

heiß abgesaugt und die Lösung i. Vak. eingedampft. Der Rückstand kristallisiert vollständig; er wird aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 180°; Ausb. 72% d.Theorie.

$$[\alpha]_D^{20}: -66.0^\circ \text{ (Wasser, } c = 1.8)$$

Lävoglucosan aus  $\beta$ -Phenyl-D-glucosid: 100 g Austauscher in 200 ccm Wasser werden auf dem Dampfbade auf 95° erhitzt, 2 g  $\beta$ -Phenyl-D-glucosid (in wenig Wasser angeschlämmt) eingetragen und weiterhin 6 Stdn. erhitzt. Nach dem Absaugen und Eindampfen der Lösung wird ein Sirup erhalten. Dieser wird mit Pyridin-Acetanhydrid wie üblich acetyliert. Aus dem Acetylierungsprodukte werden beim Umlösen aus Alkohol 0.25 g Lävoglucosan-triacetat (8% d.Th.) erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 110°.

$$[\alpha]_D^{20}: -45.7^\circ \text{ (Äthanol, } c = 0.75)$$

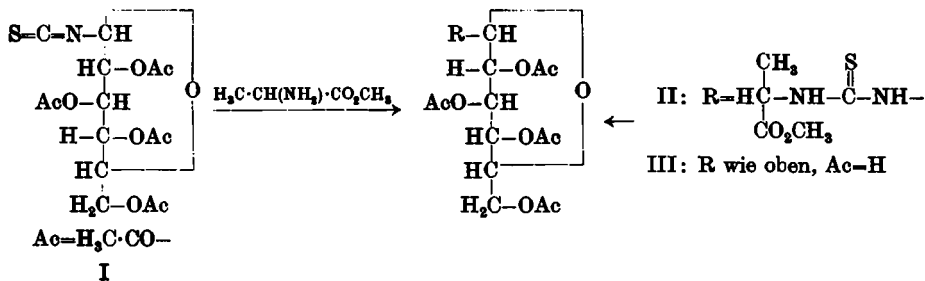
## 75. Fritz Micheel und Wilhelm Brunkhorst<sup>1)</sup>: Synthese von Glucosylverbindungen substituierter Thioharnstoff- und Guanidinderivate

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)]

(Eingegangen am 10. Januar 1955)

Aus 2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucose-1-isothiocyant werden mit Aminosäure-estern oder den freien Säuren Thioureido-Derivate gewonnen. Durch Verseifen der Acetylgruppen erhält man die entsprechenden Derivate der freien Glucose. Es werden so Glucose-derivate des DL-Alanins, L-Tyrosins, der L-Glutaminsäure, *p*-Aminobenzoessäure und *p*-Amino-salicylsäure dargestellt. Aus diesen Thioureido-Verbindungen können *S*-Alkyläther der *iso*-Form gewonnen werden. Diese konnten aber nicht mit Aminen zu Guanidinderivaten umgesetzt werden. Stellt man aus ihnen jedoch durch Entschwefeln Carbo-diimide her, so reagieren diese mit Aminogruppen von Aminosäuren oder Aminen unter Bildung von Guanidinderivaten.

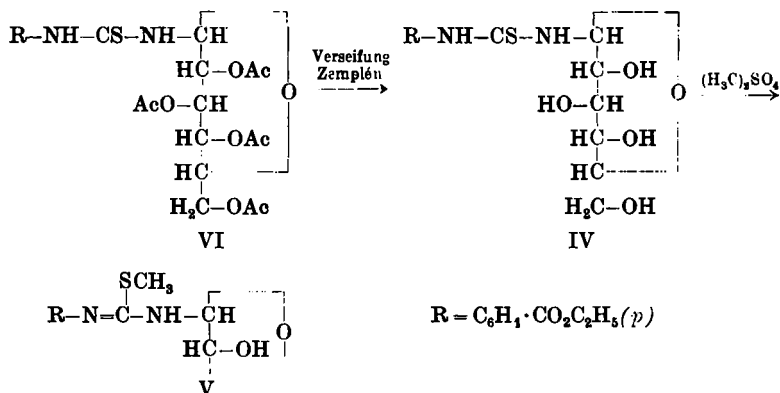
In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> wurde die Umsetzung von Tetraacetyl-D-glucose-1-cyanat mit Proteinen beschrieben, die zu Glucose-ureido-Derivaten führt. Wir berichten im folgenden über die Synthese von Thioharnstoff- und Guanidinderivaten, die aus 2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucose-1-isothiocyant (I) mit den Estern verschiedener aliphatischer und aromatischer Aminosäuren erhalten werden (II). Aus diesen werden durch Verseifen der Acetylgruppen die betreffenden Glucosyl-thioureido-Verbindungen (III) gewonnen.



<sup>1)</sup> Dissertat. W. Brunkhorst, Münster 1954.

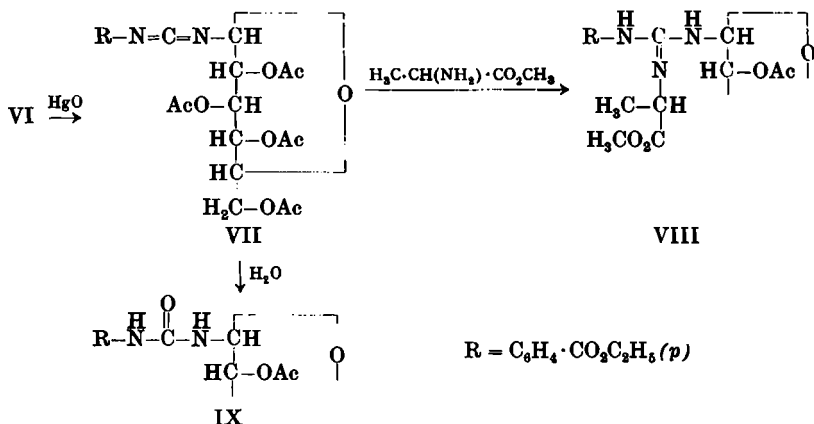
<sup>2)</sup> F. Micheel u. K. Schmidt, Makromolekulare Chem. 8, 210 [1949].

Eine Übersicht über die Umsetzungsprodukte einer Reihe von  $\alpha$ -Aminosäuren bzw. ihrer Ester wird weiter unten angegeben. Auch *p*-Amino-benzoesäure-äthylester wurde zu diesen Reaktionen verwendet. Das erhaltene Thioharnstoffderivat (VI) kann selbst oder nach der Verseifung der Acetylgruppen (IV) mit Dimethylsulfat in das zugehörige *S*-Methyl-isothioharnstoff-Derivat übergeführt werden (V).



Es gelang aber bisher nicht, Stoffe vom Typ V in der früher mit Mono-glucosyl-isothioharnstoff-Äthern beschriebenen Art<sup>3)</sup> mit Aminosäuren oder Eiweißstoffen zu Guanidinderivaten umzusetzen.

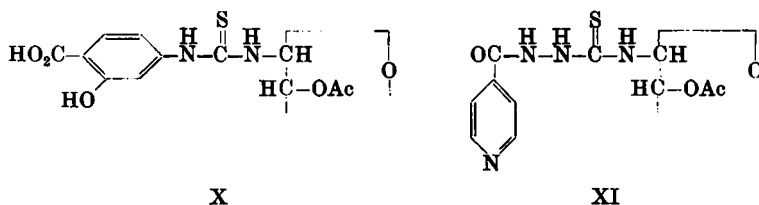
Dies wurde jedoch auf folgendem Wege erreicht: Man überführt die Thioharnstoff-glucose-Derivate vom Typ VI durch Einwirkung von Quecksilber(II)-oxyd in die Carbo-diimid-Derivate (VII) und setzt diese unmittelbar mit Aminoderivaten zu Guanidinderivaten um, wofür ein Beispiel gegeben wird.



Die gebildeten Carbo-diimide lassen sich durch Umsetzen ihrer Chloroform-Lösungen mit Wasser in die entsprechenden Harnstoffderivate überführen: VII gibt *N*-[Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl]-*N'*-[4-carbäthoxy-phenyl]-harnstoff (IX).

<sup>3)</sup> F. Micheel, W. Berlenbach u. K. Weichbrodt, Chem. Ber. 85, 189 [1952].

Von weiteren biochemisch wirksamen Stoffen wurden als Glucosylderivate diejenigen der *p*-Amino-salicylsäure bzw. ihres Methylesters und des Isonicotinsäure-hydrazids gewonnen. Man erhält den *N*-[2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl]-*N'*-[3-oxy-4-carboxy-phenyl]-thioharnstoff (X) bzw. den entspr. Methylester und das 1-Isonicotinoyl-4-[2.3.4.6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl]-thiosemicarbazid (XI).



Die beschriebenen Synthesen zeigen, daß es auf den eingeschlagenen Wegen möglich ist, Thioharnstoff- und disubstituierte Guanidinderivate von Kohlenhydraten mit verschiedenartigen Amino-Verbindungen zu verknüpfen. Die Synthesewege werden weiter verfolgt, auch in Richtung auf Eiweißderivate.

#### Zusammenstellung der bisher synthetisierten Stoffe

[Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-aminothioformyl]-DL-alanin-methyl- bzw. -äthylester (II)  
[Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-aminothioformyl]-L-tyrosin-methyl- bzw. -äthylester (entspr. II).

[Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-aminothioformyl]-L-glutaminsäure-diäthylester (entspr. II).  
*N*-[Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl]-*N'*-[4-carbäthoxy-phenyl]-thioharnstoff (VI).

VI wird zum *N*- $\beta$ -D-Glucosyl-*N'*-[4-carbäthoxy-phenyl]-thioharnstoff (IV) verseift (nach Zemplén) und aus letzterem die freie Säure durch Barytverseifung erhalten.

IV gibt mit Dimethylsulfat den *N*- $\beta$ -D-Glucosyl-*N'*-[4-carbäthoxy-phenyl]-isothioharnstoff-methyläther (V) (isoliert als Pikrat).

Wird VI analog methyliert, so erhält man den *N*-[Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl]-*N'*-[4-carbäthoxy-phenyl]-isothioharnstoff-methyläther (isoliert als Pikrolonat).

*N'*-[Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl]-*N''*-[4-carbäthoxy-phenyl]-*N'''*-phenyl-guanidin (entspr. VIII), das als freie Base, als Dihydrochlorid und als Pikrat isoliert wurde.

*N'*-[Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl]-*N''*-[4-carbäthoxy-phenyl]-*N'''*-methyl-guanidin (entspr. VIII), als Hydrochlorid und Pikrat isoliert.

*N*-[*N'*-(Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl)-*N''*-(4-carbäthoxy-phenyl)-guanyl]-DL-alanin-methylester (VIII), isoliert als freie Base, als Hydrochlorid und als Pikrat.

*N'*-[Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl]-*N''*, *N'''*-bis-[4-carbäthoxy-phenyl]-guanidin, isoliert als Hydrochlorid und als Pikrat.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeiten.

#### Beschreibung der Versuche

[2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-aminothioformyl]-DL-alanin-methylester (II): 1.95 g 2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucose-isothiocyanat (I) werden mit 0.695 g DL-Alanin-methylester-hydrochlorid in 25 cm absol. Chloroform gelöst und nach Zugabe von 2 cm Pyridin 3 Stdn. bei 70° gehalten. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Sirup mit 50 cm warmem Wasser digeriert, anschließend mit Eis gekühlt, das Wasser abgossen und der Rückstand aus 20 cm 50-proz.

Äthanol umkristallisiert. Zur Analyse wird noch zweimal umkristallisiert. Die Substanz ist gut löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Äther. Ausb. 34% d.Th., Schmp. 132°.

$[\alpha]_D^{25}$ : +5° (Chloroform,  $c = 1$ )

$C_{18}H_{25}O_{11}N_2S$  (492.5) Ber. C 46.33 H 5.73 N 5.50 Gef. C 46.00 H 5.52 N 5.72

Der Äthylester wurde unter analogen Bedingungen erhalten. Schmp. 152°.

$[\alpha]_D^{25}$ : +13.5° (Chloroform,  $c = 1$ )

$C_{20}H_{30}O_{11}N_2S$  (506.5) Ber. C 47.42 H 5.97 N 5.53 Gef. C 47.23 H 5.69 N 5.90

N-[2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-aminothioformyl]-L-tyrosin-methylester (entspr. II): 1.94 g I werden in 25 ccm absol. Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 1.15 g L-Tyrosin-methylester-hydrochlorid und 2 ccm Pyridin wird unter starkem Rühren bei 70° gehalten, bis aller Tyrosinester gelöst ist. Die Aufarbeitung geschieht analog II. Umkristallisiert wird einmal aus 50-proz. Äthanol, anschließend mehrmals aus wenig absol. Methanol. Ausb. 48% d.Th.; Schmp. 186°.

$[\alpha]_D^{25}$ : +80.7° (Chloroform,  $c = 1$ )

$C_{25}H_{32}O_{12}N_2S$  (584.6) Ber. C 51.36 H 5.52 N 4.80 Gef. C 51.27 H 5.60 N 4.79

Der Äthylester wird unter den gleichen Bedingungen erhalten. Schmp. 114–115°.

$[\alpha]_D^{25}$ : +53.0° (Chloroform,  $c = 1$ )

$C_{26}H_{34}O_{12}N_2S$  (598.6) Ber. C 52.15 H 5.73 N 4.68 Gef. C 52.00 H 5.71 N 4.83

N-[2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-aminothioformyl]-L-glutaminsäure-diäthylester (entspr. II): 1.94 g Verb. I und 1.19 g L-Glutaminsäure-diäthylester-hydrochlorid werden analog II umgesetzt und aufgearbeitet. Aus absol. Alkohol umkristallisiert, Schmp. 121°; Ausb. 70% d.Theorie.

$[\alpha]_D^{25}$ : +6.6° (Chloroform,  $c = 1$ )

$C_{24}H_{30}O_{13}N_2S$  (592.6) Ber. C 48.62 H 6.12 N 4.73 Gef. C 48.27 H 6.54 N 5.00

N-[2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl]-thioureido-4-amino-benzoesäure-äthylester (VI): 3.89 g I und 1.65 g 4-Amino-benzoesäure-äthylester werden in 50 ccm absol. Chloroform gelöst und 4 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß umgesetzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Lösen des Sirups in 30 ccm absol. Methanol tritt Kristallisation ein. Aus absol. Methanol umkristallisiert, Schmp. 175°; Ausb. 90% d.Theorie.

$[\alpha]_D^{25}$ : -30° (Chloroform,  $c = 1$ )

$C_{24}H_{30}O_{11}N_2S$  (554.6) Ber. C 51.95 H 5.45 N 5.05 Gef. C 51.60 H 5.39 N 5.18

N-[2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl]-N'-[4-carbäthoxy-phenyl]-isothioharnstoff-methyläther: 2.77 g VI werden in 60 ccm absol. Chloroform gelöst und nach Zugabe von 630 mg Dimethylsulfat 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird mit gesättigter Natriumcarbonatlösung und zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird durch Umfällen aus absol. Äther mit Petroläther gereinigt.

$[\alpha]_D^{25}$ : -47° (Methanol,  $c = 1$ )

$C_{25}H_{32}O_{11}N_2S$  (568.6) Ber. C 52.81 H 5.68 N 4.93 S 5.64

Gef. C 51.89 H 5.82 N 5.02 S 5.82

Das Pikrolonat wird aus absol. Äthanol erhalten. Schmp. 152–153°.

$C_{25}H_{32}O_{11}N_2S \cdot C_{10}H_8O_5N_4$  (832.8) Ber. C 50.48 H 4.84 N 10.10

Gef. C 50.22 H 5.01 N 9.71

N- $\beta$ -D-Glucosyl-N'-[4-carbäthoxy-phenyl]-thioharnstoff (IV): 2 g VI werden mit 2 ccm absol. Methanol aufgeschlämmt und mit 0.2 ccm einer 0.1-proz. Natrium-methylat-Lösung versetzt. Bei 1-tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur geht alles in Lösung. Es wird i. Vak. zum Sirup eingedampft und aus Methanol-Äther umkristallisiert (Impfen). Schmp. 148–150°.

$[\alpha]_D^{25}$ : -44° (Methanol,  $c = 1$ )

$C_{16}H_{22}O_7N_2S$  (386.4) Ber. C 49.70 H 5.71 N 7.26 Gef. C 48.91 H 5.60 N 7.37

N-Glucosyl-N'-[4-carbäthoxy-phenyl]-isothioharnstoff-methyläther(V): 770 mg IV werden in 15 ccm absol. Methanol gelöst und mit der äquimolaren Menge (252 mg)

Dimethylsulfat unter Schütteln versetzt. Man erwärmt 30 Min. auf dem Wasserbad und fällt mit Äther aus. Nach dem Trocknen i. Vak. wird ein pulverisierbares, hygroscopisches Glas erhalten.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-47^\circ$  (Methanol,  $c = 1$ )

Pikrat (aus Wasser), Schmp.  $69-70^\circ$ .

$C_{17}H_{24}O_7N_2S \cdot C_6H_5O_7N_3$  (639.3) Ber. C 43.19 H 5.83 N 10.95

Gef. C 43.97 H 4.43 N 11.21

*N*-[2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl]-*N'*-[3-oxy-4-carboxy-phenyl]-thioharnstoff (X): 1.94 g I und 0.765 g 4-Amino-salicylsäure werden in 35 ccm Pyridin 4 Stdn. auf  $70^\circ$  erwärmt. Anschließend wird i. Vak. abgedampft und der Sirup mehrfach mit natriumcarbonathaltigem Wasser verrieben. Das Produkt wird sodann mehrfach aus Methanol und aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 320 mg (12% d.Th.). Schmp.  $115-116^\circ$ .

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-29^\circ$  (Methanol,  $c = 1$ ); positive  $Fe^{III}$ -Reaktion.

$C_{22}H_{24}O_{12}N_2S$  (542.5) Ber. C 48.69 H 4.83 N 5.16 Gef. C 48.80 H 4.81 N 5.74

Methylester von X: 1.94 g I und 840 mg 4-Amino-salicylsäure-methylester werden in 40 ccm Chloroform 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand unter Zusatz von Aktivkohle aus Methanol mehrfach umkristallisiert. Ausb. 1.7 g (62% d.Th.). Schmp.  $177-178^\circ$ .

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-32^\circ$  (Methanol,  $c = 1$ ). Positive  $Fe^{III}$ -Reaktion.

$C_{23}H_{26}O_{12}N_2S$  (556.5) Ber. C 49.60 H 5.07 N 5.04 Gef. C 49.07 H 5.31 N 4.83

1-Isonicotinoyl-4-[2.3.4.6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl]-thiosemicarbazid (XI): 3.89 g I und 1.37 g Isonicotinsäure-hydrazid werden in 60 ccm Pyridin 4 Stdn. auf  $70^\circ$  erhitzt. Nach Abdampfen des Pyridins i. Vak. wird aus Methanol (Zusatz von Aktivkohle) umkristallisiert. Ausb. 4.2 g (79.9% d.Th.). Zur Analyse wird mehrfach aus Methanol unkristallisiert. Schmp.  $166-167^\circ$ . Die Substanz färbt sich beim Erhitzen gelb.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $+3.5^\circ$  (Chloroform,  $c = 1$ )

$C_{21}H_{26}O_{10}N_4S$  (526.6) Ber. C 47.00 H 5.07 N 10.64 Gef. C 47.54 H 5.23 N 10.14

*N'*-[2.3.4.6-Tetraacetyl-glucosyl]-*N''*-[4-carbäthoxy-phenyl]-*N'''*-phenylguanidin (entspr. VIII): 2.5 g VI werden in 100 ccm Chloroform gelöst und mit frisch gefälltem, in 22 ccm Wasser aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd (molares Verhältnis 1:2.5) 7-8 Min. gut geschüttelt. Das gelbe HgO färbt sich sofort unter Bildung von HgS schwarz. Es wird unmittelbar durch eine große Glasfritte (G 2) gesaugt und dabei die Chloroformschicht von der wäßr. Phase getrennt (gegebenenfalls noch im Scheidetrichter getrennt). Die mit Calciumchlorid getrocknete Chloroformlösung des *N*-[2.3.4.6-Tetraacetyl-glucosyl]-*N'*-[4-carbäthoxy-phenyl]-carbo-diimids (VII) muß sofort mit Aminosäureestern oder Aminen umgesetzt werden. (Umsetzung mit Wasser siehe nächster Versuch.) 50 ccm der Carbo-diimid-Lösung werden in eine Chloroformlösung gegeben, die 420 mg Anilin enthält. Gleichzeitig gibt man noch einige Gramm Calciumchlorid hinzu. Nach 1 Stde. wird abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Der Rückstand wird durch nochmaliges Umfällen aus Essigester mit Petroläther gereinigt.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-54^\circ$  (Methanol,  $c = 1$ )

$C_{30}H_{35}O_{11}N_3$  (613.6) Ber. C 58.70 H 5.75 N 6.85 Gef. C 56.88 H 5.32 N 6.15

Die schwere Verbrennbarkeit und der amorphe Charakter dieses und der folgenden Guanidinderivate erklären die z.Tl. unbefriedigenden Analysenwerte. Die Bildung von Hydrochloriden und Pikraten bestätigen jedoch die angegebenen Strukturen.

Das Dihydrochlorid wird durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die äther. Lösung gewonnen. Sintern ab  $100^\circ$ , Schmp.  $103^\circ$  (Zers.).

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-57.5^\circ$  (Methanol,  $c = 1$ )

$C_{30}H_{35}O_{11}N_3 \cdot 2HCl$  (686.3) Ber. C 52.48 H 5.43 N 6.12 Cl 10.33

Gef. C 53.79 H 5.18 N 6.09 Cl 9.64

Pikrat: Amorph, sintert ab  $97^\circ$ ; Schmp.  $121^\circ$ .

$C_{30}H_{35}O_{11}N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$  (842.6) Ber. C 51.29 H 4.55 N 9.98

Gef. C 50.55 H 4.69 N 8.68

*N*-[2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl]-*N'*-[4-carbäthoxy-phenyl]-harnstoff (IX): 25 ccm der Chloroformlösung von VII (siehe oben) werden mit 2 ccm Wasser 1 Stde. auf der Maschine geschüttelt. Sodann wird i. Vak. zur Trockne gedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. nach nochmaligem Umkristallisieren 520 mg (86% d.Th.); Schmp. 114°.

$[\alpha]_D^{25}$ : -27° (Methanol,  $c = 1$ )

$C_{24}H_{30}O_{12}N_2$  (538.3) Ber. C 53.50 H 5.62 N 5.21 Gef. C 53.46 H 5.60 N 5.35

*N'*-[2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl]-*N''*-[4-carbäthoxy-phenyl]-*N'''*-methyl-guanidin (entspr. VIII): In 50 ccm einer wie oben bereiteten Chloroformlösung des *N*-[2.3.4.6-Tetraacetyl-glucosyl]-*N'*-[4-carbäthoxy-phenyl]-carbo-diimids wird ein langsamer Strom von trockenem Methylamin eingeleitet. Anschließend wird die Chloroformlösung in 250 ccm Petroläther (60–90°) gegeben. Es fällt ein heller Sirup. Zur Darstellung des Hydrochlorids wird der Sirup in 150 ccm absol. Äther gelöst. Bei Zugabe einer äther. Chlorwasserstoff-Lösung fällt das Hydrochlorid pulverig aus. Ausb. 72% d. Theorie.

$[\alpha]_D^{25}$ : -24° (Methanol,  $c = 1$ )

$C_{25}H_{33}O_{11}N_3 \cdot HCl$  (588.0) Ber. C 51.05 H 5.83 N 7.15 Cl 6.03

Gef. C 51.43 H 5.31 N 7.62 Cl 7.50

Pikrat

$C_{25}H_{33}O_{11}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$  (780.7) Ber. C 47.67 H 4.65 N 10.77

Gef. C 49.51 H 4.75 N 10.33

*N*-[*N'*-(2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl)-*N''*-(4-carbäthoxy-phenyl)-guaninyl]-D,L-alanin-methylester (VIII): 50 ccm einer wie oben bereiteten Chloroformlösung des Carbo-diimids VII werden in eine Chloroform-Lösung gegeben, die 465 mg n,l-Alanin-methylester enthält. Nach 1 Stde. wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Der erhaltene Sirup wird aus wenig absol. Essigester mit Petroläther (60 bis 90°) fraktioniert gefällt. Ausb. 78% d.Theorie.

$[\alpha]_D^{25}$ : +7° (Methanol,  $c = 1$ )

$C_{28}H_{37}O_{13}N_3$  (623.3) Ber. C 53.90 H 5.99 N 6.74 Gef. C 55.33 H 6.04 N 7.43

Hydrochlorid  $[\alpha]_D^{25}$ : +10° (Methanol,  $c = 1$ )

$C_{28}H_{37}O_{13}N_3 \cdot HCl$  (659.8) Ber. C 50.92 H 5.80 N 6.37 Cl 5.37

Gef. C 50.51 H 5.29 N 7.57 Cl 5.36

Pikrat

$C_{28}H_{37}O_{13}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$  (853.7) Ber. C 47.83 H 4.85 N 9.80

Gef. C 51.79 H 5.18 N 9.63

*N'*-[2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl]-*N''*,*N'''*-bis-[4-carbäthoxy-phenyl]-guanidin: Zu 50 ccm einer wie oben bereiteten Carbo-diimid-Lösung werden 750 mg in Chloroform gelösten 4-Amino-benzoesäure-äthylesters gegeben. Das Rohprodukt wird aus Essigester mit Petroläther fraktioniert gefällt: farbloses, amorphes Pulver.

$[\alpha]_D^{25}$ : -42° (Methanol,  $c = 1$ )

$C_{33}H_{39}O_{15}N_3$  (685.7) Ber. C 57.80 H 5.73 N 6.11 Gef. C 54.35 H 5.74 N 5.74

Hydrochlorid  $[\alpha]_D^{25}$ : -44° (Methanol,  $c = 1$ )

$C_{33}H_{39}O_{15}N_3 \cdot HCl$  (722.1) Ber. C 54.88 H 5.58 N 5.82 Cl 4.89

Gef. C 52.91 H 6.19 N 5.89 Cl 4.19

Pikrat

$C_{33}H_{39}O_{15}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$  (914.8) Ber. C 51.20 H 4.63 N 9.17

Gef. C 49.03 H 5.65 N 8.38