

Tafel 2.

Nr.	Kartoffel- blätter infil- triert mit	Gehalt der Blätter an Demissin bzw. Tomatin %	10. 6.	13. 6.	15. 6.	17. 6.	18. 6. *)	26. 6. 49.
1.	Demissin	0.6	10.0.0	10.0.0	5.0.0(5)	4.1.0(5)	4.1.0(5)	0.0.2(8)
2.	"	0.24	10.0.0	7.3.0	1.7.0(2)	1.3.4(2)	0.1.7(2)	0.0.8(2)
3.	"	0.084	10.0.0	1.8.0(1)	0.5.4(1)	0.0.9(1)		
4.	"	0.027	10.0.0	0.10.0	0.0.10			
5.	Tomatin	0.54	10.0.0	10.0.0	6.0.0(4)	4.0.0(6)	2.1.0(7)	0.0.0(10)
6.	"	0.25	10.0.0	10.0.0	4.2.0(4)	0.2.0(8)	0.2.0(8)	0.0.2(8)
7.	"	0.086	10.0.0	0.9.0(1)	0.1.8(1)	0.1.8(1)	0.0.9(1)	
8.	"	0.031	10.0.0	0.10.0	0.0.10			
9.	nicht infiltr. (Kontrolle)	—	10.0.0	1.9.0	0.2.8	0.0.9(1)		
10.	kein Futter (Hunger)	—	10.0.0	8.0.0(2)	3.0.0(7)	1.0.0(9)	0.0.0(10)	

\*) Die übrigen Larven aus Versuch 1, 2, 5, 6 wurden ab 19. 6. mit nicht infiltrierten Kartoffelblättern weitergefüttert.

Tafel 3.

Nr.	Kartoffel- blätter infil- triert mit	Solanin- gehalt im Blatt %	16. 6.	19. 6.	21. 6.	22. 6.	24. 6.	26. 6. 49.
1.	Chacoense-Solanin	0.76	10.0.0	10. 0.0	4. 5.0(1)	0.9.0(1)	0.8.1(1)	0.2.7(1)
2.	"	0.55	10.0.0	6. 4.0	0.10.0	0.4.6	0.0.10	
3.	"	0.23	10.0.0	4. 6.0	0.10.0	0.2.8	0.1.9	0.0.10
4.	"	0.08	10.0.0	0.10.0	0.10.0	0.0.10		
5.	nicht infiltriert	—	10.0.0	1. 9.0	0. 9.1	0.0.10		
6.	kein Futter (Hunger)	—	10.0.0	4. 0.0(6)	0. 0.0(10)			

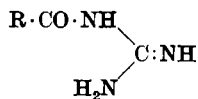
## 80. Christoph Grundmann und Elfriede Beyer: Über Triazine, I. Mittel.: Die Konstitution der Acylierungsprodukte des Guanidins.

[Aus dem Asid-Serum-Institut, Dessau.]

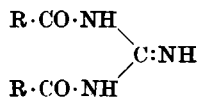
(Eingegangen am 31. März 1950.)

Die Konstitution der sog. „Anhydro-diacidylguanidine“ wurde richtiggestellt; es handelt sich in Wirklichkeit um Abkömmlinge des 1.3.5-Triazins.

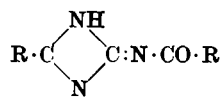
Vor längerer Zeit hat G. Korndörfer<sup>1)</sup> mitgeteilt, daß bei der Einwirkung aliphatischer Säurechloride und vornehmlich Säureanhydride auf Guanidin-



I.



II.

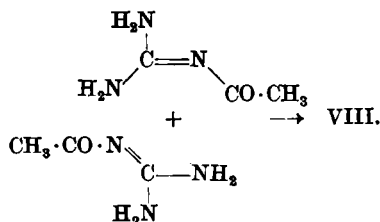
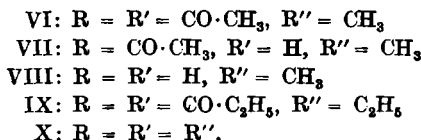
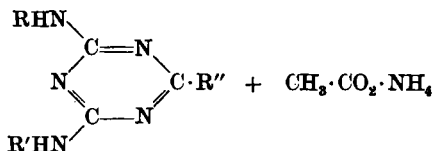
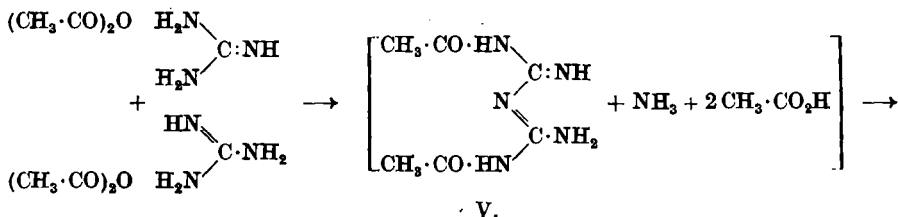
III: R = CH<sub>3</sub> IV: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

salze neben den zu erwartenden Monoacyl (I) und symmetrischen Diacyl-Verbindungen (II) merkwürdige Basen entstehen, die sich von den Diacylguanidin-

<sup>1)</sup> Arch. Pharmaz. 241, 449 [1903].

dinen durch den Mindergehalt eines Mols. Wasser unterscheiden sollen und als „Anhydro-diacidylguanidine“ bezeichnet wurden. Genauer hat Korndörfer das „Anhydro-diacetylguanidin“ untersucht und diesem auf Grund der Analysen und der folgenden Reaktionen die Formel III erteilt. Das „Anhydro-diacetylguanidin“ vom Schmp. 212° wird unter gelinden Bedingungen unter Aufnahme von einem Mol. Wasser aufgespalten zu einem „isomeren Diacetylguanidin“ vom Schmp. 265–267°, das verschieden ist von dem unter anderen Bedingungen bzw. als Nebenprodukt des „Anhydro-diacetylguanidins“ entstehenden Diacetylguanidins vom Schmp. 153°. Dieser Verbindung kommt nach ihren Reaktionen unzweifelhaft die Formel (II, R = CH<sub>3</sub>) zu. Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid geht das „Diacetylguanidin vom Schmp. 265–267°“ leicht wieder in die Anhydroverbindung über, während es aus der bei 153° schmelzenden Diacetylverbindung unter keinen Umständen gelingt, die Anhydroverbindung zu erhalten.

Eine Nachprüfung der Korndörferschen Befunde, die im Hinblick auf die Darstellung heterocyclischer Sulfonamide aus den sog. „Anhydrobasen“ interessierten, ergab zunächst, daß das „isomere Diacetylguanidin vom Schmp. 265 bis 267°“ sauerstoff-frei und in Wirklichkeit eine stickstoffhaltige heterocyclische Base ist, die als 4.6-Diamino-2-methyl-1.3.5-triazin (VIII = Acetoguanamin) identifiziert werden konnte.



Daß Korndörfer trotz seines umfangreichen analytischen Materials die Konstitution der von ihm erhaltenen Verbindungen nicht richtig deutete, ist wohl nur so zu erklären, daß er mit einer Ausnahme keine Stickstoffbestimmungen ausgeführt hat.

Das „Anhydro-diacetylguanidin“ ist demnach das 4.6-Bis-acetyl-amino-2-methyl-1.3.5-triazin (VI), das wohl über ein als Zwischenprodukt nicht faßbares „Diacetyl-biguanid“ (V) entsteht.

Mit verdünnter Ammoniak-Lösung, ja schon bei längerem Kochen mit Wasser, verseift sich die Diacetylverbindung VI leicht zu dem bereits bekannten 4-Amino-6-acetamino-2-methyl-1.3.5-triazin vom Schmp.  $284^{\circ}$  (VII)<sup>2</sup>).

Das Diacetylguanidin vom Schmp.  $153^{\circ}$  (II,  $R = CH_3$ ) wird unter den gleichen Bedingungen aufgespalten zu Monoacetyl-harnstoff.

Die Neigung acylierter Guanidine, in Derivate des 1.3.5-Triazins überzugehen, erhellt ferner aus der Beobachtung, daß das Monoacetyl-guanidin (I,  $R = CH_3$ ) vom Schmp.  $178^{\circ}$ , das man entweder nach Korndörfer aus Guanidincarbonat und Acetylchlorid (als Hydrochlorid) oder nach W. Traube<sup>3</sup>) aus freiem Guanidin und Essigester erhält, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt glatt in 4.6-Diamino-2-methyl-1.3.5-triazin (VIII) übergeht, wobei sich auch hier Ammoniumacetat abspaltet.

Ebenso wird die bekannte Nenckische Synthese der Guanamine durch trockenes Erhitzen der fettsauren Guanidinsalze<sup>4</sup>) auf der Zwischenbildung von Acylguanidinen beruhen.

Analog der Bildung von VI erhält man aus Propionsäureanhydrid und Guanidincarbonat nicht das „Anhydro-dipropionylguanidin“ (IV) Korn-dörfers, sondern das 4.6-Bis-propionylamino-2-äthyl-1.3.5-triazin (IX) vom Schmp.  $158^{\circ}$ , das durch Vergleich mit einem aus 4.6-Diamino-2-äthyl-1.3.5-triazin (Propioguanamin) synthetisch bereiteten Produkt identifiziert wurde. Daneben entstehen das symmetrische Dipropionyl-guanidin (II,  $R = C_2H_5$ ) und andere nicht näher untersuchte Verbindungen.

#### Beschreibung der Versuche<sup>5</sup>).

4.6-Bis-acetylamino-2-methyl-1.3.5-triazin (VI), „Anhydro-diacetylguanidin“ wurde nach den Angaben der Literatur<sup>1</sup>) dargestellt; Ausb. 58% d.Th. an Rohprodukt vom Schmp.  $207-209^{\circ}$ . Infolge der bereits bekannten leichten Verseifbarkeit der Verbindung<sup>2</sup>) empfiehlt sich, zur Reinigung aus Acetanhydrid umzukristallisieren. Schmp. und Misch-Schmp. mit einem nach Ostrogovich<sup>2</sup>) bereiteten Präparat  $212-214^{\circ}$ .

0.5 g von VI gehen, mit 10 ccm wäßr.  $2n$   $NH_3$  gekocht, bald völlig in Lösung; bei weiterem Kochen fällt langsam, schneller bei Zusatz von konz. Ammoniak-Lösung, ein kristalliner, pulveriger Niederschlag aus, der in Wasser schwer, in verd. Salzsäure leicht löslich ist. Er wurde durch Misch-Schmp. ( $283-284^{\circ}$ ) mit einem nach Ostrogovich<sup>2</sup>) bereiteten Präparat als 4-Amino-6-acetamino-2-methyl-1.3.5-triazin (VII) identifiziert.

3 g von VI wurden mit 6 g Magnesiumoxyd in 100 ccm Wasser 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man saugte lauwarm ab, wobei aus dem Filtrat beim Erkalten glänzende Blättchen (1.1 g) vom Schmp.  $262-265^{\circ}$  auskristallisierten. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser lagen Schmelzpunkt und Misch-Schmp. mit 4.6-Diamino-2-methyl-1.3.5-triazin (Acetoguanamin; VIII) bei  $275^{\circ}$ .

$C_4H_7N_5$  (125.1) Ber. C 38.39 H 5.64 N 55.97 Gef. C 38.10 H 5.75 N 56.04.

<sup>2</sup>) A. Ostrogovich, C. 1905 II, 1359.

<sup>3</sup>) B. 43, 3588 [1910]; dort wird bereits vermerkt, daß das Monoacetyl-guanidin bei  $178^{\circ}$  schmilzt, bei weiterem Erhitzen wieder erstarrt, um dann bei  $265^{\circ}$  zu schmelzen, ohne den Vorgang aber zu deuten. Wie wir fanden, schmilzt Formylguanidin (I,  $R = H$ ) bei  $168^{\circ}$  unter Aufschäumen (Entweichen von Ammoniak und Ameisensäure); die Schmelze erstarrt sofort wieder zu dem dann bei  $312^{\circ}$  schmelzenden 2.4-Diamino-1.3.5-triazin (X = Formoguanamin). <sup>4</sup>) B. 9, 228 [1876]. <sup>5</sup>) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

Das aus dem Diamino-methyl-triazin VIII durch Kochen mit viel Acetanhydrid erhaltene 4.6-Bis-acetyl-amino-2-methyl-1.3.5-triazin<sup>2)</sup> gab im Misch-Schmelzpunkt mit Korndörfers „Anhydro-diacetylguanidin“ keine Erniedrigung.

4.6-Bis-propionyl-amino-2-äthyl-1.3.5-triazin (IX), „Anhydro-dipropionylguanidin“ ist noch empfindlicher gegen hydrolytische Einflüsse als die entsprechende Acetylverbindung VI. Bei öfterem Umkrystallisieren des nach Korndörfer erhaltenen Rohproduktes aus Wasser oder Alkohol erhält man unscharfe Schmelzpunkte, die sich bis 200° hinziehen. Am besten krystallisiert man das Rohprodukt aus Dioxan + Tetrachlorkohlenstoff mehrfach um; Schmp. 157–158.5°.

$C_{11}H_{17}N_5O_2$  (251.3) Ber. C 52.57 H 6.82 N 27.87

Gef. C 52.30, 52.04 H 6.56, 6.37 N 28.13, 28.01.

Der Schmelzpunkt des aus 0.9 g 4.6-Diamino-2-äthyl-1.3.5-triazin (Propionguanamin) durch Kochen mit 5 cm Propionsäureanhydrid erhaltenen Produktes lag nach Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff bei 158.5–159°; der Misch-Schmelzpunkt mit IX war ohne Erniedrigung.

Eine gute Ausbeute an IX erhält man nach beiden Verfahren nur, wenn man von völlig reinem, insbesondere halogenfreiem Propionsäureanhydrid ausgeht.

## 81. Friedrich Weygand und Walter Rupp: Eine neue Synthese von Chinoliniumverbindungen, I. Mitteil.: 6-Carboxy-chinolinium-Verbindungen und ihre 3-Brom-Derivate\*).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 13. März 1950.)

Durch Kondensation von *N*-Benzyl-, *N,N*-Dibenzyl-, *N*-Methyl- und *N*-Methyl-*N*-benzyl-*p*-amino-benzoesäuren mit Acroleindibromid oder  $\alpha$ -Brom-acrolein bzw. 2.2.3-Tribrom-propionaldehyd in siedendem Dioxan gelang die direkte Synthese von Chinolinium-carbonsäuren-(6) bzw. 3-Brom-chinolinium-carbonsäuren-(6) in guten Ausbeuten.

Während Pyridin mit Acroleindibromid (2.3-Dibrom-propionaldehyd; I) leicht das quartäre *N*-[2-Formyl-2-brom-äthyl]-pyridinium-bromid bildet<sup>1)</sup>, nimmt die Einwirkung von I auf *N,N*-Dibenzyl-*p*-amino-benzoesäure (II) in siedendem Dioxan einen anderen Verlauf. Es entsteht nicht das einfache Additionsprodukt  $C_{24}H_{23}O_3NBr_2$ , sondern eine quartäre Verbindung der Summenformel  $C_{17}H_{14}O_2NBr$ . Die nähere Untersuchung ergab, daß unter Abspaltung von je 1 Mol. Benzylbromid und Wasser aus den Komponenten das 1-Benzyl-6-carboxy-chinolinium-bromid (III) gebildet worden ist. Das abgespaltene Benzylbromid, das sich auch durch seinen stechenden Geruch zu erkennen gab, wurde als Phenylbenzyläther identifiziert. Die Konstitution von III ergab sich durch die Identität mit der aus Chinolin-carbonsäure-(6) und Benzylbromid erhaltenen quartären Verbindung.

Die Bildung der quartären Chinolinium-Verbindung III aus I und II erfolgt bemerkenswert leicht und in guter Ausbeute (bis 75%, ber. auf eingesetztes II). Schon nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen in Dioxan ist der größte Teil des entstandenen III auskrystallisiert.

\*) Die vorliegende Untersuchung wurde 1948 begonnen.

<sup>1)</sup> M. E. Hultquist u. Mitarbb., Journ. Amer. chem. Soc. 70, 23 [1948].