

# Über Acetoguanaminsulfosäure und verwandte Körper

Von  
Rudolf Andreasch

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule  
in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1927)

Im Anschluß an frühere Arbeiten<sup>1</sup> über Sulfosäurederivate von Guanidin und Harnstoffen sollte auch das Biguanid in Untersuchung genommen werden. Es war dazu zunächst das Acetat des Biguanids herzustellen, welches durch Chlorsulfosäure in die entsprechende Sulfosäure umzusetzen war.

Für die Darstellung des als Ausgangsmateriales notwendigen Biguanidacetats boten sich verschiedene Wege: Einmal konnte das leicht erhältliche Biguanidsulfat mit Baryumacetat umgesetzt werden oder es konnte bei der Darstellung des Biguanids das Kupfersulfat durch das Acetat ersetzt werden oder es konnte endlich vom Biguanidkupfer ausgegangen werden. Der zweite Weg erwies sich als nicht gangbar, indem beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Kupferacetat und Wasser im Rohr nicht ein Biguanidkupferacetat, sondern Biguanidkupfer erhalten wurde.

Analyse:

Gef.: 21·31 Cu, 12·160/0 H<sub>2</sub>O;

ber. für (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cu+H<sub>2</sub>O: 21·20 Cu, 12·020/0 H<sub>2</sub>O.

Zur Herstellung von Biguanidkupfersulfat wurde Dicyandiamid und Kupfersulfat in äquivalenten Mengen mit Ammoniak teils in Einschmelzröhren auf 110 bis 115°, teils in Champagnerflaschen im Kochsalzbad auf 107° erhitzt. Nach mehreren Stunden wurden die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt und die Mutterlauge abermals erhitzt und dies so lange fortgesetzt, als noch eine wesentliche Abscheidung erfolgte.

**Biguanidacetat.** C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

Durch Umsetzung von Biguanidsulfat mit der berechneten Menge von Baryumacetat, Abfiltrieren des Baryumsulfats, Einengen der Lösung, Aufnahme des Rückstandes in Alkohol und Fällen mit Äther wurde das Acetat in feinen Nadeln erhalten, die zu sternförmigen Drusen vereinigt waren; im Mikroskop zeigen sich auch feder- oder salmiakähnliche Gebilde. Die Krystalle verloren bei 100° nichts an Gewicht und ergaben zur Formel C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> stimmende Zahlen. Schmelzpunkt bei 175°, nach vorhergehenden Sintern. Im Wasser ist das Salz überaus leicht löslich.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 43, 485 (1922); 45, 1 (1924); 46, 23, 639 (1925).

## Analyse:

Gef.: 29·73 C, 6·98 H, 43·64<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N;ber.: 29·80 C, 6·88 H, 43·47<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N.**Melaminnitrat.**  $C_3H_6N_6 \cdot HNO_3$ .

Beim Aufarbeiten der Mutterlauge eines Biguanidkupfersulfats, das durch Erhitzen im Rohr hergestellt worden, wobei versehentlich die Temperatur vorübergehend auf 160° gestiegen war, wurde nach Ausfällen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff und Umsetzung des erhaltenen Sulfats mit Baryumchlorid ein Chlorid erhalten, welches mit Salpetersäure ein schwer lösliches Nitrat ergab. Da es sich dabei nicht um Biguanidchlorid handeln konnte, wurde die Substanz der Analyse unterworfen, wobei sich zeigte, daß salzsaures Melamin vorlag.

## Analyse:

Gef.: 20·86 C, 4·21 H, 49·06 N, 20·78 HCl, 5·38<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>O;ber. für  $C_3H_6N_6 \cdot HCl + 1/2 H_2O$ : 20·99 C, 4·11 H, 48·99 N, 20·66 HCl, 5·25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>O.

Das durch Ausfällen mit Salpetersäure oder einem löslichen Nitrate hergestellte, in feinen Nadeln krystallisierende Nitrat ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, ziemlich leicht dagegen in heißem.

## Analyse:

Gef.: 18·98 C, 3·84 H, 51·99<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N;ber.: 19·04 C, 3·73 H, 51·85<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N.

Ein käufliches Melaminpräparat zeigte gegenüber Salpetersäure dasselbe Verhalten.

**Dicyandiamidinnitrat.**  $C_2H_6ON_4 \cdot HNO_3$ .

In einem ähnlichen Versuch zur Aufarbeitung der Mutterlauge des Biguanidkupfersulfats wurde nach Ausfällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff und der vorhandenen Schwefelsäure mit Baryumchlorid nach Zusatz von Salpetersäure ein viel leichter lösliches Nitrat erhalten, das aus feinen Nadelchen, die zu Warzen vereinigt waren, bestand. Die Analyse zeigte, daß das bisher nicht beschriebene Dicyandiamidinnitrat vorlag. Die Bildung erklärt sich leicht durch Einwirkung der Salpetersäure beim Eindampfen auf noch unverändertes Dicyandiamid.

## Analyse:

Gef.: 14·45 C, 4·39 H, 42·34, 42·31<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N;ber.: 14·54 C, 4·28 H, 42·43<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N.

Die Substanz erwies sich als identisch mit einem aus Dicyandiamidsulfat durch Umsetzen mit Baryumnitrat erhaltenen Produkt.

**Biguanidchlorid.**  $C_2H_7N_5 \cdot 2 HCl$ .

Durch Umsetzen von Biguanidsulfat mit der berechneten Menge Chlorbaryum, Entfernen des Baryumsulfats und Einengen der Lösung wurde ein in Wasser sehr leicht lösliches, in großen sechsseitigen Tafeln krystallisierendes Chlorid erhalten. Rathke<sup>1</sup> erwähnt ein Nadeln bildendes Chlorid, das aber nicht analysiert wurde.

## Analyse:

Gef.: 41·89 HCl, 40·37<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N;ber.: 41·91 HCl, 40·25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N.

Das Chlorid beginnt bei 200° zu sintern, ist aber erst bei 350° vollkommen geschmolzen.

<sup>1</sup> Ber. d. D. chem. Ges., 12, 189 (1876).

**Biguanidkupfernitrat.**  $(C_2H_6N_3)_2Cu \cdot 2 HNO_3 + H_2O$ .

Versetzt man die Lösung des Biguanidnitrats mit ammoniakalischer Kupfernitratlösung, so erstarrt der Inhalt der Epruvette zu einem fleischfarbigen Brei, der beim Erhitzen in Lösung geht und dann in pfirsichblütenroten Nadeln ausfällt, die viel leichter von Wasser aufgenommen werden, als das Sulfat.

## Analyse:

Gef.: 11·56 C, 3·64 H, 41·42 N, 15·62 Cu, 4·41<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>O;

ber.: 11·78 C, 3·46 H, 41·21 N, 15·51 Cu, 4·43<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>O.

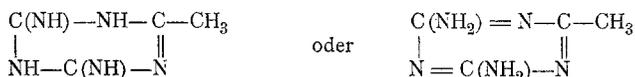
**Biguanidkupferchlorid.**  $(C_2H_6N_3)_2Cu \cdot 2 HCl + 2\frac{1}{2} H_2O$ .

Wird Biguanidchlorid mit ammoniakalischer Kupferchloridlösung versetzt, so fällt sofort ein roter Niederschlag aus, der aus siedendem Wasser umkristallisiert, in feinen Nadeln sich ausscheidet, die die Flüssigkeit geradezu schleimig erstarrten lassen. Die Nadeln zeigen eine pfirsichblütenrote Farbe, die Lösung in heißem Wasser ist veilchenfarbig.

## Analyse:

Gef.: 11·58 H<sub>2</sub>O, 17·97<sup>0</sup>/<sub>0</sub> HCl;

ber.: 11·75 H<sub>2</sub>O, 18·15<sup>0</sup>/<sub>0</sub> HCl.

**Acetoguanamin.**

Wird Biguanidacetat mit dem doppelten Gewichte Acetanhydrid im Kölbchen mit Steigrohr erhitzt, so tritt sehr bald Einwirkung ein, die dann eine Zeitlang ohne Wärmezufuhr weiter geht. Nachdem durch kurzes Erhitzen der Prozeß zu Ende geführt wurde, löst man den Kolbeninhalt in Wasser und engt die Lösung ein, wodurch man eine undeutlich krystallinische Masse erhält, die sich meist in Häuten am Rande der Schale abscheidet; die alkoholische Lösung erstarrt gallertartig, wie Seifenleim. Nach den Eigenschaften und einer Stickstoffbestimmung (gef. 45·00<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N, ber. 45·15<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N) liegt nicht, wie anfangs vermutet, ein Acetylbiguanid vor sondern das von v. Nencki<sup>1</sup> durch Erhitzen von essigsauerm Guanidin erhaltene basische Acetat der von ihm Acetoguanamin genannten Base  $(C_4H_7N_3)_2 \cdot C_2H_4O_2$ . Dieser Befund stimmt mit der Beobachtung von E. Bamberger und Dieckmann<sup>2</sup> überein, nach welcher das dem Acetoguanamin homologe Formoguanamin aus Biguanid und Ameisensäure synthetisch zu erhalten ist.

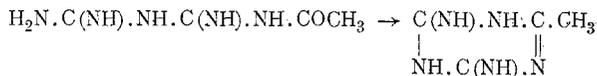
Durch Natronlauge wird aus dem Acetat die freie Base vom Schmelzpunkt 265° erhalten, die alle von v. Nencki angegebenen Eigenschaften des Acetoguanamins besitzt.

Man hat sich die Bildung aus dem Biguanid wohl so vorzustellen, daß anfangs ein acetyliertes Biguanid entsteht, das dann weiter unter Abspaltung

<sup>1</sup> Ber. d. D. chem. Ges., 7, 776 (1874).

<sup>2</sup> » » » » » 25, 539 (1897).

eines Mol Wassers unter Ringschluß in das Acetoguanamin, beziehungsweise seine tautomere Form übergeht:



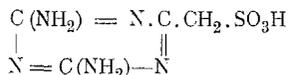
Die freie Base lieferte folgende Zahlen:

Analyse:

Gef.: 38·21 C, 5·81 H, 56·140/0 N;

ber.: 38·37 C, 5·64 H, 55·990/0 N.

### Acetoguanaminsulfosäure.



Zur Sulfonierung wird das freie Acetoguanamin mit dem doppelten Gewichte Chlorsulfosäure in einem Kölbchen mit Steigrohr und angefügtem Blasenähler im Paraffinbade auf 150° bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzt, was bei Verwendung von 5 g Ausgangsmaterial etwa eine Stunde beansprucht. Das Einwirkungsprodukt wird mit Wasser versetzt, worauf sofort oder nach Einengen der Lösung eine krystallinische Ausscheidung erfolgt, die aus Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert wird. Der neue Körper scheidet sich besonders an den vom Glasstab berührten Stellen der Schale in mikroskopischen, schiefwinkligen Blättchen oder Säulchen ab; er ist auch in heißem Wasser ziemlich schwer löslich, kaum in Alkohol. Die Analyse ergab die Formel  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_5\text{S}$  der freien Sulfosäure des Guanamins. Die Sulfogruppe kann wohl kaum wo anders als in das Methyl des Guanamins eingetreten sein, wodurch sich die oben gebrauchte Strukturformel ergibt.

Analyse:

Gef.: 22·91, 23·52 C, 3·34, 3·52 H, 34·26 N, 15·830/0 S;<sup>1</sup>

ber.: 23·40 C; 3·44 H, 34·14 N, 15·630/0 S.

Während bei der Sulfosäure des Guanidins ein inneres Anhydrid<sup>2</sup> gebildet wird, ist dies hier beim Guanamin nicht der Fall.

In einem Versuch wurde die Acetoguanaminsulfosäure mit Barytwasser unter Zuhilfenahme von Methylrot als Indikator titriert.

Analyse:

Gef.: 24·940/0 Ba;

ber. für  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_5\text{S})_2\text{Ba}$ : 25·180/0 Ba.

<sup>1</sup> Die Schwefelbestimmung wurde hier wie bei den folgenden Sulfosäuren nach der Piria-Schiff'schen Methode durchgeführt.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 43, 489 (1922).

Durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat und Einengen der Lösung wurde das Baryumsalz in Gestalt von Krusten erhalten, die bei 110° Wasser verlieren.

Analyse:

Gef.: 11·98 H<sub>2</sub>O, 22·000% Ba;

ber. für (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>Ba+4 H<sub>2</sub>O: 11·66 H<sub>2</sub>O, 22·240% Ba.

### Acetylierung von Dicyandiamid, Bildung von Methylimino-oxytriazin.

Wird feingepulvertes Dicyandiamid mit etwa dem doppelten Gewicht Acetanhydrid im Kölbchen mit Steigrohr erhitzt, so tritt alsbald eine heftige Reaktion unter Aufkochen ein, die man durch Entfernung der Flamme mäßigt. Man tut gut, nicht mehr als 10 g Dicyandiamid auf einmal in Arbeit zu nehmen, weil sonst durch die heftige Einwirkung ein Teil des Kolbeninhaltes herausgeschleudert werden kann. Nach Ablauf der Reaktion erhitzt man noch kurze Zeit und kocht dann den breiigen Kolbeninhalt mit Alkohol aus. Der unlösliche Rückstand stellt getrocknet ein staubendes Pulver von schwach gelblichweißer Farbe dar, das aus Wasser umkrystallisiert werden kann.

Analyse:

Gef.: 37·98 C, 4·92 H, 44·26, 44·080% N;

ber.: 38·09 C, 4·76 H, 44·440% N.

Diese Zahlen führen zur Formel C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>4</sub>; der Körper ist nach seinen Eigenschaften das bereits von v. Nencki<sup>1</sup> aus Guanamin durch Kochen mit Lauge erhaltene Acetoguanid (Methyliminoxytriazin nach Ostrogovich<sup>2</sup>), wie sich auch durch Vergleich mit einem nach dieser Methode dargestellten Präparate leicht nachweisen ließ. Da die Ausbeute etwa 80 bis 85% des verwendeten Dicyandiamids beträgt, ist in der neuen Synthese ein bequemer Weg zur Darstellung gegeben.

Eine Probe der Verbindung wurde mit der äquivalenten Menge Pikrinsäure und Wasser gekocht, worauf beim Erkalten prächtige zentimeterlange Nadeln des Pikrats ausfielen; dieselben zeigten keinen scharfen Schmelzpunkt; sie begannen bei 240° zu sintern und waren gegen 260° unter Zersetzung geschmolzen.

Analyse:

Gef.: 34·10 C, 2·66 H, 27·460% N;

ber. für C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>: 33·80 C, 2·55 H, 27·610% N.

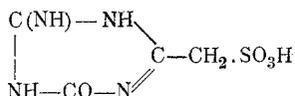
<sup>1</sup> Ber. der D. chem. Ges., 9 233 (1874).

<sup>2</sup> Anal. Chem. Pharm., 288, 318 (1895); L'Orosi, 19, 397 (1896); Gazz. chim. ital., 27, I, 223 (1897); Chem. Zentralbl., 1897, I, 472.

Die Bildung des Acetguanids hat man sich wohl so zu denken, daß zunächst das Dicyandiamid (Cyanguanidin) durch das Acetanhydrid acetyliert wird, worauf unter Ringschluß eine Wanderung des Sauerstoffs des Acetyls eintritt, etwa im Sinne des folgenden Schemas:



### Acetguanidsulfosäure, Methyliminooxytriazinsulfosäure.



Zur Sulfurierung wurde wie früher verfahren, d. h. 5 g getrocknetes Methyliminooxytriazin mit 10 g frisch destillierter Chlorsulfonsäure im Kölbchen mit Steigrohr und Blasenähler im Paraffinbad auf 150° erhitzt. Nach Aufhören der Gasentwicklung wird erkalten gelassen und der Rückstand mit Alkohol übergossen, worauf sich die neue Verbindung krystallinisch ausscheidet. Sie wird aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Auch aus dem Alkohol gewinnt man durch Abdestillieren auf ein Drittel noch etwas der Substanz. Die Sulfosäure bildet aus feinen Nadeln zusammengesetzte Blättchen und Schollen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind, sehr wenig in Alkohol.

#### Analyse:

Gef.: 23.00 C, 3.10 H, 27.28 N, 15.44% S;

ber.: 23.29 C, 2.90 H, 27.18 N, 15.55% S.

### Barytsalz.

Wird die Säure mit Baryumcarbonat gekocht, so entsteht das ziemlich schwer lösliche Barytsalz, das durch Auskochen des Niederschlages mit viel Wasser und Einengen der Lösung in Gestalt dünner Krusten und Häute an den Rändern der Schale und an der Oberfläche der Flüssigkeit zur Abscheidung gelangt. Das Salz enthält Krystallwasser, das schon an der Luft teilweise entweicht, weshalb bei verschiedenen Bestimmungen differierende Werte erhalten wurden. Ich zog es daher vor, das bei 140° getrocknete Salz zu analysieren.

#### Analyse:

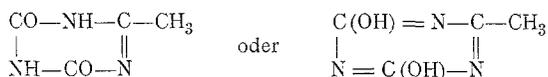
Gef.: 25.42, 25.20, 24.99 Ba, 20.62% N;

ber. für  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{NS})_2\text{Ba}$ : 25.08 Ba, 20.46% N.

Es wurde auch versucht, die Verbindung durch Erhitzen mit Barytwasser auf 130 bis 140° im Rohr zu spalten, um den Nach-

weis zu führen, daß die Sulfogruppe in den Essigsäurerest eingetreten sei (Bildung von sulfoessigsäurem Baryum); es wurde aber das Barytsalz unverändert zurückgewonnen.

### Acetoguanamid, Methyldioxytriazin.



Zur Darstellung kann man das aus Dicyandiamid und Acetanhydrid bereitete, durch Auskochen mit Alkohol gereinigte Rohprodukt von Acetoguanid benützen. Es wird mit dem sechsfachen Gewichte von konzentrierter Schwefelsäure auf 150 bis 160° erwärmt, bis das Schäumen aufhört, und der honiggelbe Syrup nach dem Erkalten mit Alkohol übergossen. Nach längerem Stehen erstarrt die Masse krystallinisch. Zur Reinigung wird dieselbe, die wesentlich aus dem Sulfat des Methyldioxytriazins besteht, in Wasser gelöst, die Schwefelsäure durch vorsichtigem Zusatz von Bleiacetatlösung, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und die filtrierte Lösung verdampft. Beim Übergießen des Rückstandes mit Salzsäure erstarrt derselbe zu einem Krystallbrei des Chlorids, das nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser rein ist.

#### Analyse:

Gef.: 21·71% HCl; ber. für  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ : 21·68% HCl.

Aus einem Anteil des Produktes wurde durch Kochen mit der berechneten Menge Pikrinsäure das bisher noch nicht beschriebene Pikrat in langen, gelben, lebhaft schillernden Nadeln erhalten, die beim Erhitzen bis 230° zu sintern begannen und erst bei 270 bis 280° einen undeutlichen Schmelzpunkt unter Zersetzung aufwiesen.

#### Analyse:

Gef.: 33·60 C, 2·81 H, 23·89% N;

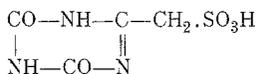
ber. für  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ : 33·70 C, 2·26 H, 23·60% N.

Es liegt also das bereits von v. Nencki<sup>1</sup> aus Acetoguanamin durch Erhitzen mit Schwefelsäure dargestellte Acetoguanamid vor, das nun leicht aus dem Dicyandiamid erhältlich ist. Die Ringstruktur wurde durch einen Oxydationsversuch bewiesen. 5 g der Verbindung wurden mit 30 g Salpetersäure vom spezifischem Gewicht 1·3 erwärmt, worauf eine heftige Reaktion eintrat, nach deren Ablauf sich alsbald ein krystallinisches Pulver (über 2 g) abschied, das nach dem Umkrystallisieren lange, feine Nadeln bildete, welche die Reaktionen der Cyanursäure (Kupfersalz, schwer lösliches Natronsalz) gaben.

<sup>1</sup> Ber. d. D. chem. Ges., 9, 234 (1876).

## Analyse:

Gef. für die bei 100° getrocknete Substanz: 32·66 0/0;  
ber. für C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>: 32·55 0/0 N.

**Acetoguanamidsulfosäure, Methylendioxytriazinsulfosäure.**

Zur Darstellung wurde zuerst das salzsaure Salz des Methylendioxytriazins mit Chlorsulfosäure behandelt, aber dabei das Ausgangsmaterial zum größten Teil unverändert zurückerhalten. Wird aber die freie Base mit dem doppeltem Gewicht Chlorsulfosäure in der früher beschriebenen Weise erhitzt, so tritt bald Salzsäureentwicklung auf, die durch Erhitzen auf 150° zu Ende geführt wird. Das Einwirkungsprodukt wird mit Alkohol ausgekocht, der unlösliche Rückstand in Wasser aufgenommen, durch Kochen mit Baryumhydrat und Entfernen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure das Barytsalz hergestellt, das nach Eindampfen der Lösung in glänzenden Schuppen hinterblieb. Die bei 140° getrocknete Substanz ergab:

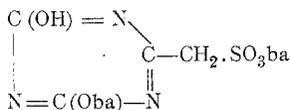
## Analyse:

Gef.: 13·94 C, 1·11 H, 12·47 N, 9·21 S, 39·89, 40·01 0/0 Ba;

ber. für C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>SBa: 14·01 C, 0·88 H, 12·27 N, 9·36 S, 40·12 0/0 Ba.

Krystallwasserbestimmungen lieferten 15·82 und 15·72 0/0 H<sub>2</sub>O; ber. für 3 Mol H<sub>2</sub>O: 15·54 0/0.

Das Salz weicht von der erwarteten Zusammensetzung ab, indem es zwei Äquivalente Baryum enthält; es muß außer in den Sulfosäurerest noch ein Äquivalent Baryum in eine Imidgruppe oder was wahrscheinlicher ist, in eine Hydroxylgruppe einer tautomeren Form eingetreten sein:



Daß das Acetoguanamid mit Basen salzartige Verbindungen bildet, gibt schon v. Nencki an. Ich habe das Rohprodukt aus Acetoguanid und Schwefelsäure direkt mit Barythydrat gekocht, den Barytüberschuß durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat eingeeengt. Es hinterblieb in sehr kleiner Menge ein Rückstand, der mit Salzsäure sofort zu Krystallen erstarrte und wohl nur unverändertes Acetoguanamid waren. Es mußte also die Hauptmenge des organischen Körpers im Rückstand beim Barymsulfat verblieben sein. Dieser Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und das Filtrat mit Ammoniak gefällt, wodurch die Baryumverbin-

dung des Methyldioxytriazins als weißer, amorpher Niederschlag ausfiel.

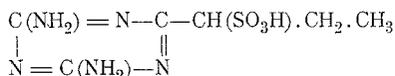
Analyse:

Gef.: 35·15, 35·31 Ba, 21·61<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N;

ber. für (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba: 35·27 Ba, 21·58<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N.

Da also das Acetoguanamid als einbasische Säure fungiert, ist es erklärlich, daß die davon abgeleitete Sulfosäure zweibasischen Charakter besitzt.

### Propylenguanaminsulfosäure.<sup>1</sup>

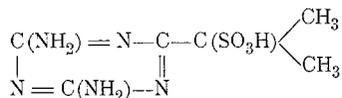


Das Propylenguanamin wurde von v. Nencki<sup>2</sup> durch Erhitzen von buttersaurem Guanidin auf 230° zunächst als buttersaures Salz erhalten, aus dem durch Natronlauge die freie Base dargestellt wurde. Dieselbe wurde wieder mit Chlorsulfosäure auf 150° erhitzt und das Rohprodukt über das Barytsalz gereinigt. Die aus letzterem durch Schwefelsäure abgeschiedene freie Säure bildet undeutlich krystallinische Schollen, die in Wasser leicht löslich sind, von Alkohol wurden sie kaum aufgenommen.

Analyse:

Gef.: 30·40 N, 13·82<sup>0</sup>/<sub>0</sub> S; ber.: 30·04 N, 13·75<sup>0</sup>/<sub>0</sub> S.

### Isopropylenguanaminsulfosäure.



Der Körper wurde wie der vorige aus dem von v. Nencki-schen<sup>3</sup> Isopropylenguanamin und Chlorsulfosäure gewonnen. Das Rohprodukt wird am besten mit Alkohol behandelt und der krystallinische Rückstand aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Die Säure bildet mikroskopisch feine Nadeln, die zu Sternchen zusammengelegt sind. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, kaum löslich in Alkohol. Beim Erhitzen im Kapillarröhrchen sintert die Substanz unter zunehmender Dunkelfärbung bei 300°, ist aber selbst bei 360° noch nicht geschmolzen.

<sup>1</sup> Ich habe bei den beiden folgenden Verbindungen die von v. Nencki angegebenen Namen beibehalten, obwohl sie nicht besonders glücklich gewählt erscheinen. In der Formel habe ich den Sulfosäurerest als in  $\alpha$ -Stellung eingetreten angenommen, da dies beim Erhitzen von Chlorsulfosäure mit Buttersäure der Fall ist.

<sup>2</sup> Ber. d. D. chem. Ges., 9, 229 (1876).

<sup>3</sup> Loc. cit.

## Analyse:

Gef.: 30·23 N, 13·91% S; ber.: 30·04 N, 13·75% S.

Die vorliegenden Untersuchungen konnten mit einer Unterstützung der Akademie der Wissenschaften in Wien aus dem Ertragnisse der Scholz'schen Stiftung ausgeführt werden, wofür auch an dieser Stelle mein ergebenster Dank zum Ausdruck gebracht werden soll.

Schließlich erwächst mir noch die angenehme Pflicht, Herrn Hofrat Dr. Friedrich Emich dafür herzlichst zu danken, daß ich die vorstehende Arbeit in seinem Laboratorium durchführen konnte

---