

HANS BEYER und GERD BADICKE<sup>1)</sup>

## Über das Verhalten einiger Hydrazone des $\alpha$ -Chlor-acetessigesters gegenüber Basen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 9. Dezember 1959)

Durch Kondensation von  $\alpha$ -Chlor-acetessigester mit Semicarbazid, Aminoguanidin und Nitroaminoguanidin erhält man das entsprechende Semicarbazon, Guanylhydrazon und Nitroguanylhydrazon, deren Umsetzung mit verschiedenen Basen zu Pyridiniumsalzen, Enolbetainen und  $\alpha$ -substituierten Acetessigesterhydrazonen führt. Ferner werden die Darstellung und einige Reaktionen des  $\beta$ -Carbamoylazo-crotonsäure-äthylesters beschrieben.

Im Zusammenhang mit den am hiesigen Institut untersuchten Kondensationen von  $\alpha$ -Halogenketonen mit Derivaten des Kohlensäurehydrazids<sup>2)</sup> bzw. von  $\alpha$ -Chlor-acetessigester mit Thiosemicarbazid<sup>3)</sup> und Thiocarbohydrazid<sup>4)</sup> wurden die Umsetzungen von Semicarbazid, Aminoguanidin und Nitroaminoguanidin mit  $\alpha$ -Chlor-acetessigester in den Kreis der Versuche einbezogen. Der  $\alpha$ -Chlor-acetessigester bildet (in Übereinstimmung mit den von S. C. DE<sup>5)</sup> über die Kondensation von Acetessigester mit Semicarbazid, Thiosemicarbazid und Aminoguanidin mitgeteilten Ergebnissen) mit Semicarbazid-hydrochlorid in wäßrig-äthanol. Lösung, mit Aminoguanidin-hydrochlorid und Nitroaminoguanidin in mineralaurer wäßriger Lösung unter Selbsterwärmung die entsprechenden Hydrazone Ia—c. Eine cyclisierende Kondensation findet nicht (Ib, c) bzw. nur in geringem Maße (Ia) statt.

Als Nebenprodukt bei der Kondensation des  $\alpha$ -Chlor-acetessigesters mit Semicarbazid-hydrochlorid fällt in geringer Menge das 1-Carbamoyl-4-chlor-3-methylpyrazolon-(5) (II) an, das eine indigoblaue Eisen(III)-chlorid-Reaktion zeigt. Es gelang jedoch nicht, das Pyrazolon II aus Ia durch Erhitzen in höhersiedenden Lösungsmitteln oder durch Einwirkung von Mineralsäure bzw. Eisessig zu erhalten. Im ersteren Falle konnte das Semicarbazon Ia unverändert zurückgewonnen werden, im letzteren trat Hydrolyse ein.

Während sich das  $\alpha$ -Chlor-acetessigester-guanylhydrazon-hydrochlorid (Ib) im Verlauf einiger Wochen unter HCl-Abspaltung oberflächlich schwach rot färbt,

<sup>1)</sup> Vgl. G. BADICKE, Dissertat. (Teil A), Univ. Greifswald 1959.

<sup>2)</sup> H. BEYER, H. HÖHN und W. LÄSSIG, Chem. Ber. **85**, 1122 [1952]; H. BEYER, W. LÄSSIG und G. RUHLIG, ebenda **86**, 764 [1953]; H. BEYER, W. LÄSSIG und E. BULKA, ebenda **87**, 1385 [1954]; H. BEYER, W. LÄSSIG, E. BULKA und D. BEHRENS, ebenda **87**, 1392 [1954]; H. BEYER, W. LÄSSIG und U. SCHULTZ, ebenda **87**, 1401 [1954]; H. BEYER und TH. PYL, ebenda **89**, 2556 [1956]; H. BEYER und H. J. HAASE, ebenda **89**, 2777 [1956].

<sup>3)</sup> H. BEYER und G. WOLTER, Chem. Ber. **89**, 1652 [1956].

<sup>4)</sup> H. BEYER, G. WOLTER und H. LEMKE, Chem. Ber. **89**, 2550 [1956].

<sup>5)</sup> S. C. DE, J. Indian chem. Soc. **3**, 30 [1926]; S. C. DE und P. C. RAKSHIT, ebenda **13**, 509 [1936].

bleiben das Semicarbazon Ia und das Nitroguanylhya-drazon Ic bei längerem Aufbewahren unverändert. Hierin äußert sich ein deutlicher Unterschied der letztgenannten Verbindungen zu dem  $\alpha$ -Chlor-acetessigester-thiosemicarbazon, das nur wenige Tage im Exsikkator haltbar ist<sup>3)</sup>. Wie H. BEYER und G. WOLTER<sup>3)</sup> zeigen konnten, läßt sich das  $\alpha$ -Chlor-acetessigester-thiosemicarbazon schon durch kurzzeitiges Erwärmen in n-Propanol zum 2-Amino-5-methyl-6-carbäthoxy-1.3.4-thiodiazin cyclisieren, was auf eine beträchtliche Reaktionsfähigkeit des  $\alpha$ -Chloratoms in diesem Thiosemicarbazon hinweist. Eine vergleichbare Reaktivität nahmen wir für die  $\alpha$ -Chloratome in den Hydrazone Ia–c an, was durch ihre Umsetzung mit einigen Basen bestätigt werden konnte.

Die Einwirkung von Pyridin auf die  $\alpha$ -Chlor-acetessigester-hydrazone Ia–c führt bei Raumtemperatur zu unterschiedlichen Ergebnissen. Während sich Ib und Ic mit Pyridin unter Quartärsalzbildung am Pyridinstickstoff zum Chlorid des  $\alpha$ -Pyridinio-acetessigester-guanylhya-drazon-hydrochlorids (IIIb) bzw. dem entspr. Nitroguanylhya-drazon (IIIc) umsetzen, spaltet das aus Ia intermediär entstehende analoge Pyridiniumsalz bereits unter diesen Bedingungen Äthanol und Chlorwasserstoff ab und cyclisiert sich zum Enolbetain des 1-Carbamoyl-3-methyl-4-pyridinio-pyrazolons-(5) (IVa)<sup>6)</sup>. Die gelben Kristalle des Enolbetains IVa sind in polaren Lösungsmitteln gut löslich. In der Kälte erscheinen die wäßrigen, mineral- oder essigsäuren Lösungen nahezu farblos, nehmen aber in der Wärme einen tiefgelben Farbton an. Die bei Raumtemperatur orangefarbenen Lösungen des Enolbetains IVa in Pyridin, Piperidin oder Dimethylformamid werden beim Erwärmen dunkelrot. Aus Wasser kristallisiert IVa als Monohydrat in farblosen Nadeln.

Führt man die Umsetzung der  $\alpha$ -Chlor-acetessigester-hydrazone Ia–c mit Pyridin bei 80° durch, so resultieren die in der 1-Stellung entsprechend substituierten Enolbetaine IVa–c. Aus den Pyridiniumchloriden IIIb und c entstehen in der Wärme unter Ringschluß ebenfalls die Enolbetaine IVb und c, die sich in ihren Eigenschaften eng an das Enolbetain IVa anschließen; z. B. zeigen diese Substanzen ebenfalls – wenn auch nicht so ausgeprägt – Thermochromie. Alle drei Enolbetaine und das aus ihnen durch kurzzeitiges Erhitzen in 100-proz. Hydrazinhydrat erhältliche Enolbetain des 3-Methyl-4-pyridinio-pyrazolons-(5) (VI), bei dem der Thermochromie-Effekt besonders stark ausgeprägt ist, haben Zers.-Punkte oberhalb von 240°.

Als Nebenprodukt der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Enolbetain IVb konnte Triaminoguanidin-hydrochlorid isoliert werden, dessen Entstehung folgendermaßen zu deuten ist. In einer nucleophilen Austauschreaktion<sup>7)</sup> bildet sich aus dem Enolbetain IVb unter dem Einfluß des Hydrazinhydrats das 1-unsubstituierte Enolbetain VI und Aminoguanidin-hydrochlorid. Das Aminoguanidin-hydrochlorid reagiert mit 2 Moll. des überschüss. Hydrazinhydrats über das Diaminoguanidin-hydrochlorid zum Triaminoguanidin-hydrochlorid unter Eliminierung von Ammo-

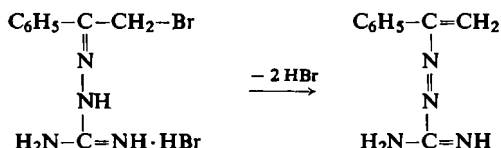
<sup>6)</sup> Vgl. F. KRÖHNKE, Synthesen mit Hilfe von Pyridiniumsalzen, *Angew. Chem.* **65**, 610 [1953].

<sup>7)</sup> Zum Mechanismus dieser Hydrazinolyse vgl. C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell Univ.-Press, Ithaca, N. Y., 1953, S. 785; H. A. STAAB, *Chem. Ber.* **89**, 1927 [1956]; F. L. SCOTT, *Chimia [Zürich]* **11**, 163 [1957]; F. L. SCOTT und Mitarbb., zuletzt *J. org. Chemistry* **1957**, 1688; R. HÜTTEL und J. KRATZER, *Chem. Ber.* **92**, 2014 [1959].

niak<sup>8)</sup>. Unser Befund steht im Einklang mit den von F. L. SCOTT, D. G. O'DONOVAN und J. REILLY<sup>9)</sup> mitgeteilten Ergebnissen über die Hydrazinolyse des 1-Guanyl-3,5-dimethyl-pyrazol-nitrats, das bei der Umsetzung mit 3 Äquivv. Hydrazinhydrat in absol. Äthanol neben 3,5-Dimethyl-pyrazol Triaminoguanidin-nitrat liefert.

Mit der Überführung der Enolbetaine IVa, c und VI in die entsprechenden Pyridiniumchloride Va, c und VII wurde deren Struktur gesichert. Wegen der ausgeprägten Neigung, den Ausgangsstoff zurückzubilden, gelang es nicht, das dem Enolbetail IVb entsprechende Pyridiniumchlorid Vb zu isolieren. Auch die Pyridiniumchloride Va, c und VII wandeln sich bei Zusatz von Basen bzw. in der Wärme unter Eliminierung von Chlorwasserstoff in die ursprünglichen Enolbetaine um.

Behandelt man das von H. BEYER und TH. PYL<sup>10)</sup> aus  $\omega$ -Brom-acetophenon und Aminoguanidin-hydrobromid dargestellte  $\omega$ -Brom-acetophenon-guanylhyaazonhydrobromid mit schwachen Basen, wie z. B. Ammoniak oder Natriumacetat, so wird unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Aminoguanidin durch Dimerisierung und Cyclisierung das 1,2,4-Triaza-3-amino-5,8-diphenyl-cyclooctatetraen gebildet<sup>11)</sup>. Als bisher nicht gefaßtes Zwischenprodukt wird eine Azo-styrolverbindung angenommen:



Im Falle der ähnlich konstituierten  $\alpha$ -Chlor-acetessigester-hydrazone Ia–c sollte die Einwirkung oben erwähnter Basen zu stabilen  $\beta$ -Azo-crotonsäureester-Derivaten führen, wie dies schon J. VAN ALPHEN<sup>12)</sup> bei der Umsetzung des  $\alpha$ -Chlor-acetessigester-[4-phenyl-semicarbazons] mit Natriumacetat zum  $\beta$ -Phenylcarbamoylazo-crotonsäure-äthylester beschreibt. In der Tat entsteht unter dem Einfluß von *molar*en Mengen Ammoniak bzw. Natriumacetat aus Ia unter Abspaltung von Chlorwasserstoff der  $\beta$ -Carbamoylazo-crotonsäure-äthylester (VIII), der seinerseits zur Addition von HCl unter Rückbildung von Ia befähigt ist. Die Anlagerung von Chlorwasserstoff an  $\beta$ -Azo-crotonsäure-äthylester wurde bereits von J. VAN ALPHEN<sup>13)</sup> untersucht; hierbei erhielt der Autor jedoch unter gleichzeitiger Eliminierung von Äthanol entsprechend substituierte 4-Chlor-pyrazolone-(5).

Das konjugierte System von VIII ist andererseits zur Addition nucleophiler Partner befähigt. So werden bei der Einwirkung molarer Mengen Piperidin bzw. Anilin auf VIII in methanolischer bzw. ätherischer Lösung unter Wärmeentwicklung und Entfärbung das  $\alpha$ -Piperidino- (IXa) bzw. das  $\alpha$ -Anilino-acetessigester-semicarbazon (Xa) erhalten. Es gelang uns bisher nicht, aus den Guanylhyaazonen Ib und c die entspr.

<sup>8)</sup> G. PELLIZZARI und A. GAITER, Gazz. chim. ital. **37** (II), 317 [1907].

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. **75**, 4053 [1953]. <sup>10)</sup> Chem. Ber. **89**, 2556 [1956].

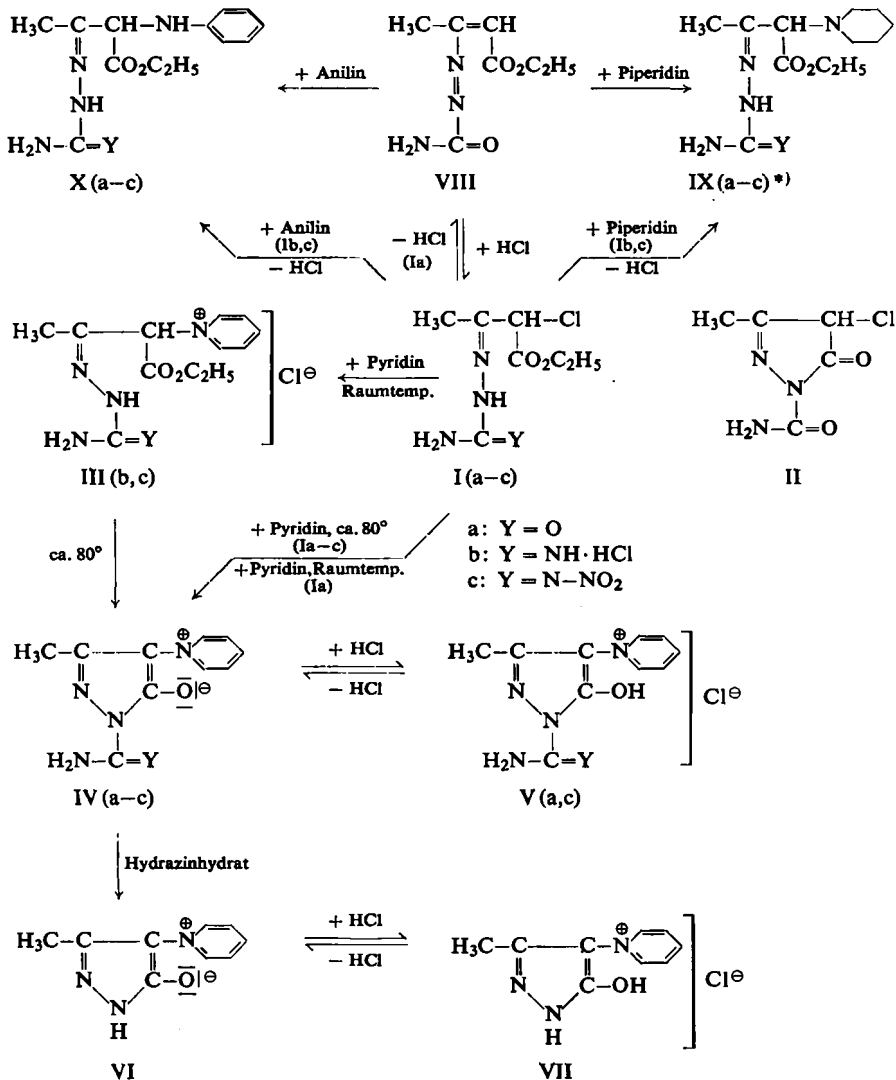
<sup>11)</sup> H. BEYER und TH. PYL, Liebigs Ann. Chem. **605**, 50 [1957].

<sup>12)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas **65**, 109 [1946].

<sup>13)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas **64**, 109, 305 [1945].

$\beta$ -Azo-crotonsäure-äthylester herzustellen. Dennoch können diese als Zwischenprodukte der Umsetzung von Ib und Ic mit Piperidin bzw. Anilin zu den  $\alpha$ -piperidino- bzw.  $\alpha$ -anilino-substituierten Acetessigester-guanylhydrazonen IX b, c und X b, c angenommen werden, da zu Beginn der Reaktion häufig eine Farbvertiefung zu beobachten ist, die jedoch bald zurückgeht. Diesen Farbeffekt führen wir auf die intermediäre Bildung des  $\beta$ -Azo-crotonsäure-äthylester-Systems zurück.

Über weitere Arbeiten auf dem Gebiet der  $\beta$ -Azo-crotonsäureester werden wir in Kürze berichten.



\* IXb:  $\text{Y} = \text{NH} \cdot 2\text{HCl}$

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>14)</sup> *$\alpha$ -Chlor-acetessigester-semicarbazon (Ia)*

a) 5.55 g *Semicarbazid-hydrochlorid* (0.05 Mol) werden in 25 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 8.2 g  *$\alpha$ -Chlor-acetessigester* (0.05 Mol) in 10 ccm Äthanol versetzt. Nach kurzem Umschütteln scheiden sich 7.4 g (67% d. Th.) farblose, rechteckige Plättchen ab, die nach dem Umlösen aus Äthanol bei 135° schmelzen.

b) 0.9 g  *$\beta$ -Carbamoylazo-crotonsäure-äthylester* (VIII) (0.005 Mol) werden in 5 ccm Äthanol gelöst und tropfenweise mit 0.005 Mol äthanol. Salzsäure versetzt. Die anfangs rote Lösung entfärbt sich rasch, und es fallen farblose, rechteckige Plättchen aus. Ausb. nahezu quantitativ. Nach dem Umlösen aus Äthanol Schmp. und Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung 135°.

$C_7H_{12}ClN_3O_3$  (221.6) Ber. C 37.93 H 5.46 Cl 16.00 N 18.96

Gef. C 37.70 H 5.42 Cl 16.35 N 18.86

*$\alpha$ -Chlor-acetessigester-guanylhydrazon-hydrochlorid (Ib)*: 6.8 g *Aminoguanidin-hydrogencarbonat* (0.05 Mol) werden in 20 ccm 20-proz. Salzsäure bei Raumtemperatur mit 8.2 g  *$\alpha$ -Chlor-acetessigester* (0.05 Mol) 5 Min. geschüttelt. Unter schwacher Selbsterwärmung entsteht eine klare Lösung, aus der sich 11.0 g (85% d. Th.) farblose, rechteckige Plättchen abscheiden. Mit eiskaltem Methanol und Äther gewaschen, schmelzen diese bei 163° (Zers.). Das *Hydrochlorid* ist aus Äthanol und aus 2*n* HCl umkristallisierbar.

$C_7H_{13}ClN_4O_2 \cdot HCl$  (257.1) Ber. C 32.70 H 5.49 Cl 27.58 Gef. C 32.54 H 5.32 Cl 27.53

*$\alpha$ -Chlor-acetessigester-nitroguanylhydrazon (Ic)*: 5.95 g *Nitroaminoguanidin* (0.05 Mol) werden in 80 ccm Wasser in der Wärme gelöst und bei 30–40° mit der Lösung von 8.2 g  *$\alpha$ -Chlor-acetessigester* (0.05 Mol) in 20 ccm Äthanol versetzt. Nach Zusatz von 3 ccm konz. Salzsäure beginnt die Abscheidung farbloser Nadeln. Ausb. 9.4 g (71% d. Th.). Aus Äthanol Schmp. 166°.

$C_7H_{12}ClN_5O_4$  (265.7) Ber. C 31.65 H 4.55 N 26.36 Gef. C 31.66 H 4.38 N 26.66

*1-Carbamoyl-4-chlor-3-methyl-pyrazolon-(5) (II)*: Läßt man die Mutterlauge von Ia mehrere Tage stehen, so fallen derbe, farblose Stäbchen aus, die aus Methanol umgelöst werden und sich bei 207–210° zersetzen. Ausb. ca. 5% d. Th. Mit Eisen(III)-chlorid zeigt die Verbindung eine indigoblaue Farbreaktion.

$C_5H_6ClN_3O_2$  (175.6) Ber. C 34.20 H 3.45 N 23.94 Gef. C 34.40 H 3.50 N 24.34

*Chlorid des  $\alpha$ -Pyridinio-acetessigester-guanylhydrazon-hydrochlorids (IIIb)*: 2.6 g Ib (0.01 Mol) werden in 10 ccm absol. Äthanol mit 2 ccm *Pyridin* versetzt. Unter schwacher Selbsterwärmung geht die Substanz in Lösung. Diese färbt sich gelb und bleibt nur kurze Zeit klar. In der Kälte werden 3.3 g farblose Kristalle erhalten, die sich nach dem Umkristallisieren aus absol. Äthanol bei 207–209° unter Rotfärbung und Aufschäumen zersetzen. Das Salz ist hygroskopisch, die Ausb. nahezu quantitativ.

$C_{12}H_{18}N_5O_2]Cl \cdot HCl$  (336.2) Ber. Cl 21.09 N 20.83 Gef. Cl 20.91 N 21.13

*Chlorid des  $\alpha$ -Pyridinio-acetessigester-nitroguanylhydrazons (IIIc)*: 2.65 g Ic (0.01 Mol) werden in 10 ccm absol. Äthanol mit 5 ccm *Pyridin* versetzt. Ic geht unter Orangefärbung in Lösung, beim Anreiben kristallisiert eine blaßgelbe Verbindung, die bei 148–149° (Zers.) schmilzt. Ausb. 1.9 g (55% d. Th.).

$C_{12}H_{17}N_6O_4]Cl$  (344.8) Ber. N 24.37 Gef. N 24.58

<sup>14)</sup> Sämtliche Schmp. sind unkorrigiert.

*Enolbetain des 1-Carbamoyl-3-methyl-4-pyridinio-pyrazolons-(5) (IVa)*: 2.2 g *Ia* (0.01 Mol) werden in 10 ccm absol. Äthanol mit 2 ccm *Pyridin* versetzt. Unter Orangefärbung löst sich *Ia* langsam auf, und nach einigen Tagen können 1.8 g (83 % d. Th.) Kristalle isoliert werden. Aus Wasser erhält man nahezu farblose Nadeln, die nach 10stdg. Trocknen i. Vak. bei 100° über  $\text{CaCl}_2$  gewichtskonstant sind. Die nun dottergelben Nadeln schmelzen bei 240–243° (Zers.). Aus Dimethylformamid werden dottergelbe Rhomboeder vom gleichen Schmp. erhalten.

Die Umsetzung läßt sich beschleunigen, wenn man *Ia* in *Pyridin* einige Min. auf ca. 80° erwärmt. Hierbei scheidet sich aus der vorübergehend klaren Lösung ein rotes Öl ab, das nach Verreiben mit absol. Äthanol zu einem Kristallbrei erstarrt.

Die Verbindung ist löslich in Wasser, Dimethylformamid, *Pyridin*, *Piperidin*, verdünnten Säuren, wenig löslich in Methanol, schwer löslich in höheren Alkoholen, Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Dioxan.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  (218.2) Ber. C 55.04 H 4.62 N 25.68 Gef. C 54.77 H 4.60 N 26.02

*Enolbetain des 1-Guanyl-3-methyl-4-pyridinio-pyrazolon-(5)-hydrochlorids (IVb)*

a) 2.6 g *Ib* (0.01 Mol) werden in 15 ccm Äthanol mit 5 ccm *Pyridin* 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten fallen 2.4 g (95 % d. Th.) gelbe, quadratische Tafeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus 90-proz. Äthanol zersetzt sich die Substanz oberhalb von 285°.

b) Unter den gleichen Bedingungen entstehen aus *IIIb* in nahezu quantitat. Ausb. gelbe, quadratische Tafeln, die sich nach dem Umlösen aus 90-proz. Äthanol oberhalb von 285° zersetzen.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O} \cdot \text{HCl}$  (253.7) Ber. Cl 13.98 Gef. Cl 13.49

*Enolbetain des 1-Nitroguanyl-3-methyl-4-pyridinio-pyrazolons-(5) (IVc)*

a) 2.65 g *Ic* (0.01 Mol) werden in 20 ccm Äthanol mit 5 ccm *Pyridin* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich ein gelber Niederschlag abscheidet. Ausb. 2.1 g (80 % d. Th.). Aus Wasser/Äthanol (2:1) erhält man zitronengelbe verfilzte Nadeln, die bei 240–243° (Zers.) schmelzen. Diese wandeln sich, wenn sie nicht sofort isoliert werden, in derbe, blaßgelbe Stäbchen um, die den gleichen Zers.-P. zeigen.

b) Beim Erwärmen von *IIIc* in Wasser oder Äthanol bilden sich nahezu quantitativ blaßgelbe Stäbchen vom Schmp. 240–243° (Zers.).

c) Erwärmt man das *Pyridiniumchlorid Vc* in Äthanol, so scheiden sich nach dem Erkalten blaßgelbe Stäbchen ab, die bei 240–243° Zersetzung erleiden.

d) Aus der Mutterlauge von *IIIc* können nach einigen Tagen 0.3 g (11 % d. Th.) blaßgelbe Stäbchen vom Schmp. 240–243° (Zers.) isoliert werden.

Die nach a), b), c) und d) erhaltenen Verbindungen zeigen bei der Mischprobe keine Schmp.-Depression.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_3$  (262.2) Ber. C 45.80 H 3.85 N 32.05 Gef. C 45.85 H 3.82 N 32.52

*Chlorid des 1-Carbamoyl-5-hydroxy-3-methyl-4-pyridinio-pyrazols (Va)*: 1.0 g *IVa* wird in 10 ccm Äthanol mit 2 ccm 5*n* äthanol. Salzsäure 5 Min. erhitzt. Sodann setzt man 2 ccm Wasser zu und kocht bis zur klaren Lösung auf. Beim Erkalten scheiden sich 0.55 g (48 % d. Th.) farblose Nadeln ab, die bei 170° sintern, sich gelb färben und bei 240–242° (Zers.) schmelzen.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$  (254.7) Ber. C 47.16 H 4.36 Gef. C 47.21 H 4.32

*Chlorid des 1-Nitroguanyl-5-hydroxy-3-methyl-4-pyridinio-pyrazols (Vc)*: Versetzt man eine wäßrig-äthanol. Lösung von *IVc* mit konz. Salzsäure, so erhält man in nahezu quantitat. Ausb. farblose, unregelmäßige, sechseckige Plättchen, die mit Äthanol gewaschen werden

und bei 235–238° (Zers.) schmelzen. Die Verbindung läßt sich nicht umkristallisieren, da sich hierbei das Enolbetain IVc zurückbildet.



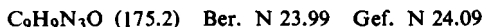
*Enolbetain des 3-Methyl-4-pyridinio-pyrazolons-(5) (VI)*

a) 2.2 g IVa (0.01 Mol) werden in 6 ccm *Hydrazinhydrat* 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten fallen aus der tiefrot gefärbten Lösung 1.3 g (74% d. Th.) eines krist. Niederschlages aus, der in Wasser sehr leicht löslich ist. Nach dem Umkristallisieren aus n-Propanol schmelzen die orangefarbenen Stäbchen bei 270–272° (Zers.).

b) 2.6 g IVc (0.01 Mol) werden mit 6 ccm *Hydrazinhydrat* übergossen. Nach etwa 1 Min. beginnt unter Selbsterwärmung und Aufschäumen die Reaktion. Aus der tiefroten Lösung scheiden sich 1.2 g (69% d. Th.) Kristalle ab. Umgelöst aus n-Propanol, orangefarbene Stäbchen vom Schmp. 269–272° (Zers.).

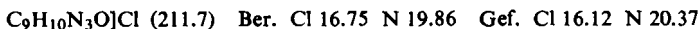
c) 2.5 g IVb (0.01 Mol) werden in 6 ccm *Hydrazinhydrat* 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich ein Gemisch farbloser und orangefarbener Kristalle ab, aus dem die letzteren mit Äthanol eluiert und mit Äther aus der Äthanol. Lösung gefällt werden. Ausb. 1.1 g (63% d. Th.). Aus n-Propanol orangefarbene Stäbchen, die bei 268–270° (Zers.) schmelzen.

Bei der Mischprobe ergeben die nach a), b) und c) dargestellten Substanzen keine Schmp.-Depression.



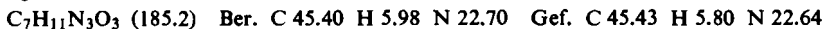
*Triaminoguanidin-hydrochlorid*: Als Rückstand bei der oben beschriebenen Umsetzung von IVb mit *Hydrazinhydrat* hinterbleiben nach dem Eluieren mit Äthanol 0.55 g (39% d. Th.) farblose Stäbchen, die nach dem Umkristallisieren aus 70-proz. Äthanol bei 228° (Zers.) schmelzen (Lit.: Schmp. 228° (Zers.)<sup>15)</sup>). Der Misch.-Schmp. mit authent. Material zeigt keine Depression.

*Chlorid des 5-Hydroxy-3-methyl-4-pyridinio-pyrazols (VII)*: 0.6 g VI übergießt man mit 5 ccm absol. Äthanol und gibt 0.5 ccm konz. Salzsäure zu. Aus der unter Entfärbung entstandenen Lösung scheiden sich 0.6 g (ca. 80% d. Th.) farblose, hygroskopische Nadeln vom Schmp. 261–264° (Zers.) ab. Sie lassen sich aus absol. Äthanol umkristallisieren.



*β-Carbamoylazo-crotonsäure-äthylester (VIII)*: 6.63 g Ia (0.03 Mol) werden in 20 ccm Methanol und 10 ccm Wasser suspendiert und bei Raumtemperatur unter Turbinieren tropfenweise mit 2.5 ccm konz. *Ammoniak* (0.03 Mol) versetzt. Nach etwa 15 Min. entsteht eine klare, tiefrote Lösung, aus der sich rote Kristalle abscheiden. Nun wird das doppelte Vol. Wasser zugegeben und mehrfach mit Äther extrahiert. Der mit Wasser gewaschene und getrocknete Äther wird i. Vak. abgedampft. Es hinterbleiben derbe, dunkelrote, vielflächige Kristalle in einer Ausbeute von 4.0–4.5 g (ca. 70–80% d. Th.), die nach dem Umkristallisieren aus 50-proz. Methanol bei 99° schmelzen. Die Verbindung ist gut löslich in Äther, Alkoholen und Chloroform, wenig löslich in Wasser und unlöslich in Petroläther.

Bei Verwendung von Natriumacetatlösung an Stelle von *Ammoniak* verläuft die Reaktion analog.



*α-Piperidino-acetessigester-semicarbazon (IXa)*: 1.85 g VIII (0.01 Mol) werden in 5 ccm Methanol gelöst und tropfenweise mit 1.5 ccm *Piperidin* versetzt. Unter Selbsterwärmung

<sup>15)</sup> R. STOLLÉ, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 3548 [1904].

entfärbt sich die Lösung, und auf Zugabe von 5 ccm Wasser kristallisieren 2.3 g (85% d. Th.) farblose, rechteckige Plättchen. Aus 50-proz. Methanol schmilzt die Substanz bei 128°.

$C_{12}H_{22}N_4O_3$  (270.3) Ber. N 20.73 Gef. N 21.06

*$\alpha$ -Piperidino-acetessigester-guanylhydrazon-dihydrochlorid (IXb)*: Einer Suspension von 2.6 g Ib (0.01 Mol) in 15 ccm absol. Äthanol werden tropfenweise 2 ccm Piperidin zugesetzt. Unter Erwärmung entsteht eine klare, orangefarbene Lösung, aus der in der Kälte im Verlauf einiger Tage 2.7 g (75% d. Th.) farblose, rhombische Kristalle ausfallen, die aus absol. Äthanol umkristallisiert werden und dann bei 211° (Zers.) schmelzen. Das Dihydrochlorid ist hygroskopisch.

$C_{12}H_{23}N_5O_2 \cdot 2HCl$  (342.3) Ber. Cl 20.72 N 20.46 Gef. Cl 21.04 N 20.66

*$\alpha$ -Piperidino-acetessigester-nitroguanylhydrazon (IXc)*: Der Lösung von 2.65 g Ic (0.01 Mol) in 15 ccm Äthanol läßt man in der Siedehitze innerhalb von 10 Min. 2 ccm Piperidin zutropfen und erhitzt noch weitere 10 Min. unter Rückfluß. Beim Erkalten scheiden sich aus der orangefarbenen Lösung farblose, schiefwinklige Tafeln ab, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 165° (Zers.) schmelzen. Ausb. 1.6 g (51% d. Th.).

$C_{12}H_{22}N_6O_4$  (314.4) Ber. C 45.85 H 7.05 N 26.74 Gef. C 45.69 H 7.00 N 26.98

*$\alpha$ -Anilino-acetessigester-semicarbazon (Xa)*: In 20 ccm Äther werden 1.85 g VIII (0.01 Mol) mit 0.9 g Anilin (0.01 Mol) bis zur Entfärbung geschüttelt. Man läßt die Lösung bei 0° über Nacht stehen und isoliert dann 1.8 g (65% d. Th.) farblose Rhomben, die, aus Äthanol mehrmals umkristallisiert, bei 150° schmelzen.

$C_{13}H_{18}N_4O_3$  (278.3) Ber. C 56.10 H 6.52 N 20.14 Gef. C 56.22 H 6.41 N 20.33

*$\alpha$ -Anilino-acetessigester-guanylhydrazon-hydrochlorid (Xb)*: Gibt man zu einer Suspension von 2.6 g Ib (0.01 Mol) in 5 ccm absol. Äthanol 2 ccm Anilin, so löst sich die Verbindung unter Erwärmung auf. Nach Zugabe von Äther scheidet sich ein farbloses Öl ab, das nach einigen Tagen in der Kälte kristallisiert. Es werden 2.0 g (64% d. Th.) farblose, garbenförmig verwachsene Stäbchen isoliert, die, aus wenig absol. Äthanol umgelöst, bei 165° schmelzen.

$C_{13}H_{19}N_5O_2 \cdot HCl$  (313.8) Ber. C 49.75 H 6.42 Cl 11.30 N 22.32  
Gef. C 49.26 H 6.24 Cl 11.33 N 22.49

*$\alpha$ -Anilino-acetessigester-nitroguanylhydrazon (Xc)*: 2.65 g Ic (0.01 Mol) werden in 5 ccm Anilin 5 Min. auf 80° erwärmt, wobei die zunächst klare Lösung bald zu einem Kristallbrei erstarrt. Sodann setzt man 15 ccm Äthanol zu und erhitzt 30 Min. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten isoliert man 2.3 g (71% d. Th.) eines krist. Niederschlages. Aus Äthanol farblose Stäbchen vom Schmp. 172° (Zers.).

$C_{13}H_{18}N_6O_4$  (322.3) Ber. N 26.08 Gef. N 26.19

---