

41. Notiz über das sog. Benzolsulfonyl-guanidin und ähnliche Verbindungen

von P. Karrer und A. Epprecht.

(13. III. 41.)

Zum Nachweis des Guanidins wird das schwer lösliche Benzolsulfonyl-guanidin empfohlen, das sich bei der Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf alkalische Guanidinlösungen bilden soll¹⁾.

Die unter diesen Bedingungen entstehende Guanidinverbindung ist indessen, wie wir festgestellt haben, nicht das Benzolsulfonylderivat, sondern das Guanidinsalz der Benzolsulfonsäure, das sich durch Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnet. Dieselbe Substanz wird auch durch Zusammengeben von Lösungen der Benzolsulfonsäure und des Guanidins oder Guanidinecarbonats erhalten.

In entsprechender Weise erhält man aus p-Nitrobenzolsulfonylchlorid und Guanidin in wässriger alkalischer Lösung oder aus p-Nitrobenzolsulfosäure und Guanidin das in Wasser schwer lösliche Guanidinsalz der p-Nitrobenzolsulfosäure. Die katalytische Reduktion dieses Salzes ergibt das in Wasser leicht lösliche p-aminobenzolsulfonsaure Guanidin.

Experimentelles.

Guanidinsalz der p-Nitrobenzolsulfosäure.

5,7 g Guanidinium-nitrat und 10 g Nitrobenzolsulfochlorid werden in einer Mischung von 10 cm³ 33-proz. Natronlauge und 50 cm³ Wasser durch 10 Minuten Kochen auf dem Wasserbad gelöst. Dann lässt man erkalten, nutsche den ausfallenden Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Äthanol um. Nach einer weiteren Krystallisation aus Wasser sind die Krystalle frei von Chlorionen und schmelzen nach dem Trocknen zwischen 250 und 252° C. Die Analyse stimmt für das Guanidiniumsalz der p-Nitrobenzolsulfosäure, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3^- \cdot C(NH_2)_3^+$.

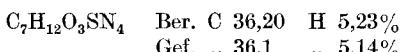
$C_7H_{10}O_5N_4S$ Ber. C 32,04 H 3,81 N 21,38 S 12,23%
Gef. „ 32,27 „ 3,85 „ 21,47 „ 12,43%

So lässt sich denn auch beim Zugeben von einer wässrigen Pikrinsäurelösung zu einer Lösung der erhaltenen Verbindung Guanidiniumpikrat ausfällen. Die nach der obigen Methode erwähnte Verbindung entsteht auch beim Zusammengeben von p-Nitrobenzolsulfosäure und Guanidiniumsalzen. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung sowie der Mischschmelzpunkt mit der obigen sind identisch.

¹⁾ D. Ackermann, Z. physiol. Ch. **47**, 366 (1906).

Reduktion von p-Nitrobenzolsulfosaurem Guanidinium.

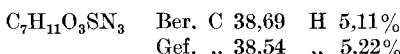
1 g des Guanidiniumsalzes wurde in 60 cm³ reinstem Äthanol gelöst und mit Platin-Katalysator in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Es erfolgt sehr rasche Wasserstoffaufnahme, die nach Verbrauch von etwas mehr als der theoretisch notwendigen Menge Wasserstoff unterbrochen wurde. Es wird vom Katalysator abfiltriert, die Lösung im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand, der in Wasser ausserordentlich gut löslich ist, aus Alkohol zweimal umkristallisiert. Die kleinen glänzenden Blättchen schmelzen nach dem Trocknen scharf bei 216° C.



Guanidinsalz der Benzolsulfonsäure.

Unter Einhaltung der von *Ackermann*¹⁾ gegebenen Darstellungs-vorschrift für Benzolsulfonyl-guanidin oder durch Zusammenbringen wässriger Lösungen von Benzolsulfonsäure und Guanidin erhält man eine Verbindung, welche die in der erwähnten Mitteilung angegebenen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit) besitzt.

Analyse, Darstellungsweise und übriges Verhalten beweisen jedoch, dass das Guanidinsalz der Benzolsulfonsäure vorliegt.



Zürich, Chemisches Institut der Universität.

42. Über Steroide.

(29. Mitteilung²)).

Höhere Homologe des Progesterons und Desoxy-corticosteron-acetats

von A. Wettstein.

(18. III. 41.)

In den letzten Arbeiten der Untersuchungsreihe über Homologe der Keimdrüsenhormone²⁾³⁾ wurde u. a. gezeigt, dass die Wirkung des Progesterons abnimmt, wenn die Acetylseitenkette durch einen Formyl- oder Propionylrest ersetzt ist. Die letzte Verbindung, ein höheres Homologes des Progesterons mit der Seitenkette —CO—CH₂—CH₃, wies noch eine recht beträchtliche Corpus luteum-Hormon-Wirkung auf. So musste es interessieren, welche Wirksamkeit Verbindungen

¹⁾ I. c. ²⁾ 28. Mitteilung s. Helv. **23**, 1371 (1940).

³⁾ Helv. **23**, 400 (1940).