenklatur dieser Stoffe derjenigen der Aminosäuren nachzubilden. Nach dem Vorgang von Mulder¹⁾, der für das aus Cyanamid und β -Alanin gewonnene Guanidinderivat der Propionsäure den Namen β -Guanido-propionsäure wählte, werde ich deshalb diese Körper allgemein als Guanidosäuren bezeichnen.

Guanido-essigsäure (Glykocyamin)²⁾, $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{N}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

Unter Abkühlung wurden zu der obigen konzentrierten Guanidinlösung (aus 10 g Carbonat) 2.7 g Monochloressigsäure in mehreren Portionen gegeben und das Gemisch im Wasserbade auf 60° erwärmt, wobei sich alsbald kleine, weiße Krystalle ausschieden. Nach 2 Stunden war die Reaktion vollendet. Sie läßt sich auch bei 37° ausführen, nimmt aber dann 12—15 Stunden in Anspruch. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und aus etwa der 60-fachen Menge heißen Wassers umkrystallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 60% der Theorie. Zur Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1672 g Sbst.: 0.1875 g CO_2 , 0.0906 g H_2O . — 0.1213 g Sbst.: 37.7 ccm N (18°, 758 mm).

$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$ (117.09). Ber. C 30.75, H 6.03, N 35.90.

Gef. » 30.58, » 6.08, » 36.08.

Zum Vergleich mit den früheren Angaben über das Glykocyamin habe ich die Löslichkeit in kaltem Wasser bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die gepulverte Substanz mit einer zur Lösung ungenügenden Menge reinen Wassers (aus der Platinretorte destilliert) im Silberrohr 7 resp. 8 Stunden bei 14.5°

¹⁾ Diese Berichte 8, 1267 [1877].

²⁾ Strecker, Compt. rend. 52, 1212 [1861]; Nencki und Sieber, Journ. für prakt. Chem. [2] 17, 178 [1878].

geschüttelt. Das Verhältnis wurde im ersten Fall wie 1:218.0, im zweiten wie 1:217.6 gefunden. Nencki und Sieber fanden bei derselben Temperatur 1:227.

Das aus meinem Präparat dargestellte Hydrochlorid besaß die Zusammensetzung und Eigenschaften wie das entsprechende Salz von Korndörfer¹⁾.

Für das Pikrat fand ich den Schmp. 201° (korr.), während Wheeler und Merriam²⁾ 202° und Jaffé³⁾ 199° angeben.

Bezüglich des Zersetzungspunktes der Guanidoessigsäure fallen meine Beobachtungen mit denen von Wheeler und Merriam und Nicola⁴⁾ zusammen.

α -Guanido-propionsäure (Alanocycin, Isokreatin, Alakreatin⁵⁾), $\text{CH}_3\text{.CH}(\text{CH}_2\text{N}_3)\text{.CO}_2\text{H}$.

Setzt man zu obiger Guanidinlösung (aus 10 g Carbonat) unter Kühlung tropfenweise 3.4 g α -Brompropionsäure, so fällt das Guanidinsalz zuerst aus, beim Erwärmen auf 60° löst es sich allmählich, und nach 1½—2 Stunden ist die Reaktion vollendet. Um das noch vorhandene Wasser zu entfernen, engt man die schwach gelb gefärbte Lösung bei einem Druck von etwa 14 mm bis zum Sirup ein. Die zähe Flüssigkeit wird nun mit 100 ccm absolutem Alkohol vermischt und 100 ccm Aceton zugesetzt. Die Flüssigkeit trübt sich hierbei, und nach einigen Stunden ist eine reichliche Krystallisation entstanden. Die Krystalle werden abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heißem Wasser mehrmals umkrystallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 62% der Theorie. Zur Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.2003 g Sbst.: 0.2702 g CO_2 , 0.1255 g H_2O . — 0.1008 g Sbst.: 28.2 ccm N (20°, 757 mm).

$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$ (131.10). Ber. C 36.61, H 6.92, N 32.06.

Gef. » 36.79, » 7.03, » 32.14.

Zum Vergleich mit den Angaben von Baumann habe ich die Löslichkeit in kaltem Wasser bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die gepulverte Substanz mit einer zur Lösung ungenügenden Menge reinen Wassers (aus der Platinretorte destilliert) 7½ resp. 8 Stunden im Silberrohr bei 15° geschüttelt. Das Verhältnis fand ich in beiden Fällen wie 1:11.8; Baumann gibt für dieselbe Temperatur 1:12 an.

Die α -Guanidopropionsäure löst sich in weniger als 2 Teilen heißem Wasser und krystallisiert daraus in farblosen Prismen. In Alkohol

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1905, I, 156. ²⁾ Chem. Zentralbl. 1903, I, 1310.

³⁾ Chem. Zentralbl. 1906, II, 1075. ⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1902, II, 296.

⁵⁾ Baumann, Ann. d. Chem. 167, 83 [1873]; H. Salkowski, diese Berichte 6. 535 [1873].

ist sie sehr schwer löslich, in Äther und Aceton so gut wie unlöslich. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird sie leicht aufgenommen. Als Schmelzpunkt gibt Baumann 180° an. Für das Rohprodukt habe ich ihn ungefähr ebenso hoch gefunden, aber bei dem Umkrystallisieren ging er erheblich in die Höhe. Ich fand den Schmelzpunkt für das reinste Präparat beim raschen Erhitzen gegen 226° (korr.); er ist aber nicht ganz konstant, weil gleichzeitig Zersetzung und starkes Aufschäumen stattfindet.

Das salpetersaure Salz krystallisiert in kleinen, rhombenähnlichen Krystallen und zersetzt sich gegen 150° (korr.).

Das schwefelsaure Salz krystallisiert in schiefen Prismen und zersetzt sich gegen 155—160° (korr.).

α -Guanido-*n*-buttersäure (Oxybutyrocyamin)¹⁾,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_4 \text{N}_3) \cdot \text{CO}_2 \text{H}$.

Zu der obigen Guanidinlösung (aus 10 g Carbonat) wurden unter Kühlung 3.7 g α -Brombuttersäure gegeben, wobei zuweilen das Salz krystallisierte. Das Gemisch wurde dann im Wasserbade auf 60° erwärmt, wobei bald Krystalle ausfielen. Nach 1½—2 Stunden war die Reaktion vollendet; die Krystalle wurden nach dem Erkalten abgeseugt, mit Alkohol gewaschen und aus etwa 50 Teilen heißen Wassers umkrystallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 68% der Theorie. Zur Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1963 g Sbst.: 0.2967 g CO₂, 0.1353 g H₂O. — 0.1001 g Sbst.: 24.9 ccm N (18°, 762 mm).

C₅H₁₁O₂N₃ (145.12). Ber. C 41.34, H 7.64, N 28.96.

Gef. > 41.22, > 7.73, > 29.06.

Die α -Guanido-*n*-buttersäure krystallisiert aus heißem Wasser in feinen Nadeln oder rechteckigen Prismen. In Alkohol und Äther ist sie fast unlöslich, in verdünnten Säuren und Alkalien löst sie sich leicht. Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr bräunt sie sich gegen 240°(korr.) und schmilzt unter starkem Schäumen gegen 243—245°(korr.).

Das salpetersaure Salz krystallisiert in rechteckigen Prismen, die sich gegen 162° (korr.) unter starkem Schäumen zersetzen.

Das schwefelsaure Salz krystallisiert in kleinen, sechseckigen Krystallen, die sich gegen 165—168° (korr.) zersetzen.

α -Guanido-isovaleriansäure (Oxyvalerocyamin)¹⁾,
 $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_4 \text{N}_3) \cdot \text{CO}_2 \text{H}$.

Unter Kühlung wurden zu der obigen, konzentrierten Guanidinlösung (aus 10 g Carbonat) 4.0 g α -Bromisovaleriansäure gegeben.

¹⁾ Duvillier, Compt. rend. 91, 171 [1880].

Es entstand zuerst ein dicker Krystallbrei vom Guanidinsalz, welcher sich beim Erwärmen auf 60° im Wasserbade bald löste. Nach ca. 1/2 Stunde fing eine Krystallausscheidung an, und nach 1 1/2—2 Stunden war die Reaktion vollendet; die Krystalle wurden nach dem Erkalten abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus etwa der 60-fachen Menge heißen Wassers umkrystallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 62% der Theorie. Zur Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1244 g Sbst.: 0.2072 g CO₂, 0.0915 g H₂O. — 0.1216 g Sbst.: 27.8 ccm N (21°, 760 mm).

C₆H₁₈O₂N₃ (159.13). Ber. C 45.24, H 8.23, N 26.41.

Gef. » 45.43, » 8.25, » 26.27.

Die α -Guanido-isovaleriansäure krystallisiert aus heißem Wasser in rechteckigen Prismen. In Alkohol und Äther sind sie fast unlöslich. Mit verdünnten Säuren und Alkalien läßt sie sich leicht aufnehmen. Im Capillarrohr rasch erhitzt, bräunt sie sich gegen 240° (korr.), sintert und schmilzt unter lebhaftem Schäumen gegen 242° (korr.).

Das salpetersaure Salz krystallisiert in schiefen Prismen, es zersetzt sich gegen 172—176° (korr.).

Das schwefelsaure Salz krystallisiert in sechseckigen Krystallen, welche sich gegen 178—180° (korr.) zersetzen.

α -Guanido-isocaproensäure (α -Aminocaprocyamin)¹⁾,
(CH₂)₂.CH.CH₂.CH(CH₂N₃).CO₂H.

Die obige Guanidinlösung (aus 10 g Carbonat) und 4.3 g α -Bromisocaproensäure wurden unter Kühlung vermischt. Zuerst entstand ein dicker Krystallbrei von Guanidinsalz, welcher sich beim Erwärmen auf 60° im Wasserbade allmählich löste. Nach ca. 1 Stunde fing eine Krystallisation an, nach 2—2 1/2 Stunden war die Reaktion vollendet. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden nach dem Erkalten abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus etwa 45 Teilen heißen Wassers umkrystallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 50% der Theorie. Zur Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1529 g Sbst.: 0.2709 g CO₂, 0.1190 g H₂O. — 0.1422 g Sbst.: 30.2 ccm N (23°, 758 mm).

C₇H₁₅O₂N₃ (173.15). Ber. C 48.51, H 8.73, N 24.27.

Gef. » 48.32, » 8.73, » 24.05.

Die α -Guanido-isocaproensäure krystallisiert aus heißem Wasser in langen, an den Spitzen abgerundeten Nadeln. In Alkohol und Äther

¹⁾ Duvillier, Compt. rend. **91**, 171 [1880].

²⁾ Duvillier, Compt. rend. **104**, 1290 [1887].

ist sie fast unlöslich. In verdünnten Säuren und Alkalien leicht löslich. Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr sintert sie gegen 240° (korr.) und schmilzt unter starkem Schäumen gegen $242\text{--}243^{\circ}$ (korr.).

Das salpetersaure Salz krystallisiert in feinen Nadeln, welche sich gegen $177\text{--}180^{\circ}$ (korr.) zersetzen.

Das schwefelsaure Salz krystallisiert in kleinen, schiefen Prismen, es zersetzt sich gegen $182\text{--}185^{\circ}$ (korr.).

α -Guanido-palmitinsäure, $C_{14}H_{29}.CH(CH_2N_3).CO_2H$.

Die erforderliche α -Brompalmitinsäure wurde nach der Vorschrift von Hell und Jordanow¹⁾ dargestellt.

Die Guanidinlösung (aus 10 g Carbonat) wurde mit 3.2 g α -Brompalmitinsäure vermischt und 20 ccm Alkohol dem Gemisch zugesetzt, um vollständige Lösung herbeizuführen. Die Lösung wurde 8 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus etwa der 80-fachen Menge heißen Methylalkohols umkrystallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 45% der Theorie. Längeres Erhitzen verbesserte die Ausbeute nicht. Zur Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorpenoxyd getrocknet.

0.1412 g Sbst.: 0.3378 g CO_2 , 0.1400 g H_2O . — 0.1162 g Sbst.: 13.5 ccm N (16° , 763 mm).

$C_{17}H_{35}O_2N_3$ (313.31). Ber. C 65.11, H 11.26, N 13.42.

Gef. » 65.25, » 11.13, » 13.68.

Die α -Guanidopalmitinsäure krystallisiert aus heißem Methylalkohol in kleinen, achteckigen Krystallen. Sie ist in Alkohol sehr schwer löslich, in Wasser, Äther und Aceton fast unlöslich. Im Capillarrohr rasch erhitzt, sintert sie gegen 170° (korr.) und schmilzt unter Schäumen gegen 173° (korr.). Die Guanidopalmitinsäure löst sich in Alkalien und konzentrierten Säuren.

Die Salze mit den Mineralsäuren zeigen anormale Zusammensetzung, denn sie enthalten auf 1 Mol. Säure 2 Mol. des Guanidokörpers.

Das Nitrat krystallisiert in feinen, seideglänzenden Nadeln. Es schmilzt unter Zersetzung gegen $155\text{--}156^{\circ}$ (korr.). Zur Analyse wurde aus etwa 50 Teilen Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator über Phosphorpenoxyd getrocknet.

0.1460 g Sbst.: 0.3158 g CO_2 , 0.1374 g H_2O . — 0.1126 g Sbst.: 14.2 ccm N (15° , 740 mm).

$(C_{17}H_{35}O_2N_3)_2.HNO_3$ (689.64). Ber. C 59.16, H 10.38, N 14.22.

Gef. » 58.99, » 10.56, » 14.46.

¹⁾ Diese Berichte 24, 938 [1891].

Das salzsaure Salz krystallisiert in kleinen achteckigen Krystallen, die sich gegen 132—134° (korr.) zersetzen. Zur Analyse wurde aus etwa der 50-fachen Menge Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator über Phosphorperoxyd getrocknet.

0.1502 g Sbst.: 0.3392 g CO₂, 0.1430 g H₂O. — 0.1232 g Sbst.: 14.0 ccm N (17°, 740 mm). — 0.2010 g Sbst.: 0.0430 g AgCl (nach Carius).

(C₁₇H₃₅O₃N₃)₂.HCl. (663.08). Ber. C 61.53, H 10.79, N 12.68, Cl 5.34.
Gef. » 61.60, » 10.68, » 12.94, » 5.28.

Phenyl-guanido-essigsäure, C₆H₅.CH(CH₂N₃).CO₂H.

Die erforderliche Phenylbromessigsäure wurde nach den Angaben von Walden¹⁾ aus Mandelsäure und Phosphorpentabromid dargestellt.

Zu der konzentrierten Guanidinlösung (aus 10 g Carbonat) wurden unter Kühlung 2.4 g Phenylbromessigsäure gegeben, und das Gemisch wurde im Wasserbade auf 80° erwärmt. Nach ca. 30 Minuten fing eine Ausscheidung einer weißen Substanz an; nach ca. 10 Stunden war die Reaktion vollendet. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene, schwach gelb gefärbte Produkt abgesaugt und mit Wasser und Alkohol gewaschen. Da die Substanz sich als fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln erwies, wurde sie zur Reinigung in heißer Salzsäure gelöst und aus der salzsauren Lösung mit heißem Ammoniak gefällt; hierbei schied sie sich in weißen, rundlichen, amorphen Körnern aus. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 40% der Theorie. Zur Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorperoxyd getrocknet.

0.1676 g Sbst.: 0.3425 g CO₂, 0.0850 g H₂O. — 0.1110 g Sbst.: 21.1 ccm N (17.5°, 752 mm).

C₉H₁₁O₂N₃ (193.12). Ber. C 55.92, H 5.74, N 21.76.
Gef. » 55.73, » 5.69, » 22.01.

Die Verbindung scheint mit dem von Berger²⁾ beschriebenen, aus Phenylcyanamid und Glykokoll gewonnenen Glykolylmonophenylguanidin identisch zu sein. Bezüglich des Zersetzungspunktes 260° (korr.) fallen meine Beobachtungen mit denen von Berger zusammen. Die Phenylguanidoessigsäure löst sich leicht in Alkalien und konzentrierten Säuren. Die Salze mit den Mineralsäuren haben eine ähnliche anormale Zusammensetzung, wie diejenigen der Guanidopalmitinsäure.

Das Nitrat krystallisiert in kleinen, rechtwinkligen Prismen, es bräunt sich gegen 215° und zersetzt sich gegen 220—226° (korr.). Zur Analyse wurde aus etwa der 60-fachen Menge heißen Wassers umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator über Phosphorperoxyd getrocknet.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1296 [1895]. ²⁾ Diese Berichte 13, 992 [1880].

0.1537 g Sbst.: 0.2698 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1046 g Sbst.: 19.6 ccm N (18°, 763 mm).

(C₉H₁₁O₂N₃)₂.HNO₃ (449.26). Ber. C 48.08, H 5.16, N 21.83.
Gef. » 47.88, » 5.20, » 21.91.

Das salzsaure Salz krystallisiert in kleinen, viereckigen Körnern. Es bräunt sich gegen 250° und schmilzt unter Zersetzung gegen 255—258° (korr.). Zur Analyse wurde aus etwa der 45-fachen Menge heißen Wassers umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator über Phosphorperoxyd getrocknet.

0.1375 g Sbst.: 0.2571 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.1270 g Sbst.: 21.7 ccm N (16°, 757 mm). — 0.2016 g Sbst.: 0.0675 g AgCl (nach Carius).

(C₉H₁₁O₂N₃)₂.HCl (422.70). Ber. C 51.10, H 5.48, N 19.89, Cl 8.38.
Gef. » 51.00, » 5.32, » 20.00, » 8.29.

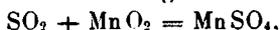
686. Hermann Leuchs und Wilhelm Schneider: Über ein neues Verfahren der Darstellung von Sulfosäuren. II. Mitteilung über Strychnos-Alkaloide.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 7. Dezember 1908; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. H. Leuchs.)

Gewisse Beobachtungen, die wir bei der Oxydation des Strychnins nach der Permanganat-Aceton-Methode¹⁾ gemacht hatten, veranlaßten uns, das Verhalten dieses Alkaloids gegen schweflige Säure und Braunstein zu untersuchen. Die schweflige Säure bildet wie andere Säuren mit Strychnin ein schön krystallisiertes, ziemlich schwer lösliches Salz, aus dem auch nach längerem Kochen unter Durchleiten von Schwefeldioxyd die Base unverändert wieder abgeschieden werden kann, und das sich ebenso wenig durch Erwärmen mit Bisulfidlösung verändert. Ganz anders verhält sich aber das Salz, wenn man die Behandlung mit Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Braunstein in der Kälte oder wegen der größeren Löslichkeit des Salzes besser in der Wärme vornimmt. Sobald der größte Teil des Mangandioxyds verschwunden ist, scheiden sich schon aus der heißen Flüssigkeit farblose Nadeln ab, die von den Krystallen des Strychninsulfits verschieden sind. Die Substanz hat den Charakter einer Säure, und durch die Analyse haben wir festgestellt, daß sie eine Strychnin-monosulfosäure ist.

Man weiß, daß Schwefeldioxyd und Braunstein in Wasser nicht einfach nach der folgenden Gleichung mit einander reagieren:



¹⁾ H. Leuchs, diese Berichte 41, 1711 [1908].