

gen sind der Veröffentlichung von E. Krause und M. Schmitz¹⁾ entnommen.

g Sbst.	gelöst in g Benzol	ergeben Gefrier- punkts-Erniedrig. von	Gefundenes Mol. Gew.
0.0325	21.01	0.015	526
0.0460	25.94	0.016	565
0.0465	20.36	0.020	582
0.0510	21.85	0.020	595
0.0645	25.94	0.018	705
0.0725	21.67	0.025	683
0.0975	25.75	0.020	966
0.2180	26.27	0.045	941
0.1030	18.5	0.026	1092
0.1258	17.6	0.036	1013
0.3930	17.6	0.110	1035

Zur Vervollständigung des von E. Krause und M. Schmitz angegebenen Versuchsmaterials stellten wir noch das Tri-*p*-xylyl-bleichlorid aus dem Tri-*p*-xylyl-blei her, indem wir zunächst das Bromid nach der gegebenen Vorschrift (l. c.) bereiteten, aus diesem mit Kalilauge das Hydroxyd gewannen und letzteres mit verd. Salzsäure in das Chlorid überführten.

Tri-*p*-xylyl-bleichlorid krystallisiert aus Alkohol in großen, farblosen, prachtvoll silberglänzenden, rechteckigen Tafeln, die bei 167.5° (unkorr.) zu klarer Flüssigkeit schmelzen, die sich bei etwa 195° unter Trübung zersetzt.

0.1351 g Sbst.: 0.0360 AgCl.

$C_{24}H_{27}PbCl$ (558.00). Ber. Cl 6.4. Gef. Cl 6.6.

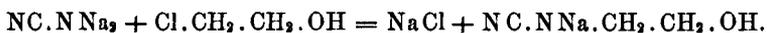
114. Emil Fromm: Synthesen mit Cyanamid, gemeinsam mit Ernst Honold: Cyanamido-äthylalkohol und Guanido-äthylalkohol.

(Eingegangen am 16. Januar 1922.)

Die Ausgangsmaterialien der vorliegenden Arbeit Dinatriumcyanamid, Kalkstickstoff und Äthylen-chlorhydrin verdanken wir der Güte der Deutschen Gold- und Silberscheidanstalt Frankfurt a. M., der Lonzawerke Waldshut und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen, welchen wir auch an dieser Stelle bestens danken.

¹⁾ B. 52, 2165 [1919].

Überschüssige Cyanamidsalze verwandeln Äthylen-chlorhydrin unter freiwilliger Erwärmung in Cyanamido-äthylalkohol:

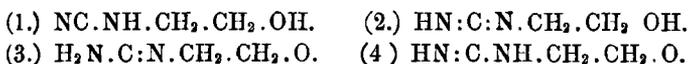


Aus seiner wasserlöslichen Natrium-Verbindung wird der Cyanamido-äthylalkohol durch Ansäuern mit verd. Salzsäure in Freiheit gesetzt und aus der eingedampften Lösung mit Alkohol ausgezogen. Leitet man in die siedende alkoholische Lösung des Cyanamido-äthylalkohols Ammoniakgas ein, so bildet sich Guanido-äthylalkohol (β -Oxyäthyl-guanidin):

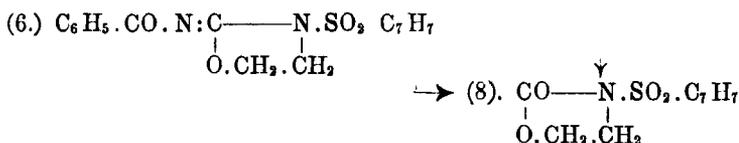
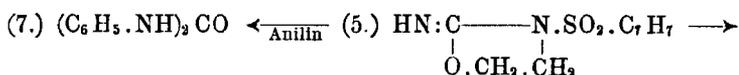


Beide Stoffe sind sehr leicht in Wasser lösliche, ölige Flüssigkeiten, konnten bisher nicht krystallisiert erhalten werden und zersetzen sich bei der Destillation auch im Vakuum. Sie wurden daher in Gestalt ihrer Benzoate und *p*-Toluolsulfonate charakterisiert.

Der Cyanamido-äthylalkohol kann in den beiden offenen tautomeren Formen (1.) und (2.) oder in den beiden tautomeren Ringformen (3.) und (4.) reagieren. Die im Folgenden beschriebenen Acidyl-Derivate leiten sich in der Tat von den verschiedenen Formen ab.

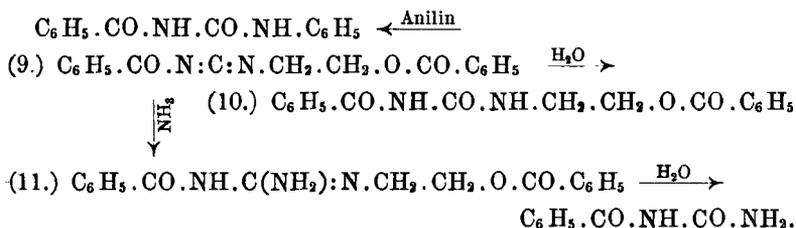


Mit *p*-Toluolsulfochlorid und Alkali entsteht ein Monotoluolsulfonat, dem ohne Zweifel die Formel (5.) zukommt, die sich von (4.) ableitet. Beweis für Formel (5.) sind die folgenden Reaktionen:

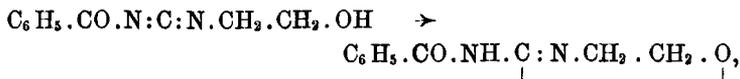


Mit verd. Schwefelsäure verliert das Toluolsulfonat (5.) schon in der Kälte Ammoniak und geht in das Lacton (8.) über. Mit Anilin bildet es auch in Abwesenheit von Wasser *N,N'*-Diphenyl-harnstoff (7.), und mit Benzoylchlorid liefert es das Toluolsulfonat-Benzoat (6.), welches gleichfalls gegen kalte verd. Schwefelsäure unbeständig ist, Benzoesäure und Ammoniak verliert und dasselbe Lacton (8.) wie das Toluolsulfonat liefert.

Das Dibenzolat, welches aus Cyanamido-äthylalkohol mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht, leitet sich zweifellos von (2.) ab und entspricht daher der Formel (9.):



Im Gegensatz zum Toluolsulfonat (5.) und zum Toluolsulfonat-Benzoat (6.) ist das Dibenzolat (9.) gegen verd. kalte Schwefelsäure durchaus beständig. In konz. Schwefelsäure löst es sich auf und wird daraus mit Wasser als Wasser-Additionsprodukt, nämlich als Dibenzoyl- $[\beta$ -oxyäthyl-harnstoff] (10.) wieder gefällt. Die Muttersubstanz dieses Stoffes, den β -Oxyäthyl-harnstoff, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, hat Franchimont¹⁾ bereits aus cyansaurem Kalium, Glykol-chlorhydrin und Ammoniak gewonnen. Durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann erhielt er daraus ein alkalilösliches Monobenzoat $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Das Dibenzolat (10.) konnte er auf diesem Wege nicht erhalten, da es alkalilöslich ist. Anilin verwandelt den Dibenzoyl-[cyanamido-äthylalkohol] (9.) in *N*-Phenyl-*N'*-benzoyl-harnstoff und Benzanilid. Da diese Umsetzung auch im wasserfreien Medium vor sich geht, muß die Reaktion des Anilins mit der Verseifung des Dibenzolats zum (nicht isolierten) Monobenzoat beginnen, und das Monobenzoat muß in der Reaktionsflüssigkeit selbst sich zu einer Ringverbindung kondensieren:

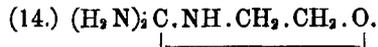


welch letztere durch Anilin zum Phenyl-benzoyl-harnstoff aufgespalten wird. Erhitzt man endlich den Dibenzoyl-[cyanamido-äthylalkohol] mit Ammoniak in alkoholischer Lösung, so lagert sich NH_3 an, und man erhält den Dibenzoyl-[guanido-äthylalkohol] (11.), welcher in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure leicht unter Abspaltung von Benzoyl-harnstoff zerfällt. Es ist bemerkenswert, daß sich der Dibenzoyl-[guanido-äthylalkohol] (11.) nach Schotten-Baumann nicht weiter benzoylieren läßt

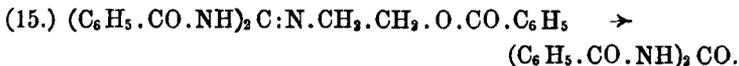
¹⁾ R. 13, 488.

Da sich das Toluolsulfonat von einem Stoffe der Formel (4.), das Dibenzoat von einem solchen der Formel (2.) ableitet, so könnten beide Stoffe (4.) und (2.) nebeneinander im Rohprodukte vorhanden sein. Das ist aber nicht der Fall; denn das Produkt der erschöpfenden Benzoylierung ergibt beim nachträglichen Schütteln mit Toluolsulfochlorid keine weitere Substanz und ebensowenig auch das Produkt der erschöpfenden Toluolsulfonierung beim nachträglichen Schütteln mit Benzoylchlorid. Es ist daher dieselbe Substanz, welche einmal nach Formel (2.), das andere Mal nach Formel (4.) reagiert.

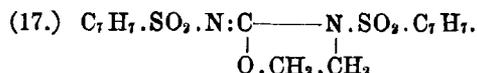
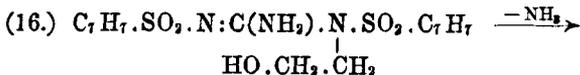
Der Guanido-äthylalkohol, der durch Einleiten von Ammoniak in die siedende alkoholische Lösung von Cyanamido-äthylalkohol entsteht, kann den Formeln (12.), (13.) und (14.) entsprechen, von denen (12.) und (13.) Tautomere sind.



Mit Benzoylchlorid erhält man daraus ein Tribenzoat, welches sich von (12.) ableitet und der Formel (15.) entspricht, weil es bei der Verseifung mit verd. Salzsäure in alkoholischer Lösung glatt *N,N'*-Dibenzoyl-harnstoff liefert:



Bei der Behandlung mit Toluolsulfochlorid und Natronlauge nimmt der Guanido-äthylalkohol ähnlich wie der Cyanamido-äthylalkohol eine Acylylgruppe weniger auf als beim Benzoylieren und liefert ein Ditoluolsulfonat, das sich von (13.) ableitet und demnach der Formel (16.) entspricht:



Das Ditoluolsulfonat des Guanido-äthylalkohols (16) ist ebenso wie das Monotoluolsulfonat (5) des Cyanamido-äthylalkohols unbeständig gegen kalte verd. Schwefelsäure und verliert bei dieser Reaktion ebenso wie das letztere NH_3 , jedoch ohne wie dieses dafür Wasser aufzunehmen. Bei dieser Verseifung entsteht demnach das neue Disulfonat (17.).

Beschreibung der Versuche.

Cyanamido-äthylalkohol.

20 g fein gepulvertes Cyanamid-natrium werden in 30 g Wasser gelöst. Die starke Wärmeentwicklung, die hierbei sofort einsetzt, erfordert gute Kühlung, am besten durch Zugabe von festen Eisstückchen. Nach vollständigem Erkalten der Lösung läßt man tropfenweise 20 g Glykol-chlorhydrin zufließen. Die Temperatur muß ständig niedrig gehalten werden, sonst würde sich der größte Teil des Chlorhydrins unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zersetzen.

Die Reaktion läßt sich am besten regulieren, wenn man die Einwirkung in geringerer Konzentration vor sich gehen läßt. Wählt man das Verhältnis Cyanamid-natrium zu Wasser nicht wie oben 20:30, sondern 20:100, so verläuft die Reaktion langsamer; dafür ist aber die Gefahr der Überhitzung wesentlich verringert.

Um den Cyanamido-äthylalkohol aus seiner Natriumverbindung in Freiheit zu setzen, wird das Reaktionsgemisch mit Salzsäure so lange versetzt, bis es schwach saure Reaktion zeigt, was sich schon daran erkennen läßt, daß etwas Kohlensäure und Cyangas entweicht. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade hinterbleibt neben Kochsalz und einigen Verunreinigungen eine ölige Substanz, die durch wiederholtes Aufnehmen mit Alkohol und Eindampfen zwar von Natriumchlorid befreit, jedoch nie frei von Chlorwasserstoffsäure erhalten werden kann. Rein konnte der freie Cyanamido-äthylalkohol bisher nicht gewonnen werden.

Läßt man Natrium-cyanamid auf überschüssiges Glykol-chlorhydrin einwirken, so reagieren 2 Mol. Chlorhydrin mit 1 Mol. Natrium-cyanamid, wobei wahrscheinlich $N:C.N(CH_2.CH_2.OH)_2$ entsteht, das sich aber durch Behandeln mit Salzsäure in Cyanamido-äthylalkohol umwandeln läßt.

Oxydationsmittel wie Permanganat und Hydroperoxyd zerstören das Molekül, ohne daß ein Zwischenprodukt zu fassen ist. Kurze Zeit mit Anilin erwärmt, liefert der Cyanamido-äthylalkohol Diphenyl-harnstoff, welcher durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert worden ist.

Der Cyanamido-äthylalkohol löst sich in jedem Verhältnis in Wasser und Alkohol. Durch Äther läßt er sich aus der alkoholischen Lösung als Öl fällen, kann aber auf diese Weise nicht rein erhalten werden.

Cyanamido-äthylalkohol kann auch aus Kalkstickstoff erhalten werden: 100 g Kalkstickstoff werden in 250 g Wasser gelöst und mit 20 g Chlorhydrin versetzt. In der Kälte tritt hier keine Reaktion ein. Erst wenn das Gemisch auf dem Wasserbade die Reaktions-temperatur erreicht hat, beginnt die Umsetzung, die hier wiederum

exothermisch verläuft. Da nur in sehr geringer Konzentration gearbeitet wird, ist der Prozeß erst in 2 Stdn. beendet. Hierauf filtriert man von den ungelösten Bestandteilen ab und fällt das gelöste Calciumchlorid mit Natronlauge. Das Filtrat hiervon wird wieder schwach mit Salzsäure angesäuert und eingedampft. Als Rückstand hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit, die die gleichen Reaktionen gibt wie der oben besprochene Cyanamido äthylalkohol.

3-*p*-Toluolsulfonyl-[1.3-oxazolidon-2]-imid (Toluolsulfonat des Cyanamido-äthylalkohols) (5.).

Zur Darstellung dieses Stoffes wird das alkalische Reaktionsprodukt, wie es aus Cyanamid-natrium und Glykol-chlorhydrin entsteht, mit fein zerriebenem *p*-Toluolsulfochlorid 10–12 Stdn. geschüttelt. Sollte sich nach 12 Stdn. nicht alles Chlorid umgesetzt haben, so kann es mit Wasserdämpfen entfernt werden.

Körnig-krystallinische Substanz aus Alkohol, weiße dicke Nadeln aus viel Wasser, Schmp. 128°.

0.1052 g Sbst.: 0.1916 g CO₂, 0.0488 g H₂O. — 0.0968 g Sbst.: 0.0662 g BaSO₄ — 0.1120 g Sbst.: 11.8 ccm N (24°, 747 mm).

C₁₀H₁₂O₂N₂S. Ber. C 50.0, H 5.0, S 9.6, N 11.5.
Gef. » 49.7, » 5.2, » 9.4, » 11.5.

Das Mono-toluolsulfonat des Cyanamido äthylalkohols ist in Äther unlöslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln dagegen in der Hitze sehr leicht löslich. Es addiert Ammoniak nicht. In die siedende alkoholische Lösung des Toluolsulfonates wurde während 2 Stdn. trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser fiel das Toluolsulfonat vom Schmp. 128° unverändert wieder aus.

0.0940 g Sbst.: 9.8 ccm N (18°, 742 mm).

Ber. N 11.5. Gef. N 11.7.

3-*p*-Toluolsulfonyl-[1.3-oxazolidon-2] (8.).

Man läßt das Mono-toluolsulfonat des Cyanamido-äthylalkohols mit verd. Schwefelsäure in der Kälte einige Tage stehen oder kocht es mit verd. Schwefelsäure einige Minuten auf. Zusatz von einigen Tropfen einer Permanganat-Lösung oder von Bromwasser beschleunigen den Prozeß wesentlich. Krystalle aus Alkohol, Schmp. 193°. In Äther und Wasser vollständig unlöslich. Aceton und die übrigen organischen Lösungsmittel lösen heiß.

0.1124 g Sbst.: 0.2062 g CO₂, 0.0512 g H₂O. — 0.0993 g Sbst.: 0.0938 g BaSO₄. — 0.0846 g Sbst.: 4.3 ccm N (20°, 736 mm).

C₁₀H₁₁O₄NS. Ber. C 49.8, H 5.0, S 13.1, N 5.8.
Gef. » 50.0, » 5.1, » 12.9, » 5.5.

3-*p*-Toluolsulfonyl-[1.3-oxazolidon-2]-imid-benzoat (6.).

Das Toluolsulfonat des Cyanamido-äthylalkohols liefert, obwohl in Natronlauge praktisch unlöslich, mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung geschüttelt, ein Substitutionsprodukt. Kleine Nadeln aus Alkohol, in Äther und Wasser unlöslich, Schmp. 117°.

0.0896 g Sbst.: 6.4 ccm N (18°, 750 mm). — 0.1012 g Sbst.: 0.0684 g BaSO₄.

C₁₇H₁₆O₄N₂S. Ber. N 8.1, S 9.3.
Gef. » 8.1, » 9.3.

Das Verhalten dieses Stoffes gleicht dem seiner Muttersubstanz. Mit verd. Schwefelsäure in der Kälte längere Zeit stehen gelassen oder kurze Zeit erwärmt, spaltet er Benzoesäure und Ammoniak ab, um in das bereits besprochene 3-*p*-Toluolsulfonyl-[1.3-oxazolidon-2], Schmp. 193°, überzugehen.

Das Mono-toluolsulfonat des Cyanamido-äthylalkohols wird in alkoholischer Lösung mit Anilin $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Man versetzt mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol um. Nach dem Schmp. 235° und der Analyse ist der Stoff Diphenyl-harnstoff¹⁾.

Die Reaktion läßt sich auch ohne Lösungsmittel bei vollständigem Anschluß von Wasser durchführen. Mit Äther kann das überschüssige Anilin entfernt und der Harnstoff gewonnen werden.

0.1106 g Sbst.: 0.2984 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.0832 g Sbst.: 10.0 ccm N (24°, 742 mm).

C₁₃H₁₂ON₂. Ber. C 73.6, H 5.7, N 13.2.
Gef. » 73.6, » 5.9, » 13.1.

Die weiteren Spaltungsprodukte sind nicht als feste Substanzen zu fassen. Wie das Toluolsulfonat gibt auch der Cyanamido-äthylalkohol selbst, mit Anilin oder ohne Lösungsmittel kurze Zeit erhitzt, Diphenyl-harnstoff, dessen Identität durch Misch-Schmp. sichergestellt wurde.

Dibenzoyl-[β-oxyäthyl-carbodiimid] (9.).

Der Cyanamido-äthylalkohol wird roh, in der alkalischen Lösung, in der er entsteht, mit Benzoylchlorid geschüttelt und liefert nach kurzer Zeit einen weißen Stoff. Nadeln aus Alkohol, Schmp. 165°.

0.1064 g Sbst.: 0.2712 g CO₂, 0.0476 g H₂O. — 0.0956 g Sbst.: 8.2 ccm N (20°, 744 mm). — 0.1027 g Sbst.: 0.26° Depression in 10 g Naphthalin.

C₁₇H₁₄O₂N₂. Ber. C 69.4, H 4.8, N 9.5, Mol.-Gew. 294.
Gef. » 69.5, » 5.0, » 9.5, » 284.

¹⁾ Hofmann, A. 74, 15.

Der Stoff zeigt sich gegen Schwefelsäure in der Kälte beständig. In Äther ist er unlöslich. Aus viel Wasser und Aceton kann er umkrystallisiert werden. Die Verseifung dieser Verbindung wurde durch Kochen, sowohl mit Alkali wie mit Salzsäure mehrmals durchgeführt. Das Ergebnis war immer Benzoesäure und Ammoniak bezw. Ammoniumchlorid. Den Rückstand bildete eine ölige Substanz, die auf keine Weise zu reinigen war und sich durch Benzoylieren nicht wieder in das Dibenzoat zurückverwandeln läßt. Das Molekül des Cyanamido-äthylalkohols ist also jeweils mit zerstört worden.

N-Phenyl-*N'*-benzoyl-harnstoff¹⁾.

Das Dibenzoat des Cyanamido-äthylalkohols wird mit frisch destilliertem Anilin in alkoholischer Lösung $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser fällt ein Stoff aus, der nach Schmp. 204° und Analyse mit *N*-Phenyl-*N'*-benzoyl-harnstoff identisch ist. Der Versuch läßt sich auch ohne Lösungsmittel durchführen. Schon nach 5 Min. langem Erhitzen auf die Siedetemperatur des Anilins krystallisiert unmittelbar nach dem Erkalten aus dem Anilin der Phenyl-benzoyl-harnstoff aus. Nach dem Entfernen des überschüssigen Anilins mit Wasserdämpfen wird der Rest des Harnstoffs und ein zweites Spaltprodukt, Benzanilid, leicht gewonnen. Beide Abbauprodukte unterscheiden sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol. Da Phenyl-benzoyl-harnstoff in Alkohol schwer, Benzanilid aber leicht löslich ist, können sie auf diese Weise getrennt werden.

Phenyl-benzoyl-harnstoff krystallisiert aus viel Alkohol in seidenglänzenden Plättchen, er ist löslich in Alkali und daraus durch Salzsäure fällbar.

0.1136 g Sbst.: 0.2928 g CO₂, 0.0528 g H₂O. — 0.0638 g Sbst.: 6.2 ccm N (15°, 742 mm). — 0.0400 g Sbst.: 0.13° Depression in 10 g Naphthalin.

C₁₄H₁₂O₂N₂. Ber. C 70.0, H 5.0, N 11.7, Mol.-Gew. 240.

Gef. » 70.1, » 5.2, » 11.9, » 222.

Analyse des Benzanilids: 0.1072 g Sbst.: 6.8 ccm N (20°, 736 mm).

C₁₃H₁₁ON. Ber. N 7.1. Gef. N 7.0.

Dibenzoyl- $[\beta$ -oxyäthyl-harnstoff] (10.).

Das Dibenzoat des Cyanamido-äthylalkohols wird in konz. Schwefelsäure gelöst, wobei keine Wärmezufuhr nötig ist. Man läßt nun unter guter Kühlung und ständigem Rühren langsam Wasser zufließen. Starke Erwärmung muß unbedingt vermieden werden. Bei einer bestimmten Verdünnung fällt die neue Verbindung aus. Krystalle aus Wasser, Schmp. 176°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, löslich in Natronlauge und fällbar auf Zusatz von Salzsäure.

¹⁾ Kühn, B. 17, 2881 [1884].

0.1344 g Sbst.: 0.3202 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.0360 g Sbst.: 6.8 ccm N (18°, 742 mm).

C₁₇H₁₆O₄N₂. Ber. C 65.4, H 5.1, N 9.0.
Gef. » 65.1, » 5.4, » 9.0.

Dibenzoyl-[β-oxyäthyl-guanidin] (11.).

In die zum Sieden erhitzte alkoholische Lösung des Dibenzoats wird während einer Stunde Ammoniakgas eingeleitet. Nach dem Erkalten wird mit Wasser gefällt. Aus Alkohol dünne, sich verfilzende Nadeln, Schmp. 150°. In Äther und Wasser unlöslich.

0.1504 g Sbst.: 0.3614 g CO₂, 0.0768 g H₂O. — 0.1347 g Sbst.: 16.6 ccm N (18°, 744 mm). — 0.2300 g Sbst.: 0.47° Depression in 10 g Naphthalin:

C₁₇H₁₇O₃N₂. Ber. C 65.6, H 5.5, N 13.5, Mol.-Gew. 311.
Gef. » 65.4, » 5.7, » 13.8, » 33.0.

Beim Versuch, den Stoff zu benzoylieren, erhält man ihn unverändert zurück. Durch Kochen in Pyridin-Lösung mit überschüssigem Benzoylchlorid wird er vollkommen zerstört.

Monobenzoyl-harnstoff¹⁾.

Das eben beschriebene Guanidin-Derivat wird in Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Salz- oder Bromwasserstoffsäure erhitzt. Schon nach 5 Min. langem Kochen ist die restlose Umsetzung in Monobenzoyl-harnstoff bewirkt, der nach dem Erkalten aus dem Reaktionsgemisch auskristallisiert.

0.0964 g Sbst.: 0.2032 g CO₂, 0.0390 g H₂O. — 0.0708 g Sbst.: 11.0 ccm N (23°, 748 mm).

C₈H₈O₂N₂. Ber. C 58.5, H 4.9, N 17.1.
Gef. » 58.8, » 4.6, » 17.1.

Die weiteren Spaltprodukte bleiben als wasser- und alkohol-lösliche, nicht identifizierbare Öle in Lösung.

Guanido-äthylalkohol (12. und 13.).

Der Cyanamido-äthylalkohol wird, wie er durch Eindampfen mit Salzsäure erhalten wird, durch wiederholtes Aufnehmen mit Alkohol und Eindampfen möglichst von anorganischen Verunreinigungen befreit und in alkoholischer Lösung unter ständigem Einleiten von Ammoniakgas unter Rückfluß erhitzt. Nach 2 Stdn. ist die Umsetzung beendet. Die neue Substanz bleibt in Lösung, da sie in Alkohol und Wasser in jedem Verhältnis löslich ist. Durch Äther kann sie als Öl gefällt werden.

Der rohe Guanido-äthylalkohol ist, weil aus salzsäure-haltigem Material gewonnen, stets auch chlorwasserstoff-haltig. Es ist auch durch Kochen und Schütteln mit feuchtem Silberoxyd nicht gelungen, die letzten Spuren von Salzsäure zu entfernen, obwohl dabei eine auf Lackmus alkalisch reagierende Lösung entsteht. Der Guanido-äthylalkohol ist zweifellos eine sehr starke Base, welche die gebundene Säure sehr fest hält.

¹⁾ Zinin, A. 92, 404.

Tribenzoyl- $[\beta$ -oxyäthyl-guanidin] (15).

Das Oxyäthyl-guanidin wird durch Eindampfen auf dem Wasserbade vollständig von Alkohol befreit, dann mit Natronlauge aufgenommen und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Das Substitutionsprodukt fällt als eine schleimige Masse aus. Unter Alkohol wird der Stoff fest. Krystalle aus sehr viel Alkohol, in dem es auch in der Hitze schwer löslich ist, oder aus Aceton, worin es sich leichter löst. In Äther und Wasser unlöslich. Schmp. 156°.

0.1206 g Sbst.: 0.8062 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.0754 g Sbst.: 6.8 ccm N (15°, 744 mm). — 0.0444 g Sbst.: 0.08° Depression in 10 g Naphthalin.

C₂₄H₂₁O₄N₃. Ber. C 69.4, H 5.0, N 10.4, Mol.-Gew. 415.
Gef. » 69.2, » 5.2, » 10.3, » 386.

Dibenzoyl-harnstoff¹⁾.

Die alkoholische Lösung des Tribenzoyl-[oxyäthyl-guanidins] wird mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und 1/2 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten und Zugabe von Wasser fällt Dibenzoyl-harnstoff aus. Krystalle aus Alkohol, Schmp. 197°.

0.0476 g Sbst.: 4.4 ccm N (19°, 746 mm).

C₁₅H₁₂O₃N₂. Ber. N 10.4. Gef. N 10.6.

N,N'-Di-toluolsulfonyl- $[\beta$ -oxyäthyl-guanidin] (16.).

Das Oxyäthyl-guanidin wird nach Verdampfen des Alkohols mit 10-proz. Natronlauge aufgenommen und mit fein zerriebenem *p*-Toluolsulfochlorid mindestens 10 Stdn. geschüttelt. Glänzende Plättchen aus viel Alkohol, unlöslich in Äther, leicht löslich in heißem Aceton. Schmp. 163°.

0.0898 g Sbst.: 0.1636 g CO₂, 0.0432 g H₂O. — 0.1454 g Sbst.: 13.4 ccm N (19°, 742 mm). — 0.0906 g Sbst.: 0.1044 g BaSO₄.

C₁₇H₂₁O₅N₃S₂. Ber. C 49.6, H 5.1, S 15.5, N 10.2.
Gef. » 49.7, » 5.3, » 15.8, » 10.5.

Verseifungsprodukt des *N,N'*-Di-toluolsulfonyl- $[\beta$ -oxyäthyl-guanidins] (17.).

Kocht man das Di-toluolsulfonyl-[oxyäthyl-guanidin] mit verd. Schwefelsäure ungefähr 10 Min., so wird Ammoniak abgespalten, und es bildet sich ein wasser-unlöslicher Stoff. Krystalle aus viel Alkohol oder Aceton, Schmp. 206°. Unlöslich in Äther und Natronlauge.

0.1156 g Sbst.: 0.2198 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.0918 g Sbst.: 0.1070 g BaSO₄. — 0.1260 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 746 mm).

C₁₇H₁₈O₅N₂S₂. Ber. C 51.6, H 4.8, N 7.0, S 16.2.
Gef. » 51.9, » 5.1, » 7.0, » 16.0.

¹⁾ Schmidt, J. pr. [2] 5, 58.