

### 370. Hans Beyer und Theodor Pyl: Über Guanyl- und Nitroguanylhydrazone von $\alpha$ -Halogenketonen

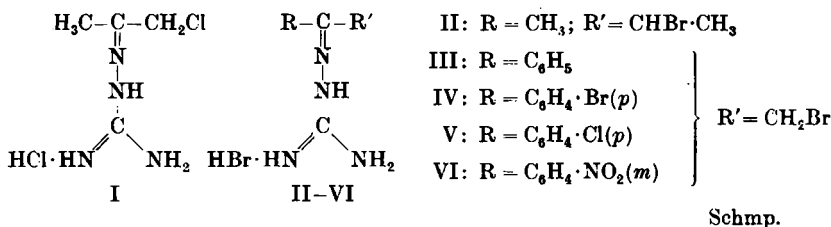
[Aus dem Institut für organische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald]  
(Eingegangen am 4. August 1956)

Die von uns verwendeten  $\alpha$ -Halogenketone reagieren mit Aminoguanidin und Nitroaminoguanidin in mineralaurer Lösung zu den entsprechenden Hydrazonen. Die Guanylhydrazone sind nur als Salze beständig und werden schon durch Wasser zu den Hydroxy-Verbindungen verseift. Ringschlußreaktionen zu 1.2.4-Triazin-Derivaten treten hierbei nicht ein.

Im Rahmen der im hiesigen Institut durchgeführten Untersuchungen über die verschiedenartigen Reaktionsmöglichkeiten zwischen  $\alpha$ -Halogenketonen und Verbindungen mit der Atomgruppierung  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}=\text{S}$  (Thiosemicarbazid, Thiocarbohydrazid und Dithiocarbazinsäure-methylester) wurden als

schwefelfreie Komponenten Aminoguanidin und Nitroaminoguanidin mit in den Kreis der Versuche einbezogen. Umsetzungen dieser Art sind bisher nur von J. Thiele und E. Dralle<sup>1)</sup> ausgeführt worden. Sie stellten lediglich fest, daß sich bei der Einwirkung von Aminoguanidin-nitrat auf Mono-, Di- und Trichloracetaldehyd primär die Guanylhydrazone bilden, die bereits in wäßriger Lösung unter  $\text{HCl}$ -Abspaltung zu Hydroxy-Verbindungen verseift werden.

Zunächst konnten wir durch Kondensation einiger  $\alpha$ -Halogenketone mit Aminoguanidin in 1 *n* alkohol. Mineralsäure bei Raumtemperatur nachstehende Guanylhydrazone in Form ihrer gut kristallisierenden Salze darstellen:



Schmp.

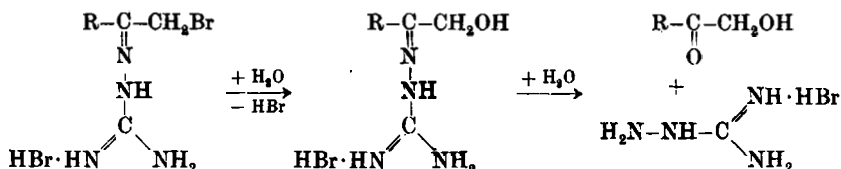
Chloraceton-guanylhydrazon-hydrochlorid (I) .....	171°
3-Brom-butanon-(2)-guanylhydrazon-hydrobromid (II) .....	161°
$\omega$ -Brom-acetophenon-guanylhydrazon-hydrobromid (III) .....	198°
4, $\omega$ -Dibrom-acetophenon-guanylhydrazon-hydrobromid (IV) ...	218°
4-Chlor- $\omega$ -brom-acetophenon-guanylhydrazon-hydrobromid (V) ..	209°
3-Nitro- $\omega$ -brom-acetophenon-guanylhydrazon-hydrobromid (VI)	228°

Bei niedrigerer Säurekonzentration verlaufen diese Umsetzungen nur langsam und unvollständig; durch 4–5 *n* Säure werden die Guanylhydrazone wieder in ihre Ausgangsstoffe gespalten. Auffallend ist, daß sich  $\alpha$ -Brom-propioiphenon und Desylchlorid unter gleichen Bedingungen nicht mit Aminoguanidin kondensieren lassen.

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 302, 275 [1898].



Schon beim Umkristallisieren obiger Salze aus wäßrig-alkohol. Lösung in der Wärme tritt Hydrolyse des aliphatisch gebundenen Halogenatoms ein unter Bildung der  $\alpha$ -Hydroxy-keton-guanylhyazone, die jedoch in der Siedehitze meist weiter zerfallen. Auf diese Weise wurden z. B. die Salze III, IV und V nach folgendem Reaktionsschema in Aminoguanidin-hydrobromid und das betreffende  $\omega$ -Hydroxy-acetophenon gespalten:



Eine Ausnahme macht die Verbindung VI, die in 3-Stellung des Phenylkerns eine Nitrogruppe trägt. Hier bleibt die Hydrolyse auf der Zwischenstufe stehen, und man isoliert auch bei längerem Erhitzen in wäßriger Lösung das beständige 3-Nitro- $\omega$ -hydroxy-acetophenon-guanylhyazone-hydrobromid vom Schmp. 210°.

Andererseits lassen sich die von uns erhaltenen  $\omega$ -Hydroxy-acetophenone mit Aminoguanidin nicht mehr zu den  $\omega$ -Hydroxy-acetophenon-guanylhyazone kondensieren, was mit dem Vorliegen der Endiolgruppierung in den  $\alpha$ -Hydroxy-carbonylverbindungen erklärt werden kann.

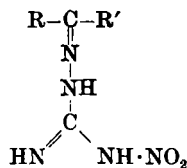
Bei der Einwirkung von Alkalien erfolgt die Verseifung des Halogenatoms in den Salzen I–VI zu den  $\alpha$ -Hydroxy-keton-guanylhyazone bereits in der Kälte, wodurch zugleich die Darstellung der freien Guanylhyazone von  $\alpha$ -Halogenketonen unmöglich wird. Versetzt man z. B. III mit starker Natronlauge, so läßt sich das primär entstehende  $\omega$ -Hydroxy-acetophenon-guanylhyazone vom Schmp. 156° nur dadurch fassen, daß man es durch Übersichten mit Äther sofort aus dem Reaktionsgemisch extrahiert.

Die von uns anfangs erwarteten und unter Halogenwasserstoff- oder Wasserabspaltung theoretisch möglichen Ringschlußreaktionen zu 3-Amino-1.2.4-triazin-Derivaten wurden in keinem Falle beobachtet.

Bemerkenswert ist, daß in dem von G. Knöpfer<sup>2)</sup> beschriebenen  $\omega$ -Bromacetophenon-semicarbazon das Halogenatom wesentlich fester gebunden ist als in dem entsprechenden, von uns dargestellten Guanylhyazone. Demnach scheint die leichte Abspaltbarkeit des Halogenatoms in  $\alpha$ -Stellung eine Besonderheit der Guanylhyazone von  $\alpha$ -Halogenketonen zu sein. Damit im Einklang steht die Tatsache, daß sich die nachstehenden Nitroguanylhyazone, die von uns durch Umsetzung einiger  $\alpha$ -Halogenketone mit Nitroaminoguanidin in 1*n* alkohol. Halogenwasserstoffsäure synthetisiert wurden, aus siedendem, wäßrigem Methanol unverändert umkristallisieren lassen, ohne daß eine Hydrolyse des Halogenatoms eintritt.

<sup>2)</sup> Mh. Chem. 81, 107 [1910].





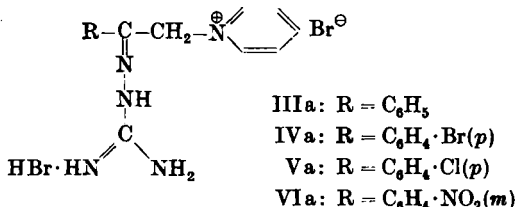
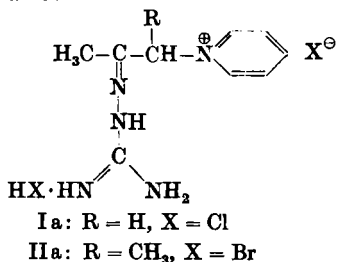
VII: R = CH <sub>3</sub> ;	R' = CH <sub>2</sub> Cl
VIII: R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ;	R' = CH <sub>2</sub> Br
IX: R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ;	R' = CH <sub>2</sub> Cl
X: R = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·Br(p);	R' = CH <sub>2</sub> Cl
XI: R = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·Br(p);	R' = CH <sub>2</sub> Br
XII: R = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·Cl(p);	R' = CH <sub>2</sub> Br

Schmp.

Chloraceton-nitroguanyldiazon (VII) .....	161°
ω-Brom-acetophenon-nitroguanyldiazon (VIII) .....	164°
ω-Chlor-acetophenon-nitroguanyldiazon (IX) .....	168°
4-Brom-ω-chlor-acetophenon-nitroguanyldiazon (X) .....	164°
4,ω-Dibrom-acetophenon-nitroguanyldiazon (XI) .....	165°
4-Chlor-ω-brom-acetophenon-nitroguanyldiazon (XII) ...	172°

Die Substanzen VII–XII zersetzen sich beim Schmelzen unter Verpuffen.

Die leichte Beweglichkeit des aliphatisch gebundenen Halogenatoms in den Verbindungen I–VI zeigt sich auch bei der Einwirkung primärer, sekundärer oder tertiärer Amine in alkohol. Lösung. So erhält man z. B. mit Pyridin in fast quantitativer Ausbeute die folgenden, in Alkohol unlöslichen Pyridiniumsalze:



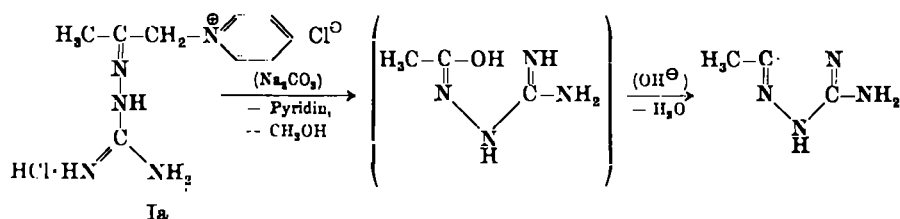
Schmp.

Acetonyl-pyridiniumchlorid-guanyldiazon-HCl (Ia) .....	233°
2-Oxo-butyl-(3)-pyridiniumbromid-guanyldiazon-HBr (IIa) ..	212°
Phenacyl-pyridiniumbromid-guanyldiazon-HBr (IIIa) .....	239°
4-Brom-phenacyl-pyridiniumbromid-guanyldiazon-HBr (IVa) ..	233°
4-Chlor-phenacyl-pyridiniumbromid-guanyldiazon-HBr (Va) .	242°
3-Nitro-phenacyl-pyridiniumbromid-guanyldiazon-HBr (VIa) .	238°

Während die Salze Ia–VIa gegen verdünnte Säuren beständig sind, erfolgt mit konz. Bromwasserstoffsäure eine hydrolytische Abspaltung von Aminoguanidin-hydrobromid. Ihre rückläufige Synthese aus Phenacyl-pyridiniumbromid und Aminoguanidin gelingt jedoch nicht. Bei der Einwirkung von Alkalien erfahren die obigen Pyridiniumsalze eine Spaltung<sup>3)</sup> in Pyridin, Methanol und das betreffende Acyl-aminoguanidin, das sich im alkalischen Medium unter Wasseraustritt zum 3-Amino-1.2.4-triazol-Derivat cyclisiert. Ausgehend vom Acetonyl-pyridiniumchlorid-guanyldiazon-hydrochlorid (Ia), erhielten wir mit Natriumcarbonatlösung gleich das 3-Amino-5-methyl-1.2.4-triazol:

<sup>3)</sup> E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 3344 [1887].





Erwärmt man III mit  $\alpha$ -Naphthylamin (Mol.-Verhältnis 1:2) in alkohol. Lösung, so entsteht das  $\omega$ -[ $\alpha$ -Naphthylamino]-acetophenon-guanylhyazonehydrobromid vom Schmp. 193°.

Eine besonders interessante Ringschlußreaktion zu substituierten 1,2,4-Triaza-cyclooctatetraenen<sup>4)</sup>, über die demnächst gesondert berichtet wird, gehen die Guanylhyazone von  $\omega$ -Halogen-acetophenonen in absol. Methanol beim Versetzen mit schwachen Basen (Natriumacetat oder Ammoniak) ein.

### Beschreibung der Versuche

Chloraceton-guanylhyazonehydrochlorid (I): 13.6 g Aminoguanidinhydrogencarbonat ( $1/10$  Mol) werden in 40 ccm 18-proz. HCl gelöst und mit 9.2 g Chloraceton ( $1/10$  Mol) in einem verschlossenen Kolben kurze Zeit geschüttelt. Unter starker Erwärmung entsteht eine klare, farblose Lösung, aus der bei 0° ein Kristallbrei ausfällt, der abgesaugt und mit eiskalter, methanol. Salzsäure und Äther gewaschen wird. Ausb. 15 g (81% d. Th.). Die Substanz bildet farblose Nadeln, die bei 171° schmelzen. Sie läßt sich aus 2n HCl umkristallisieren und ist in Alkohol und Wasser leicht löslich, jedoch tritt ohne Säurezusatz partielle Hydrolyse ein.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_4\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  (185.1) Ber. N 30.27 Gef. N 30.54

Acetonyl-pyridiniumchlorid-guanylhyazonehydrochlorid (Ia): 1.85 g I ( $1/100$  Mol) werden in 10 ccm absol. Alkohol mit 2 ccm Pyridin versetzt. Nach anfänglicher Erwärmung kristallisieren in der Kälte farblose, glänzende Nadelchen aus, die sich auf Zugabe des doppelten Volumens Äther vermehren. Ausb. quantitativ. Das Salz wird mit absol. Äther gewaschen und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es ist hygroskopisch, in Wasser leicht löslich, weniger in Alkohol, aus dem es umkristallisiert werden kann, Schmp. 233°.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_5[\text{Cl} \cdot \text{HCl}]$  (264.2) Ber. N 26.51 Gef. N 26.23

Alkalische Spaltung von Ia zum 3-Amino-5-methyl-1,2,4-triazol: Versetzt man die wäßrige Lösung von Ia mit einigen Tropfen gesättigter Natriumcarbonatlösung, so färbt sie sich tiefgelb, und beim Erwärmen tritt starker Pyridingeruch auf. Man erhitzt kurze Zeit zum Sieden und neutralisiert dann mit Essigsäure. Auf Zugabe von Pikrinsäure erhält man das Pikrat des 3-Amino-5-methyl-1,2,4-triazols in gelben Nadeln, Schmp. 225° (Lit. 225°<sup>5)</sup>).

3-Brom-butanon-(2)-guanylhyazonehydrobromid (II): 7 g Aminoguanidinhydrogencarbonat ( $1/20$  Mol) werden in 40 ccm halbkonz. Bromwasserstoffsäure gelöst und mit 7.5 g 3-Brom-butanon-(2) ( $1/20$  Mol) solange bei Zimmertemp. geschüttelt, bis eine klare Lösung entsteht. Bei 0° fällt ein dicker Kristallbrei aus, der mit eiskaltem Methanol und Äther gewaschen wird. Ausb. 10 g (70% d. Th.). Schmp. 161°.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_4\text{Br} \cdot \text{HBr}$  (288.0) Ber. N 19.46 Br 55.50 Gef. N 19.72 Br 55.30

<sup>4)</sup> Vergl. H. Beyer u. Th. Pyl, Angew. Chem. 68, 374 [1956].

<sup>5)</sup> J. Thiele u. K. Heidenreich, Ber. dtach. chem. Ges. 26, 2600 [1893].



2-Oxo-butyl-(3)-pyridiniumbromid-guanylhydrazon-hydrobromid (IIa): 2.9 g II ( $\frac{1}{100}$  Mol) werden in 10 ccm absol. Alkohol mit 2 ccm Pyridin versetzt. Unter Erwärmung erhält man eine klare Lösung, aus der in der Kälte glänzende, farblose Prismen ausfallen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt das Salz bei 212°. Es ist hygroskopisch und in Wasser sehr leicht löslich.

$C_{10}H_{16}N_6]Br \cdot HBr$  (367.1) Ber. N 19.03 Br 43.54 Gef. N 19.04 Br 43.17

$\omega$ -Brom-acetophenon-guanylhydrazon-hydrobromid (III): 40 g  $\omega$ -Brom-acetophenon ( $\frac{1}{5}$  Mol) und 28 g Aminoguanidin-hydrogencarbonat ( $\frac{1}{5}$  Mol) werden in 150 ccm Alkohol bei Zimmertemp. unter Rühren allmählich mit 40 ccm konz. HBr versetzt, wobei unter Aufschäumen Kohlendioxyd entweicht. Nach 3 Stdn. kühlt man auf 0° ab und wäscht den krist. Niederschlag mit wenig kaltem Methanol und Äther. Ausb. 54 g (80% d. Th.). Das Salz bildet farblose, glänzende Prismen, die nach dem Lösen in Methanol und Fällen mit Äther bei 198° schmelzen. An feuchter Luft zersetzt es sich langsam unter HBr-Abspaltung.

$C_9H_{11}N_4Br \cdot HBr$  (336.0) Ber. N 16.68 Br 47.57 Gef. N 16.92 Br 47.21

Hydrolyse von III zum  $\omega$ -Hydroxy-acetophenon-guanylhydrazon: 11 g III ( $\frac{1}{30}$  Mol) werden heiß in 50 ccm Alkohol gelöst und nach dem Abkühlen mit 50 ccm Wasser verdünnt. Die klare Lösung wird in einem Scheidetrichter mit 100 ccm Äther überschichtet und dann mit 50 ccm 40-proz. Natronlauge versetzt. Hierbei scheidet sich in der wäßrig-alkohol. Schicht ein hellgelbes Öl ab, das bei vorsichtigem Umschütteln teilweise in Äther gelöst wird. Aus der ätherischen Lösung scheiden sich innerhalb kurzer Zeit farblose, verfilzte Nadelbüschel ab, die abgesaugt und mit Äther gewaschen werden. Die Substanz wird in wenig Alkohol gelöst und mit Äther gefällt, Schmp. 156°.

$C_9H_{12}ON_4$  (192.2) Ber. C 56.24 H 6.29 N 29.15 Gef. C 56.29 H 6.19 N 29.04

$\omega$ -[ $\alpha$ -Naphthylamino]-acetophenon-guanylhydrazon-hydrobromid: 3.4 g III ( $\frac{1}{100}$  Mol) werden mit 3 g  $\alpha$ -Naphthylamin ( $\frac{1}{50}$  Mol) in 25 ccm Alkohol 5 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man die klare, bräunliche Lösung mit dem dreifachen Volumen Wasser, wobei sich ein schwach grünlich gefärbtes Öl abscheidet, das nach mehrtägigem Stehenlassen kristallin wird. Das Rohprodukt wird pulverisiert und mehrfach mit Äther gewaschen, um überschüssiges  $\alpha$ -Naphthylamin zu entfernen. Durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Äther erhält man farblose Prismen, Schmp. 193°.

$C_{19}H_{19}N_5 \cdot HBr$  (398.3) Ber. N 17.58 Gef. N 17.75

Phenacyl-pyridiniumbromid-guanylhydrazon-hydrobromid (IIIa): 3.4 g III ( $\frac{1}{100}$  Mol) werden in 20 ccm Alkohol mit 2 ccm Pyridin versetzt. Aus der klaren Lösung fallen in der Kälte glänzende Nadeln aus, die mit absol. Äther gewaschen werden. Nach dem Umkristallisieren aus wenig Alkohol schmilzt das Salz bei 239°.

$C_{14}H_{16}N_6]Br \cdot HBr$  (415.1) Ber. N 16.87 Gef. N 16.63

4- $\omega$ -Dibrom-acetophenon-guanylhydrazon-hydrobromid (IV): 27.8 g 4- $\omega$ -Dibrom-acetophenon ( $\frac{1}{10}$  Mol) und 13.6 g Aminoguanidin-hydrogencarbonat ( $\frac{1}{10}$  Mol) werden in 100 ccm Alkohol nach Zugabe von 20 ccm konz. HBr unter Rühren kurze Zeit auf 40° erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Bei 0° scheiden sich rhombische Prismen ab, die nach dem Umkristallisieren aus mit einigen Tropfen HBr versetztem Alkohol bei 218° (Zers.) schmelzen. Ausb. 32 g (76% d. Th.).

$C_8H_{10}N_4Br_2 \cdot HBr$  (414.9) Ber. N 13.50 Br 57.78 Gef. N 13.30 Br 58.04

Hydrolyse von IV zum 4-Brom- $\omega$ -hydroxy-acetophenon: 4 g IV ( $\frac{1}{100}$  Mol) werden in 50 ccm Wasser bis zum Sieden erhitzt. Hierbei geht IV plötzlich in Lösung, und in der Kälte fallen farblose Blättchen aus, Schmp. 146°. (In der Lit.<sup>6)</sup> ist 136.6° angegeben.)

$C_8H_7O_2Br$  (215.0) Ber. C 44.69 H 3.28 Br 37.17 Gef. C 44.48 H 2.97 Br 37.00

Aus der geschmolzenen Substanz sublimiert *p*-Brom-benzaldehyd vom Schmp. 57°.

<sup>6)</sup> W. L. Judefind u. E. E. Reid, J. Amer. chem. Soc. 42, 1054 [1920].



4 - Brom - phenacyl - pyridiniumbromid - guanylhyazone - hydrobromid (IVa): 4.2 g IV ( $1/100$  Mol) werden in der oben beschriebenen Weise in alkohol. Lösung mit 2 ccm Pyridin versetzt. In der Kälte erhält man farblose Nadeln, die aus Alkohol umkristallisiert und mit Äther gewaschen werden, Schmp.  $233^{\circ}$ .

$C_{14}H_{15}N_5Br \cdot Br \cdot HBr$  (494.0) Ber. N 14.18 Br 48.53 Gef. N 13.91 Br 48.44

4-Chlor- $\omega$ -brom-acetophenon-guanylhyazone-hydrobromid (V): Zu einer Suspension von 23.3 g 4-Chlor- $\omega$ -brom-acetophenon ( $1/10$  Mol) und 13.6 g Aminoguanidin-hydrogencarbonat ( $1/10$  Mol) in 100 ccm Äthanol läßt man unter Rühren 20 ccm konz. HBr zutropfen und erwärmt auf etwa  $30-40^{\circ}$ , bis eine klare Lösung entsteht. Man stellt sie in Eis, saugt den krist. Niederschlag ab und wäscht mit Alkohol und Äther nach. Das Salz bildet farblose Nadeln, Schmp.  $209^{\circ}$ . Ausb. 32 g (85% d. Th.).

$C_9H_{10}N_4ClBr \cdot HBr$  (370.5) Ber. N 15.12 Gef. N 15.40

4 - Chlor - phenacyl - pyridiniumbromid - guanylhyazone - hydrobromid (Va): 0.7 g V werden in 5 ccm Alkohol mit 1 ccm Pyridin kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten erhält man farblose Nadeln, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei  $242^{\circ}$  schmelzen.

$C_{14}H_{15}N_5Cl \cdot Br \cdot HBr$  (449.6) Ber. N 15.58 Gef. N 15.68

3-Nitro- $\omega$ -brom-acetophenon-guanylhyazone-hydrobromid (VI): 24.4 g 3-Nitro- $\omega$ -brom-acetophenon ( $1/10$  Mol) und 13.6 g Aminoguanidin-hydrogencarbonat ( $1/10$  Mol) werden in 100 ccm Äthanol mit 20 ccm konz. HBr versetzt und bei Zimmertemp. 4 Stdn. gerührt. Hierbei geht das Halogenketon nur langsam in Lösung, gleichzeitig scheiden sich farblose Prismen ab. Man saugt den krist. Niederschlag bei  $0^{\circ}$  ab und wäscht mit kaltem Alkohol und Äther nach, Schmp.  $228^{\circ}$  (Zers.). Ausb. 31 g (80% d. Th.).

$C_9H_9O_2N_5Br \cdot HBr$  (381.1) Ber. N 18.38 Br 41.94 Gef. N 18.49 Br 41.71

Hydrolyse von VI zum 3-Nitro- $\omega$ -hydroxy-acetophenon-guanylhyazone-hydrobromid: 4 g VI werden in 50 ccm siedendem Wasser gelöst. Beim Abkühlen scheiden sich farblose Nadeln ab, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei  $210^{\circ}$  schmelzen.

$C_9H_{11}O_3N_5 \cdot HBr$  (318.1) Ber. N 22.02 Gef. N 22.03

3 - Nitro - phenacyl - pyridiniumbromid - guanylhyazone - hydrobromid (VIa): 4 g VI geben in 10 ccm Alkohol mit 2 ccm Pyridin farblose, rhombische Prismen, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei  $238^{\circ}$  schmelzen.

$C_{14}H_{15}O_2N_5 \cdot Br \cdot HBr$  (460.2) Ber. N 18.26 Br 34.73 Gef. N 18.12 Br 34.64

Chloraceton-nitroguanylhyazone (VII): 2.4 g Nitroaminoguanidin ( $1/50$  Mol) werden nach Zusatz von 1 ccm konz. HCl in 50 ccm 60-proz. Äthanol heiß gelöst und 1.8 g Chloraceton ( $1/50$  Mol) in 10 ccm Äthanol zugegeben. Als bald beginnt die Abcheidung eines krist. Niederschlages. Nach Absaugen bei  $0^{\circ}$  und Umkristallisieren aus verd. Alkohol bildet die Substanz durchscheinende Plättchen, die beim Erhitzen auf etwa  $165^{\circ}$  explosionsartig verpuffen. Ausb. 3 g (75% d. Th.).

$C_4H_5O_2N_5Cl$  (193.6) Ber. C 24.81 H 4.16 N 36.18 Cl 18.32

Gef. C 25.05 H 4.37 N 36.28 Cl 18.47

$\omega$ -Brom-acetophenon-nitroguanylhyazone (VIII): 1.2 g Nitroaminoguanidin ( $1/100$  Mol) und 2 g  $\omega$ -Brom-acetophenon ( $1/100$  Mol) werden in 50 ccm Methanol + 1 ccm konz. HBr 10 Min. zum Sieden erhitzt. Aus der klaren Lösung erhält man in der Kälte farblose, stark lichtbrechende Prismen, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei etwa  $164^{\circ}$  verpuffen. Ausb. 2.4 g (80% d. Th.).

$C_9H_9O_2N_5Br$  (300.1) Ber. C 36.02 H 3.36 Br 26.63 Gef. C 35.78 H 3.23 Br 26.80

$\omega$ -Chlor-acetophenon-nitroguanylhyazone (IX): Die Darstellung erfolgt wie bei VIII aus 1.2 g Nitroaminoguanidin ( $1/100$  Mol) und 1.54 g  $\omega$ -Chlor-acetophenon ( $1/100$  Mol). Man erhält farblose Prismen, die bei  $168^{\circ}$  verpuffen. Ausb. 2 g (80% d. Th.).

$C_9H_9O_2N_5Cl$  (255.6) Ber. Cl 13.87 Gef. Cl 13.68



4-Brom- $\omega$ -chlor-acetophenon-nitroguanylhyaazon (X): Aus 2.3 g 4-Brom- $\omega$ -chlor-acetophenon ( $1/100$  Mol) und 1.2 g Nitroaminoguanidin ( $1/100$  Mol) gewinnt man farblose Prismen, die bei  $164^\circ$  verpuffen. Ausb. 2.5 g (75% d. Th.).

$C_9H_6O_2N_5ClBr$  (334.5) Ber. N 20.94 Gef. N 21.18

4- $\omega$ -Dibrom-acetophenon-nitroguanylhyaazon (XI): Aus 1.2 g Nitroaminoguanidin ( $1/100$  Mol) und 2.8 g 4- $\omega$ -Dibrom-acetophenon ( $1/100$  Mol) isoliert man glänzende Prismen, die bei  $166^\circ$  verpuffen. Ausb. 3.2 g (85% d. Th.).

$C_9H_6O_2N_5Br_2$  (379.0) Ber. N 18.48 Br 42.17 Gef. N 18.56 Br 42.32

4-Chlor- $\omega$ -brom-acetophenon-nitroguanylhyaazon (XII): Aus 1.2 g Nitroaminoguanidin ( $1/100$  Mol) und 2.3 g 4-Chlor- $\omega$ -brom-acetophenon ( $1/100$  Mol) erhält man farblose, glänzende Prismen, die bei  $172^\circ$  verpuffen. Ausb. 3.1 g (93% d. Th.).

$C_9H_6O_2N_5ClBr$  (334.6) Ber. N 20.93 Cl 10.60 Br 23.88 Gef. N 21.07 Cl 10.76 Br 24.15

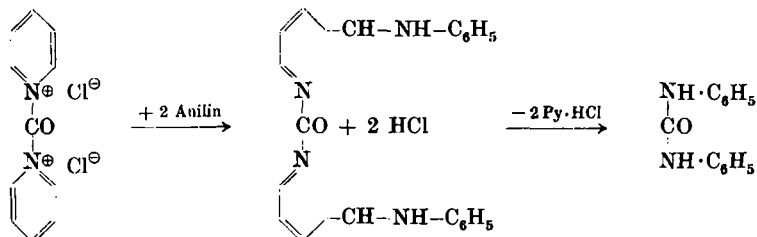
### 371. Christoph Scholtissek: Synthesen mit Hilfe des Dipyridiniumsalzes des Phosgens

[Aus dem Institut für experimentelle Krebsforschung der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 6. August 1956)

Das Anlagerungsprodukt von Phosgen an Pyridin wurde als Dipyridiniumsalz des Kohlenoxychlorids im Sinne von Kröhnke<sup>1)</sup> erkannt. Die Substanz eignet sich im Laboratorium für alle in der Phosgenchemie bisher bekannt gewordenen Reaktionen und zeichnet sich durch ihre besonders einfache Handhabung aus.

Beim Einleiten von Phosgen in Pyridin, das mit einem inerten Lösungsmittel verdünnt war, fiel ein gelbes mikrokristallines Pulver der Zusammensetzung  $Pyridin_{2,5}COCl_2$  (I) aus, das sich mit Wasser zu  $CO_2$ ,  $HCl$  und Pyridin zersetzte. Die Substanz ist stark hygroskopisch, erweist sich aber in gut verschlossenen Gefäßen in reinem Zustand im Dunkeln für längere Zeit haltbar. Dabei läßt sie sich leicht handhaben und abwiegen, da sie fast geruchlos ist. Die Vermutung, daß es sich bei dieser Verbindung um das Dipyridiniumsalz des Phosgens im Sinne von F. Kröhnke<sup>1)</sup> handele, wurde dadurch bestätigt, daß die Mischung von gleichen Teilen I mit Anilin in absol. Äther nach Zusatz von Wasser zunächst ein rotes Pulver ergab, das weder in Äther noch in Wasser löslich war, nach gründlichem Waschen mit Äther und Wasser noch Chlor enthielt und bei dem Versuch, es aus Methanol umzukristallisieren, quantitativ in Diphenylharnstoff (Schmp.  $236^\circ$ ) und Pyridin-hydrochlorid zerfiel:



<sup>1)</sup> Angew. Chem. 65, 605 [1953].