

die Lösung, verdünnt sie mit Wasser und macht sie mit Ammoniak alkalisch; so erhält man einen reichlichen blauen Niederschlag. Derselbe wurde in Alkohol gelöst und die Lösung bis zur beginnenden Ausscheidung mit verdünnter Kochsalzlösung versetzt. Beim Erkalten fiel ein blauschwarzes, krystallinisches Pulver aus, welches bei  $110^{\circ}$  getrocknet wurde.

0.1463 g Sbst.: 19.1 ccm N ( $21^\circ$ , 752 mm).

$C_{26}H_{22}ON_5SCl$ . Ber. N 14.36. Gef. N 14.63.

Der Farbstoff löst sich in Alkohol mit blauvioletter, in Gegenwart von etwas Salzsäure mit rotvioletter Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn dunkelgrün; beim Verdünnen mit Wasser entsteht erst eine blaue Lösung, dann scheidet sich ein bräunlich-violetter Niederschlag aus. Alkalicarbonat und Ammoniak sind nicht fähig, aus dem Chlorid die Base frei zu machen. Dadurch unterscheidet sich dieses Farbsalz von seinem Diacetyllderivat.

146. Emil Fischer und Géza Zemplén: Über  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -guanido-capronsäure.

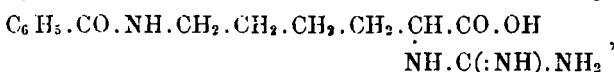
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. März 1910.)

Die im letzten Heft dieser Berichte erschienene Mitteilung des Hrn. S. P. L. Sörensen<sup>1)</sup>: »Über die Synthese des *d,l*-Arginins usw.« nötigt uns, einige auf das gleiche Ziel gerichtete Versuche zu beschreiben, obschon die Resultate noch recht unvollständig sind.

Während Sörensen die beiden isomeren Benzoylornithine mit Cyanamid kombinierte, haben wir zur Einführung der Guanidogruppe die Bromverbindungen benutzt und diese mit Guanidin behandelt in derselben Weise, wie H. Ramsay<sup>2)</sup> die gewöhnlichen  $\alpha$ -Bromfettsäuren in Guanidosäuren verwandelte.

Am leichtesten sind wir zum Ziel gelangt bei der Benzoyl- $\epsilon$ -amino- $\alpha$ -bromcapronsäure. Durch eine konzentrierte wäßrige Lösung von Guanidin wird sie ziemlich glatt in die schwer lösliche und gut krystallisierende Benzoyl- $\epsilon$ -amino- $\alpha$ -guanido-capronsäure.



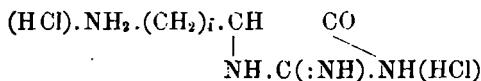
verwandelt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **43**, 643 [1910].

<sup>2</sup> Diese Berichte **41**, 4385 [1908]; **42**, 1137 [1909].

Diese verliert beim Kochen mit Salzsäure das Benzoyl, und es entsteht ein Hydrochlorid  $C_7H_{14}ON_4(HCl)_2$ .

Wir betrachten es als ein Analogon des salzauren Kreatinins und geben ihm deshalb die Formel:



Wir haben uns ferner überzeugt, daß die Nitrobenzoyl- $\delta$ -amino- $\alpha$ -brom-valeriansäure ebenfalls mit einer starken, wäßrigen Lösung von Guanidin leicht reagiert, und wir halten es für recht wahrscheinlich, daß auch hier eine Guanidooverbindung entsteht, die der von Sörensen nach seiner Methode erhaltenen  $\delta$ -Benzoyl-amino- $\alpha$ -guanido-valeriansäure entspricht.

$\epsilon$ -Benzoyl-amino- $\alpha$ -guanido-capronsäure,  
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot OH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ .

30 g  $\epsilon$ -Benzoyl-amino- $\alpha$ -bromcapronsäure, welche nach dem Verfahren von J. v. Braun<sup>1)</sup> bereitet war, wurden mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung (50 ccm) von Guanidin, die aus 50 g Carbonat hergestellt war, (etwa 5 Mol.) versetzt. Der Bromkörper ging unter schwacher Erwärmung in Lösung. Nach 18-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war die Masse zu einem dicken, krystallinischen Brei erstarrt. Er wurde zur Entfernung des überschüssigen Guanidins mit 50 ccm eiskaltem Wasser geschüttelt, abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und scharf gepreßt. — Dieses Rohprodukt wurde zur völligen Reinigung zweimal aus kochendem Wasser (30—40-fachen Menge) umkrystallisiert. Die Ausbente betrug dann 14 g oder 50% der Theorie.

Zur Analyse wurde bei 100° unter 14 mm Druck getrocknet.

0.1664 g Sbst.: 0.3468 g  $CO_2$ , 0.1033 g  $H_2O$ . — 0.1729 g Sbst.: 0.3622 g  $CO_2$ , 0.1074 g  $H_2O$ . — 0.1625 g Sbst.: 27.0 ccm N (16°, 747 mm).

$C_{11}H_{20}N_4O_3$  (292.20). Ber. C 57.50, H 6.90, N 19.18.  
 Gef. » 56.84, 57.13, » 6.95, 6.95, » 19.08.

Die Substanz krystallisiert aus heißem Wasser in feinen, biegsamen, farblosen Nadeln. Sie schmilzt unter Zersetzung gegen 230—235° (korrig. 236—241°). — In Alkohol ist sie recht schwer und in Äther fast gar nicht löslich.

$\epsilon$ -Amino- $\alpha$ -guanido-capronsäure-anhydrid-Dihydrochlorid.

10 g  $\epsilon$ -Benzoyl-amino- $\alpha$ -guanidocapronsäure werden mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure 5 Stunden am Rückflußküller erhitzt, dann die beim Er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 839 [1909].

kalten ausgeschiedene Benzoesäure abfiltriert, der Rest ausgeäthert und die salzsäure Lösung unter verminderter Druck zur Trockne verdampft. Löst man den farblosen, krystallinischen Rückstand in heißem Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure, so scheiden sich beim Erkalten mikroskopische Prismen aus, welche gegen 208° (korrig. 212°) nach vorheriger Sinterung schmelzen. Ausbeute bei der ersten Krystallisation 5.4 g, die Mutterlauge lieferte noch 0.7 g, im ganzen also 74% der Theorie.

Für die Analyse war noch einmal aus heißem Alkohol umgelöst und bei 80° unter 14 mm Druck getrocknet.

0.1676 g Sbst.: 0.2155 g CO<sub>2</sub>, 0.0995 g H<sub>2</sub>O. — 0.1795 g Sbst.: 35.2 ccm N (18°, 755 mm) — 0.1507 g Sbst.: 0.1752 g AgCl. — 0.2757 g Sbst. (im Vakuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet): 0.3237 g AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (243.09) Ber. C 34.56, H 6.64, N 23.05, Cl 29.18.  
Gef. » 35.07, » 6.64, » 22.57, » 28.76, 29.04.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol viel schwerer löslich und reagiert auf Lackmus sauer. Seine wäßrige Lösung wird von Phosphorwolframsäure gefällt. Sie gibt ferner mit Natriumpikrat einen gelben Niederschlag. Aus heißem Wasser umgelöst, bildet das Pikrat mikroskopische, gelbe Krystalle, meist schief abgeschnittene Säulen, dick oder dünn ausgebildet; manchmal sehen sie auch wie schiefe Platten aus. Sie schmelzen unter Gasentwicklung und starker Bräunung gegen 220—225° (korrig. 225—230°), nachdem schon einige Grade vorher Braunsfärbung eingetreten ist.

Aus dem Hydrochlorid die freie Base auf die gewöhnliche Weise mit Silberoxyd darzustellen, ist uns nicht gelungen. Die Umsetzung zwischen der wäßrigen Lösung des Salzes und Silberoxyd geht langsam vorstatten, und es entsteht dabei eine schwer lösliche Silberverbindung der Base. Wir haben deshalb das Hydrochlorid in wäßriger Lösung mit Silbersulfat zersetzt und aus dem Filtrat Silber und Schwefelsäure quantitativ mit Salzsäure bzw. Bariumhydroxyd gefällt. So entsteht eine stark alkalisch reagierende Lösung der Base, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind.