

Diese Operationen werden 3–4 mal wiederholt. Aus den Mutterlaugen kann eine zweite Fraktion gewonnen werden. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt etwa ein Drittel des Rohprodukts. Sie wird mehrere Stunden i. Hochvak. getrocknet und unter strengstem Luftausschluß aufbewahrt.

$[C_5H_5CrO]_4$ (532.4) Ber. C 45.12 H 3.79 Cr 39.07 O 12.02

Gef. C 44.97 H 3.81 Cr 38.81 O 12.18

Mol.-Gew. 532, 537 (kryoskop. in Benzol)

HANS BEYER und GERD BADICKE¹⁾

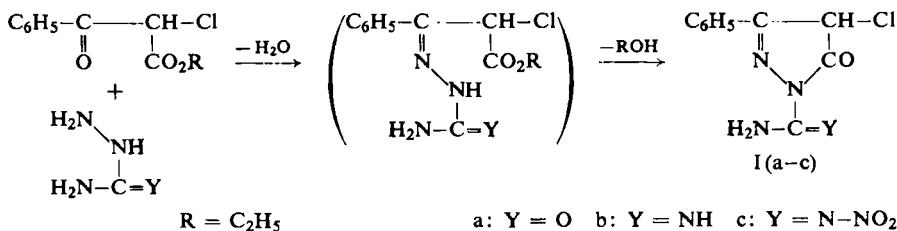
Über 1-substituierte 4-Chlor-3-phenyl-pyrazolone-(5) und ihr Verhalten gegenüber Thioharnstoff, Thiosemicarbaziden und Hydrazinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 20. Mai 1960)

Die Kondensation von α -Chlor-benzoylessigester mit Semicarbazid, Aminoguanidin und Nitroaminoguanidin führt zu in 1-Stellung substituierten 4-Chlor-3-phenyl-pyrazolonen-(5). Aus diesen entstehen bei der Umsetzung mit Thioharnstoff bzw. Thiosemicarbaziden, mit Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin die *S*-[Pyrazolonyl-(4)]-isothioharnstoffe bzw. -isothiosemicarbazide, das 4-Chlor-3-phenyl-pyrazolon-(5) und die 4-Benzolazo-3-phenyl-pyrazolone-(5).

In einer früheren Mitteilung²⁾ haben wir über die Darstellung und das Verhalten des α -Chlor-acetessigester-semicarbazons, -guanylhyacons und -nitroguanylhyacons gegenüber Basen berichtet. Die Untersuchungen wurden nun auf die Kondensationsprodukte des α -Chlor-benzoylessigesters mit Semicarbazid-hydrochlorid, Aminoguanidin-hydrochlorid und Nitroaminoguanidin ausgedehnt. Im Gegensatz zum α -Chlor-acetessigester reagiert der α -Chlor-benzoylessigester mit den genannten Derivaten des Kohlensäurehydrazids bei Raumtemperatur unter cyclisierender Kondensation zu den 1-substituierten 4-Chlor-3-phenyl-pyrazolonen-(5) (Ia–Ic).



¹⁾ Vgl. G. BADICKE. Dissertat. (Teil A), Univ. Greifswald 1959.

²⁾ H. BEYER und G. BADICKE, Chem. Ber. 93, 826 [1960].

Dieser Reaktionsablauf ist offenbar auf den Einfluß des Phenylkerns in den intermediär auftretenden α -Chlor-benzoylessigester-hydrazonen zurückzuführen, der im gleichen Sinne wie das Chloratom auf das C-Atom der Esterfunktion positivierend wirkt. Dadurch wird die Einlagerung des am Stickstoff befindlichen freien Elektronenpaares in die Elektronenlücke am C-Atom der Esterfunktion begünstigt und somit die Alkoholabspaltung erleichtert. Demgegenüber schwächt die Methylgruppe in den α -Chlor-acetessigester-hydrazonen die Wirkung des Chloratoms ab, so daß die Tendenz zur Alkoholabspaltung bei diesen Verbindungen geringer ist.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden α -chlorierten β -Ketosäureester bei der Kondensation mit den Derivaten des Kohlensäurehydrazids hat eine Parallele in den Umsetzungen des Acetessigesters³⁾ und des Benzoylessigesters⁴⁾ mit Semicarbazid und Thiosemicarbazid. Während der Acetessigester sich mit den beiden Komponenten zum Acetessigester-semicarbazon bzw. -thiosemicarbazon umsetzt, reagiert der Benzoylessigester mit den Hydrazinderivaten unter Wasser- und Alkoholabspaltung gleich zu den entsprechend substituierten Pyrazolon-(5), was ebenfalls auf den oben diskutierten Substituenteneinfluß zurückzuführen sein dürfte.

Bei der Kondensation von α -Chlor-benzoylessigester mit Semicarbazid erhält man das 1-Carbamoyl-4-chlor-3-phenyl-pyrazolon-(5) (Ia). Entsprechend verläuft die Umsetzung mit Aminoguanidin-hydrochlorid zum 1-Guanyl-4-chlor-3-phenyl-pyrazolon-(5) (Ib), wobei zunächst das Hydrochlorid entsteht, aus dem mit wäßr. Ammoniak die Base Ib isolierbar ist. Das 1-Nitroguanyl-4-chlor-3-phenyl-pyrazolon-(5) (Ic) fällt bei der Darstellung als Monohydrat an, kann aber durch Umkristallisieren aus absol. Äthanol bzw. durch Trocknen i. Vak. wasserfrei erhalten werden. Ia—Ic geben mit Eisen(III)-chlorid charakteristische Farbreaktionen.

Die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms in Ia—Ic ist wesentlich geringer als in den α -Chlor-acetessigester-hydrazonen. Diese lassen sich z. B. durch Einwirkung von Pyridin in die betreffenden Pyridiniumsalze überführen²⁾, was bei den Pyrazolonen Ia—Ic nicht möglich ist.

Erhitzt man Ia—Ic mit molaren Mengen Thioharnstoff in Äthanol, so fallen bereits in der Siedehitze farblose Produkte aus. Die Bruttozusammensetzung der resultierenden Verbindungen zeigt, daß sich unter Eliminierung von 1 Mol. Chlorwasserstoff Thioharnstoffderivate gebildet haben, die entweder über den Schwefel oder über ein Stickstoffatom mit dem Pyrazolonring in 4-Stellung verknüpft sind. Da sich das Reaktionsprodukt aus Ia und Thioharnstoff unter den Bedingungen der HANTZSCHschen Thiazolsynthese nicht mit α -Halogenketonen umsetzen läßt, muß es als S-[1-Carbamoyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-isothioharnstoff (IIa) aufgefaßt werden. Analog entstehen aus Ib und Ic die entsprechenden 1-Guanyl- (IIb) und 1-Nitroguanyl-Derivate (IIc). Auch diese sind nicht zur Kondensation mit α -Halogenketonen befähigt.

In gleicher Weise reagiert Thiosemicarbazid mit Ib und Ic zu S-[1-Guanyl- bzw. 1-Nitroguanyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-isothiosemicarbazid (IIIb bzw. IIIc).

³⁾ J. THIELE und O. STANGE, Liebigs Ann. Chem. **283**, 29 [1894]; M. FREUND und A. SCHANDER, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2605 [1902]; H. J. BACKER und W. MEYER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **45**, 93 [1926]; E. CARRIERE, Ann. Chimie [9] **17**, 98 [1922]; S. C. DE, J. Indian chem. Soc. **3**, 32, 36 [1926].

⁴⁾ W. BORSCHKE und M. SPANNAGEL, Liebigs Ann. Chem. **331**, 317 [1904]; S. C. DE und N. C. DUTT, J. Indian chem. Soc. **5**, 461, 463 [1928].

Das Vorliegen der Isothiosemicarbazid-Struktur konnte für IIIb indirekt bewiesen werden. IIIb liefert mit Benzaldehyd eine Benzalverbindung IVb, die andererseits durch Kondensation von Ib mit Benzaldehyd-thiosemicarbazon zugänglich ist. Ganz entsprechend reagiert 1-Phenyl-thiosemicarbazid mit Ib zu S-[1-Guanyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-1-phenyl-isothiosemicarbazid (Va). Damit ist eine Bindung über das N¹-Atom des Thiosemicarbazids auszuschließen. Die Umsetzung des Benzaldehyd-2-methyl-thiosemicarbazons⁵⁾ mit Ib verläuft analog der des unsubstituierten Thiosemicarbazids; es entsteht S-[1-Guanyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-benzaldehyd-2-methyl-isothiosemicarbazon (Vc). Bei dieser Reaktion kann eine Kondensation über das N¹- und das N²-Atom der Thiosemicarbazidkomponente nicht erfolgen. Da bei der Einwirkung von 4-Phenyl-thiosemicarbazid auf Ib ein in seinen Eigenschaften den oben beschriebenen Verbindungen analoges Produkt (Vb) gebildet wird, ist eine Verknüpfung über das N⁴-Atom des Thiosemicarbazids in IIIb unwahrscheinlich. In Vb liegt das S-[1-Guanyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-4-phenyl-isothiosemicarbazid vor.

Wie IIIb liefert auch IIIc mit Benzaldehyd eine Benzalverbindung IVc, die ebenfalls durch Umsetzung von Ic mit Benzaldehyd-thiosemicarbazon erhältlich ist.

Eine Ausnahme im Verhalten gegenüber Thiosemicarbazid macht Ia. Beim Einsatz molarer Mengen Thiosemicarbazid und Ia entsteht neben Hydrazin-*N,N'*-monothiodicarbonsäureamid in über 80-proz. Ausb. das 4-Chlor-3-phenyl-pyrazolon-(5) (VI), das eine dunkelrote Eisen(III)-chlorid-Reaktion zeigt. Demnach erfolgt die Abspaltung des Carbonsäureamidrestes unter dem Einfluß des Thiosemicarbazids leichter als die Bildung des entsprechenden S-[Pyrazolonyl-(4)]-isothiosemicarbazids.

Diese Reaktion ist vergleichbar mit der Abspaltung des Substituenten in der 1-Stellung des 1-Nitroguanyl-3,5-dimethyl-pyrazols mittels Thiosemicarbazids, die von F. L. SCOTT und Mitarbb.⁶⁾ beschrieben wird. Als Spaltprodukte isolierten die Autoren 3,5-Dimethyl-pyrazol und 1-Nitroguanyl-thiosemicarbazid.

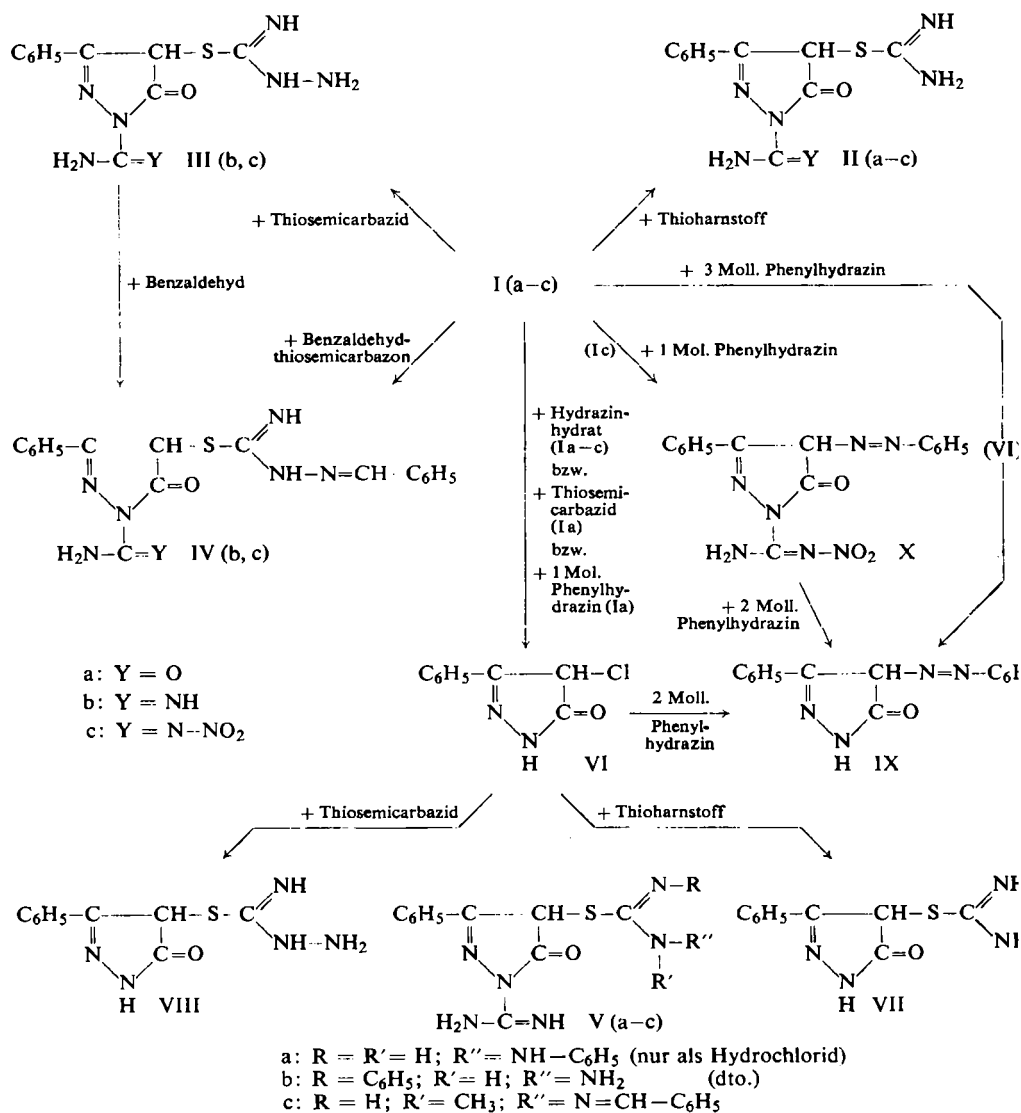
Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ia–Ic erfolgt in jedem Fall Hydrazinolyse der Substituenten in der 1-Stellung⁷⁾ unter Bildung von VI. Daneben konnten Semicarbazid bzw. Nitroaminoguanidin in Form der Benzalverbindungen sowie Triaminoguanidin-hydrochlorid isoliert werden.

Dieser Befund kann gleichzeitig als weiterer Beweis für die Isothiosemicarbazid-Struktur der Verbindungen vom Typ III gewertet werden. Wenn nicht einmal Hydrazinhydrat in der 4-Stellung von Ia–Ic angreift, kann bei der Einwirkung von Thiosemicarbazid oder seiner Derivate auf Ia–Ic eine Verknüpfung über eine C–N-Bindung ausgeschlossen werden.

⁵⁾ E. CATTELAİN, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **209**, 799 [1939].

⁶⁾ F. L. SCOTT, M. T. KENNEDY und J. REILLY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1294 [1953].

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



Auch VI ist der Umsetzung mit Thioharnstoff und Thiosemicarbazid zugänglich. So erhält man aus VI und Thioharnstoff das *S*-[3-Phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-isothioharnstoff-hydrochlorid, aus dem sich mit Natriumacetatlösung die Base VII gewinnen läßt. Thiosemicarbazid liefert bei der Umsetzung mit VI das Hydrochlorid des *S*-[3-Phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-isothiosemicarbazids, aus dem mit Ammoniak die Base VIII erhältlich ist. Diese fällt als Monohydrat an und läßt sich nur schwer entwässern. Mit Benzaldehyd reagiert sie zu der entsprechenden Benzalverbindung.

Nachdem die Versuche mit Hydrazinhydrat nur zur Hydrazinolyse der Substituenten in der 1-Stellung von Ia – Ic führten, untersuchten wir das Verhalten von VI

und von Ia – Ic gegenüber Phenylhydrazin. Hierbei sollte die Bildung des bereits von R. v. ROTHENBURG⁸⁾ auf anderem Wege synthetisierten 4-Benzolazo-3-phenyl-pyrazolons-(5) (IX) möglich sein. Analog erhielt J. v. ALPHEN⁹⁾ aus dem 1-Phenyl-4-chlor-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Phenylhydrazin das 1-Phenyl-4-benzolazo-3-methyl-pyrazolon-(5). Die genannten 4-Chlor-pyrazolone-(5) wurden mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol umgesetzt.

Tatsächlich reagiert VI mit 2 Moll. Phenylhydrazin unter Bildung von IX¹⁰⁾, wobei 1 Mol. Phenylhydrazin als Phenylhydrazonium-Kation die Rolle des Wasserstoff-acceptors für das intermediär entstehende 4-Phenylhydrazino-3-phenyl-pyrazolon-(5) übernimmt¹¹⁾. Die Ausb. beträgt bei einer Reaktionszeit von 5 Stdn. etwa 70% d. Th.

Da Ia sowohl mit Hydrazinhydrat wie auch mit Thiosemicarbazid unter Abspaltung der Carbonsäureamidgruppe zu VI reagiert, sollte VI bei der Synthese von IX aus Ia und überschüssigem Phenylhydrazin als Zwischenprodukt auftreten. So bildet Ia mit der äquiv. Menge Phenylhydrazin innerhalb von 2 Stdn. in ca. 85-proz. Ausb. VI und 1-Phenyl-semicarbazid. Fügt man einem derartigen Ansatz nach 2stdg. Reaktionszeit weitere zwei Äquivv. Phenylhydrazin hinzu und setzt die Reaktion 3 Stdn. fort, so resultiert in etwa 45-proz. Ausb. IX neben 25% VI. Die gleichen Ergebnisse wurden bei der Zugabe der erforderlichen drei Äquivv. Phenylhydrazin zu Beginn der Reaktion erzielt.

Bei der Umsetzung von Ib mit 1 Mol. Phenylhydrazin unter den obigen Bedingungen konnte VI nicht nachgewiesen, sondern nur ein großer Teil des Ausgangsstoffes aus den harzigen Produkten zurückgewonnen werden. Setzt man Ib jedoch mit 3 Moll. Phenylhydrazin um, so lassen sich nach 5stdg. Reaktionsdauer etwa 30% IX isolieren.

Ic liefert hingegen bei 90 Min. langer Einwirkung von Phenylhydrazin (1:1) in einer Ausb. von nahezu 20% (bez. auf Ic) das 1-Nitroguanyl-4-benzolazo-3-phenyl-pyrazolon-(5) (X) in gelben Nadeln. Aus der Mutterlauge konnte keine definierte Verbindung isoliert werden. Deshalb fügten wir zu einem derartigen Ansatz weitere zwei Äquivv. Phenylhydrazin hinzu und erhielten nach einer Reaktionszeit von 3 Stdn. neben 1-Anilino-3-nitro-guanidin^{6,12)} etwa 50% IX.

Da die Bildung von X aus Ic zwei Äquivv. Phenylhydrazin erfordert, lag es nahe, zur Erhöhung der Ausb. von X das Pyrazolon Ic mit der entsprechenden Menge Phenylhydrazin zur Reaktion zu bringen. Unter diesen Bedingungen entsteht jedoch in 40-proz. Ausb. IX und etwa 20% VI neben 1-Anilino-3-nitro-guanidin. Bei der Einwirkung von 3 Moll. Phenylhydrazin auf Ic erhielten wir in 50-proz. Ausb. IX und 1-Anilino-3-nitro-guanidin. In keinem Falle konnte das Auftreten von X festgestellt werden.

Wir deuten die unterschiedlichen Ergebnisse bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ia und Ic wie folgt. Während der Angriff des in äquiv. Menge auf Ia ein-

⁸⁾ J. prakt. Chem. [2] **52**, 32 [1895].

⁹⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **64**, 111 [1945].

¹⁰⁾ Zu den Tautomerieverhältnissen der 4-Benzolazo-pyrazolone-(5) vgl. H. HENECKA, Chemie der Beta-Dicarbonylverbindungen, Springer-Verlag Heidelberg 1950, S. 342.

¹¹⁾ Vgl. J. KENNER und E. C. KNIGHT, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 341 [1936].

¹²⁾ R. A. HENRY, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5343 [1950]; F. L. SCOTT, D. G. O'DONOVAN und J. REILLY, J. appl. Chem. **2**, 368 [1952]; F. L. SCOTT, M. T. KENNEDY und J. REILLY, Nature [London] **169**, 72 [1952]; L. FISHBEIN und J. A. GALLAGHAN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1877 [1954]; F. L. SCOTT, F. C. BRITTEN und J. REILLY, J. org. Chemistry **21**, 1519 [1956].

wirkenden Phenylhydrazins in der 1-Stellung unter Bildung von VI einsetzt, und erst dann mit weiterem Phenylhydrazin das in 1-Stellung unsubstituierte Pyrazolon VI zu IX reagiert, scheint der Reaktivitätsunterschied zwischen den Substituenten in der 1-Stellung und dem 4-Chloratom in Ic nicht erheblich zu sein. Bei der Verwendung äquiv. Mengen Phenylhydrazin reicht die Basizität des im Reaktionsmedium vorhandenen Phenylhydrazins offenbar nicht aus, den fester als die Carbonsäureamidgruppe am Pyrazolonring haftenden 1-Nitroguanyl-Rest abzuspalten, und es kommt infolgedessen in einer Nebenreaktion zur Bildung von X. Ist jedoch schon zu Beginn der Reaktion die Konzentration des Phenylhydrazins genügend groß, so erfolgt vornehmlich Hydrazinolyse in der 1-Stellung.

Daß es sich bei der Bildung von X um eine Nebenreaktion handelt und die Synthese von IX aus Ic mit Phenylhydrazin — wie auch im Fall der Umsetzung von Ia mit Phenylhydrazin — über VI verläuft, geht aus folgenden Befunden hervor. X ist in siedendem Äthanol sehr schwer löslich und müßte, sofern es Zwischenprodukt bei der Umsetzung von Ic mit 2 bzw. 3 Moll. Phenylhydrazin wäre, während der Reaktion ausfallen, denn es reagiert selbst mit Phenylhydrazin nur äußerst langsam zu IX. Da aber bei der Synthese der letztgenannten Verbindung aus Ic und überschüssigem Phenylhydrazin das Auftreten von X nicht zu beobachten ist, wohl aber VI isoliert werden kann, ist nicht X, sondern VI als Zwischenprodukt dieser Reaktion anzusehen.

Einige der von uns beschriebenen Verbindungen zeigen bakteriostatische und fungizide Eigenschaften und werden zur Zeit auf ihre therapeutische Verwendbarkeit geprüft.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹³⁾

1-Carbamoyl-4-chlor-3-phenyl-pyrazolon-(5) (Ia): 5.55 g *Semicarbazid-hydrochlorid* (0.05 Mol) werden in 25 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 11.3 g α -Chlor-benzoylessigester (0.05 Mol) in 85 ccm Äthanol versetzt. Anderntags können 7.9 g (68% d. Th.) farblose Nadeln isoliert werden, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 192–193° (Zers.) schmelzen. Mit Eisen(III)-chlorid gibt die Substanz eine tiefblaue Farbreaktion.

$C_{10}H_8ClN_3O_2$ (237.6) Ber. C 50.54 H 3.39 N 17.69 Gef. C 50.64 H 3.34 N 17.74

1-Guanyl-4-chlor-3-phenyl-pyrazolon-(5) (Ib): Die Suspension von 6.8 g *Aminoguanidinhydrogencarbonat* (0.05 Mol) in 30 ccm Äthanol versetzt man mit 11.3 g α -Chlor-benzoylessigester (0.05 Mol) und läßt unter Rühren im Lauf von 1 Stde. 10 ccm konz. Salzsäure zutropfen. Man rührt weitere 3 Stdn. Nach etwa 2 Stdn. beginnt die Abscheidung eines farblosen Niederschlags. Ausb. 6–8 g; aus der Mutterlauge lassen sich durch Einengen i. Vak. noch 3–3.5 g isolieren, so daß die Gesamtausbeute zwischen 65 und 80% d. Th. liegt. Umkristallisiert aus Äthanol, zeigen die farblosen, glänzenden Nadeln keinen definierten Schmp. Mit Eisen(III)-chlorid tritt eine violette Farbreaktion auf.

$C_{10}H_9ClN_4O \cdot HCl$ (273.1) Ber. C 43.97 H 3.69 Cl 25.97 N 20.51
Gef. C 43.87 H 3.71 Cl 25.87 N 20.52

Freie Base: Auf Zugabe von konz. Ammoniak zu einer Suspension des Hydrochlorids in Äthanol fällt quantitativ die freie Base aus. Aus Methanol, Äthanol oder n-Butanol kristallisiert sie in farblosen, derben Rhomben und enthält Kristallalkohol. Durch schnelles Abkühlen einer konz. heißen methanol. Lösung erhält man faserige, lange Nadeln, die kein

¹³⁾ Sämtliche Schmp. sind unkorrigiert.

Kristallmethanol enthalten. Die Base zeigt keinen scharfen Schmp. und gibt eine rotviolette Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

$C_{10}H_9ClN_4O$ (236.7) Ber. C 50.75 H 3.83 Cl 14.98 N 23.67
Gef. C 50.71 H 3.85 Cl 14.79 N 23.54

1-Nitroguanyl-4-chlor-3-phenyl-pyrazolon-(5) (Ic): 5.95 g Nitroaminoguanidin (0.05 Mol) werden in 250 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 11.3 g α -Chlor-benzoylessigester (0.05 Mol) in 250 ccm Äthanol versetzt. Nach Zugabe von 10 ccm konz. Salzsäure läßt man 3 Tage stehen und isoliert dann 6.3 g (42% d. Th.) farblose, lange Nadeln vom Schmp. 164–165° (Zers.).

$C_{10}H_8ClN_5O_3 \cdot H_2O$ (299.7) Ber. C 40.07 H 3.37 N 23.37 Gef. C 40.19 H 3.43 N 23.49

Das Monohydrat kann durch Umkristallisieren aus Äthanol bzw. durch Trocknen i. Vak. entwässert werden. Der Schmp. der wasserfreien Verbindung, die aus Äthanol farblose Würfel bildet, liegt bei 173–175° (Zers.). Sie zeigt mit Eisen(III)-chlorid eine dunkelgrüne Farbreaktion.

$C_{10}H_8ClN_5O_3$ (281.7) Ber. C 42.64 H 2.86 N 24.87 Gef. C 42.51 H 2.94 N 24.63

S-[1-Carbamoyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-isothioharnstoff (IIa): 0.75 g Thioharnstoff (0.01 Mol) und 2.4 g Ia (0.01 Mol) werden in 30 ccm Äthanol 45 Min. unter Rückfluß erhitzt. Für kurze Zeit entsteht eine klare Lösung, aus der sich bereits in der Siedehitze ein farbloser Niederschlag abscheidet. Nach dem Erkalten wird die Hauptmenge der Verbindung mit Äther als farbloser Sirup abgeschieden, der nach Anreiben kristallisiert. Ausb. 2.0 g (72% d. Th.). Aus wäbr. Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 207–208° (Zers.).

$C_{11}H_{11}N_5O_2S$ (277.3) Ber. N 25.26 S 11.56 Gef. N 25.01 S 11.63

S-[1-Guanyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-isothioharnstoff (IIb): 2.7 g des Hydrochlorids von Ib (0.01 Mol) und 0.75 g Thioharnstoff (0.01 Mol) werden in 50 ccm Äthanol unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 20 Min. haben sich beide Komponenten gelöst. Man gibt 3 Tropfen konz. Salzsäure hinzu und erhitzt weitere 1½ Stdn. Aus der dunkel gefärbten Lösung scheidet sich in der Siedehitze ein farbloser Niederschlag ab. Nach dem Erkalten werden 2.7 g (86% d. Th.) farblose, hygroskopische Nadeln isoliert, die, mit Äthanol und Äther gewaschen, bei 211–213° (Zers.) schmelzen.

$C_{11}H_{12}N_6OS \cdot HCl$ (312.8) Ber. N 26.87 Gef. N 26.37

Freie Base: Löst man das Hydrochlorid in wäbr. Äthanol und gibt konz. Ammoniak hinzu, so kristallisieren in nahezu quant. Ausb. farblose Stäbchen aus, die nach Waschen mit Wasser und Äthanol zwischen 220 und 224° (Zers.) schmelzen.

$C_{11}H_{12}N_6OS$ (276.3) Ber. C 47.81 H 4.38 N 30.42 S 11.61
Gef. C 48.04 H 4.20 N 30.16 S 11.60

S-[1-Nitroguanyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-isothioharnstoff (IIc): 2.8 g Ic (0.01 Mol) und 0.75 g Thioharnstoff (0.01 Mol) werden in 30 ccm Äthanol 90 Min. unter Rückfluß erhitzt. Aus der vorübergehend klaren gelben Lösung fällt bereits in der Siedehitze ein gelber Niederschlag aus. Ausb. 2.15 g (67% d. Th.). Aus wäbr. Dimethylformamid gelbe Nadeln vom Schmp. 212–214° (Zers.).

$C_{11}H_{11}N_7O_3S$ (321.3) Ber. N 30.52 S 9.98 Gef. N 30.20 S 9.69

S-[1-Guanyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-isothiosemicarbazid (IIIb): 2.7 g des Hydrochlorids von Ib (0.01 Mol) und 0.9 g Thiosemicarbazid (0.01 Mol) werden in 50 ccm Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach kurzer Zeit entsteht eine klare, rote Lösung, aus der nach etwa 20 Min. die Abscheidung farbloser Nadelchen beginnt. Ausb. 2.7 g (82% d. Th.).

Nach Waschen mit Äthanol und Äther ist die Substanz analysenrein, Schmp. 223–225° (Zers.).

$C_{11}H_{13}N_7OS \cdot HCl$ (327.8) Ber. Cl 10.82 N 29.92 S 9.79 Gef. Cl 10.91 N 29.87 S 9.69

Freie Base: Man löst das *Hydrochlorid* in 50-proz. Äthanol und setzt konz. *Ammoniak* hinzu. Es kristallisieren farblose, unregelmäßige Blättchen, die nach Waschen mit Äthanol und Äther bei 205–206° (Zers.) schmelzen. Ausb. quantitativ.

$C_{11}H_{13}N_7OS$ (291.3) Ber. C 45.35 H 4.50 N 33.66 S 11.01

Gef. C 45.37 H 4.55 N 33.57 S 10.76

S-[1-Nitroguanyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-isothiosemicarbazid (IIIc): 1.4 g *Ic* (0.005 Mol) und 0.45 g *Thiosemicarbazid* (0.005 Mol) werden in 25 ccm 60-proz. Äthanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Schon in der Siedehitze scheidet sich aus der vorübergehend klaren Lösung ein gelber Niederschlag ab. Nach dem Erkalten werden 0.9 g (54% d. Th.) gelbe Kristalle isoliert, die bei 207–209° (Zers.) schmelzen. Die Substanz ist aus wäßr. Dimethylformamid oder viel Äthanol umkristallisierbar.

$C_{11}H_{12}N_8O_3S$ (336.3) Ber. N 33.32 S 9.53 Gef. N 33.15 S 9.22

S-[1-Guanyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-benzaldehyd-isothiosemicarbazon (IVb)

a) 2.7 g des *Hydrochlorids* von *Ib* (0.01 Mol) und 1.8 g *Benzaldehyd-thiosemicarbazon* (0.01 Mol) werden in 50 ccm Äthanol unter Rühren bei Raumtemp. gelöst. Nach einem Tag hat sich ein in farblosen hygroskopischen Nadeln krist. Niederschlag abgeschieden, der nach Waschen mit Äthanol und Äther sowie Trocknen i. Vak. bei 208° (Zers.) schmilzt. Ausb. 3.6 g (87% d. Th.).

b) 3.3 g des *Hydrochlorids* von *IIIb* (0.01 Mol) und 1.1 g *Benzaldehyd* (0.01 Mol) werden in 15 ccm Äthanol 10 Min. erhitzt und 48 Stdn. stehengelassen. Nach dem Trocknen 2.6 g (62% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 208° (Zers.). Der Misch-Schmp. der nach a) und b) dargestellten Verbindungen zeigt keine Depression.

Freie Base: Löst man das *Hydrochlorid* in Äthanol und setzt wäßr. *Natriumacetatlösung* hinzu, so kristallisieren farblose, lange Nadeln, die aus wäßr. Methanol umgelöst werden, Schmp. 222° (Zers.). Ausb. nahezu quantitativ.

$C_{18}H_{17}N_7OS$ (379.4) Ber. C 56.98 H 4.52 N 25.84 S 8.45

Gef. C 56.77 H 4.76 N 25.74 S 8.33

S-[1-Nitroguanyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-benzaldehyd-isothiosemicarbazon (IVc)

a) 1.4 g *Ic* (0.005 Mol) und 0.9 g *Benzaldehyd-thiosemicarbazon* (0.005 Mol) werden in 15 ccm Äthanol 90 Min. unter Rückfluß erhitzt. Bereits in der Siedehitze fällt ein gelber Niederschlag aus. Nach dem Erkalten isoliert man 1.1 g (52% d. Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. 210° (Zers.), die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser sehr schwer löslich sind.

b) 1.7 g *IIIc* (0.005 Mol) und 0.6 g *Benzaldehyd* (0.005 Mol) werden in 20 ccm Eisessig bis zum Sieden erhitzt. Aus der klaren, gelben Lösung scheiden sich beim Erkalten in nahezu quantitat. Ausbeute gelbe Kristalle ab, die bei 210° (Zers.) schmelzen. Der Misch-Schmp. der nach a) und b) dargestellten Verbindungen zeigt keine Depression.

$C_{18}H_{16}N_8O_3S$ (424.4) Ber. C 50.94 H 3.80 N 26.40 S 7.55

Gef. C 50.72 H 3.91 N 26.16 S 7.43

S-[1-Guanyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-1-phenyl-isothiosemicarbazid-hydrochlorid (Va): In gleicher Weise, wie bei der Darstellung von *IIIb* angegeben, erhält man aus dem *Hydro-*

chlorid von *Ib* und 1-Phenyl-thiosemicarbazid eine aus wäbr. Methanol in farblosen Nadeln kristallisierende Substanz, Schmp. 226–228° (Zers.). Ausb. 74% d. Th.

$C_{17}H_{17}N_7OS \cdot HCl$ (403.9) Ber. Cl 8.78 N 24.28 S 7.94 Gef. Cl 8.98 N 24.46 S 7.68

S-[1-Guanyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-4-phenyl-isothiosemicarbazid-hydrochlorid (*Vb*): Unter den obigen Bedingungen gewinnt man aus dem Hydrochlorid von *Ib* und 4-Phenyl-thiosemicarbazid eine in farblosen Nadeln kristallisierende Substanz, die, aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, bei 212° (Zers.) schmilzt. Ausb. 50% d. Th.

$C_{17}H_{17}N_7OS \cdot HCl$ (403.9) Ber. C 50.55 H 4.49 Cl 8.78 N 24.28 S 7.94
Gef. C 50.29 H 4.43 Cl 8.52 N 24.25 S 7.70

S-[1-Guanyl-3-phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-benzaldehyd-2-methyl-isothiosemicarbazon (*Vc*): 2.7 g des Hydrochlorids von *Ib* (0.01 Mol) und 1.9 g Benzaldehyd-2-methyl-thiosemicarbazon (0.01 Mol) werden in 30 ccm Äthanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Bereits in der Siedehitze scheidet sich ein gelbgefärbter Niederschlag ab. Nach dem Erkalten werden 2.5 g (58% d. Th.) isoliert. Aus wäbr. Äthanol farbl. Nadeln vom Schmp. 237–238° (Zers.).

$C_{19}H_{19}N_7OS \cdot HCl$ (429.9) Ber. N 22.80 Gef. N 22.90

Freie Base: Durch Zugabe von konz. Ammoniak zu einer äthanol. Suspension des Hydrochlorids erhält man in nahezu quantitat. Ausb. Rhomboeder, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 185–187° (Zers.) schmelzen.

$C_{19}H_{19}N_7OS$ (393.5) Ber. C 57.99 H 4.87 N 24.92 Gef. C 58.05 H 4.86 N 24.86

4-Chlor-3-phenyl-pyrazolon-(5) (*VI*)

a) 2.4 g *Ia* (0.01 Mol) und 0.9 g Thiosemicarbazid (0.01 Mol) werden in 30 ccm Äthanol 45 Min. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich in der Siedehitze aus der vorübergehend klaren Lösung ein krist. Niederschlag abscheidet. Nach dem Erkalten werden 1.1 g (ca. 80% d. Th.) farblose, derbe Quader isoliert, die nach dem Umkristallisieren aus 20-proz. Essigsäure bei 217–218° (Zers.) schmelzen. Der Misch-Schmp. mit authent. Hydrazin-*N,N'*-monothiodicarbonsäuramid¹⁴⁾ zeigte keine Depression.

Aus der Mutterlauge fallen beim Versetzen mit dem dreifachen Vol. Wasser 1.7 g (87% d. Th.) einer farblosen Substanz aus. Aus wäbr. Äthanol farblose, rechteckige Plättchen, Schmp. 191° (Zers.).

b) 2.4 g *Ia* (0.01 Mol) und 0.5 ccm Hydrazinhydrat (0.01 Mol) werden in 15 ccm absol. Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit 1 ccm Eisessig und 1.1 g Benzaldehyd (0.01 Mol) versetzt. Hierauf fällt nach kurzer Zeit ein farbloser Niederschlag aus. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 225° (Zers.). Ausb. 1.05 g (64% d. Th.). Der Misch-Schmp. mit authent. Benzaldehyd-semicarbazon zeigt keine Depression.

Nach Zugabe des dreifachen Volumens Wasser zu der Mutterlauge fällt ein farbloser Niederschlag aus. Durch Extraktion mit Äther lassen sich 1.7 g (87% d. Th.) einer aus wäbr. Äthanol in farblosen, rechteckigen Plättchen vom Schmp. 191° (Zers.) kristallisierenden Substanz isolieren.

c) 2.7 g des Hydrochlorids von *Ib* (0.01 Mol) werden mit 1.5 ccm Hydrazinhydrat (0.03 Mol) in 15 ccm absol. Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich 0.5 g (35% d. Th.) eines farblosen Niederschlages aus, der aus 70-proz. Äthanol farblose Stäbchen vom Schmp. 228° (Zers.) bildet. Der Misch-Schmp. mit authent. Triaminoguanidin-hydrochlorid¹⁵⁾ ergibt keine Depression.

¹⁴⁾ M. FREUND und A. SCHANDER, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 2508 [1896].

¹⁵⁾ R. STOLLÉ, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 3541, [1904].

Die Mutterlauge wird mit dem dreifachen Vol. Wasser und 1 ccm Eisessig versetzt, wobei sich 1.45 g (74% d. Th.) farblose, rechteckige Plättchen abscheiden, die, aus wäßr. Äthanol umgelöst, bei 191° (Zers.) schmelzen.

d) 1.4 g *Ic* (0.005 Mol) und 0.25 ccm *Hydrazinhydrat* (0.005 Mol) werden in 10 ccm absol. Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene farblose Niederschlag in heißem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.5 g *Benzaldehyd* (0.005 Mol) in 5 ccm Äthanol und 1 ccm Eisessig versetzt. Es scheiden sich 1.0 g (ca. 95% d. Th.) farblose Kristalle ab, die nach dem Umlösen aus Äthanol bei 186° (Zers.) schmelzen. Der Misch-Schmp. mit authent. *Benzaldehyd-nitroguanyldiazon*¹⁶⁾ ergibt keine Depression.

Beim Versetzen der Mutterlauge mit dem dreifachen Volumen Wasser fällt ein farbloser Niederschlag aus, der mit Äther extrahiert wird. Ausb. 0.8 g (82% d. Th.). Aus wäßr. Äthanol farblose, rechteckige Plättchen, Schmp. 191° (Zers.). Beim Misch-Schmp. ergeben die unter a, b, c und d beschriebenen Substanzen keine Depression.

$C_9H_7ClN_2O$ (194.6) Ber. C 55.54 H 3.63 Cl 18.22 N 14.40
Gef. C 55.51 H 3.98 Cl 18.04 N 14.81

S-[3-Phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-isothioharnstoff (VII): 1.95 g VI (0.01 Mol) werden in 15 ccm Äthanol mit 0.75 g *Thioharnstoff* (0.01 Mol) 2½ Stdn. unter Rückfluß erhitzt, sodann wird das Lösungsmittel abdestilliert. Es hinterbleiben in quantitat. Ausb. farblose Stäbchen, die, aus Äthanol umkristallisiert, bei 226–228° (Zers.) schmelzen.

$C_{10}H_{10}N_4OS \cdot HCl$ (270.7) Ber. N 20.70 Gef. N 20.81

Freie Base: Löst man das *Hydrochlorid* in Äthanol und versetzt es in der Wärme mit wäßr. *Natriumacetatlösung*, so erhält man in quantitat. Ausb. farblose, unregelmäßige Blättchen, Schmp. 212° (Zers.). Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

$C_{10}H_{10}N_4OS$ (234.3) Ber. C 51.26 H 4.30 N 23.92 S 13.69
Gef. C 51.23 H 4.32 N 23.76 S 13.53

S-[3-Phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-isothiosemicarbazid (VIII): 1.95 g VI (0.01 Mol) und 0.9 g *Thiosemicarbazid* (0.01 Mol) werden in 15 ccm 60-proz. Äthanol 45 Min. unter Rückfluß erhitzt. Bei mehrtägigem Aufbewahren in der Kälte scheiden sich 1.75 g (61% d. Th.) farblose Kristalle ab. Aus wäßr. Äthanol farblose Stäbchen, Schmp. 189–190° (Zers.).

$C_{10}H_{11}N_5OS \cdot HCl$ (285.8) Ber. N 24.51 Gef. N 24.36

Freie Base: Beim Versetzen einer methanol. Lösung des *Hydrochlorids* mit konz. *Ammoniak* fällt die freie Base kristallin aus. Aus wäßr. Methanol farblose, sechseckige Blättchen, Schmp. 154° (Zers.). Die Substanz fällt als Monohydrat an und läßt sich nur schwer entwässern; die Ausb. ist quantitativ.

$C_{10}H_{11}N_5OS \cdot H_2O$ (267.3) Ber. C 44.93 H 4.90 N 26.20 S 11.99
Gef. C 44.84 H 5.01 N 26.67 S 11.90

Benzalverbindung: 2.7 g des Hydrats von VIII (0.01 Mol) werden in 25 ccm Methanol und 2 ccm Eisessig mit 1.1 g *Benzaldehyd* (0.01 Mol) zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man 2.7 g (80% d. Th.) farblose, spitzige Blättchen, Schmp. 207° (Zers.).

$C_{17}H_{15}N_5OS$ (337.3) Ber. N 20.76 Gef. N 20.95

Umsetzung von VI mit Phenylhydrazin: 1.95 g VI (0.01 Mol) werden in 15 ccm Äthanol mit 2.2 g *Phenylhydrazin* (0.02 Mol) 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und das Lösungsmittel

¹⁶⁾ E. LIEBER, S. SCHIFF, R. A. HENRY und W. G. FIMEGAN, J. org. Chemistry 1953, 224; W. F. WHITMORE, A. J. REVUKAS und G. B. L. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 57, 706 [1935].

abdestilliert. Der Rückstand wird mehrmals mit Äther extrahiert, wobei *Phenylhydrazinhydrochlorid* vom Schmp. 240° zurückbleibt. Die vereinigten äther. Auszüge werden mit verd. Salzsäure und Wasser (zur Entfernung des nicht umgesetzten Phenylhydrazins) gewaschen und nach dem Trocknen eingeeengt. Es hinterbleiben 1.9 g (ca. 70% d. Th.) eines orangefarbenen Kristallkuchens, der aus Äthanol rote Kristalle vom Schmp. 208° bildet. Der Misch-Schmp. mit authent. 4-Benzolazo-3-phenyl-pyrazolon-(5) (IX)⁸⁾ zeigt keine Depression.

Verringert man die Reaktionszeit auf 2 1/2 Stdn., so werden aus einem gleichen Ansatz neben 1.25 g IX (ca. 70% d. Th., bezogen auf umgesetztes VI) 0.6 g Ausgangsstoff zurückgewonnen.

Umsetzung von Ia mit Phenylhydrazin

a) 2.4 g Ia (0.01 Mol) werden in 20 ccm Äthanol in der Siedehitze gelöst und mit 1.1 g *Phenylhydrazin* (0.01 Mol) 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, und der Rückstand mehrmals mit siedendem Äther eluiert. Es hinterbleiben 1.2 g einer farblosen Substanz (ca. 80% d. Th.). Aus wäßr. Äthanol erhält man farblose, rechteckige Blättchen, Schmp. 171° (Zers.). Der Misch-Schmp. mit authent. 1-Phenyl-semicarbazid zeigt keine Depression.

Aus der äther. Lösung scheiden sich beim Eindunsten 1.7 g (87% d. Th.) einer farblosen Substanz ab, die aus wäßr. Äthanol farblose, rechteckige Plättchen bilden, Schmp. 191° (Zers.). Der Misch-Schmp. mit VI zeigt keine Depression.

b) 2.4 g Ia (0.01 Mol) werden in 20 ccm Äthanol mit 1.1 g *Phenylhydrazin* (0.01 Mol) 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird die orangefarbene Lösung mit weiteren 2.2 g *Phenylhydrazin* (0.02 Mol) versetzt. Nach insgesamt 5 Stdn. Reaktionsdauer wird das Lösungsmittel abdestilliert und der braungefärbte Rückstand mehrmals mit siedendem Äther extrahiert. Es bleiben 1.2 g (ca. 80% d. Th.) eines nahezu farblosen Produktes zurück, das aus wäßr. Äthanol in farblosen, rechteckigen Blättchen vom Schmp. 171° (Zers.) kristallisiert. Der Misch-Schmp. mit authent. 1-Phenyl-semicarbazid zeigt keine Depression.

Die vereinigten Ätherauszüge werden mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen eingedunstet, wobei 1.7 g eines rötlichbraunen krist. Niederschlages zurückbleiben. Durch Eluieren mit warmem Benzol können hieraus 1 g (45% d. Th.) einer roten Substanz gewonnen werden, die aus Äthanol in roten Kristallen vom Schmp. 208° erhalten wird und beim Misch-Schmp. mit authent. 4-Benzolazo-3-phenyl-pyrazolon-(5) (IX) keine Depression ergibt. In Benzol unlöslich sind 0.5 g (ca. 25% d. Th.) einer farblosen Verbindung, die aus wäßr. Äthanol in rechteckigen Plättchen vom Schmp. 191° (Zers.) kristallisiert. Der Misch-Schmp. mit VI ergibt keine Depression.

Die gleichen Ergebnisse erhält man, wenn die erforderlichen 3 Äquivv. Phenylhydrazin zu Beginn der Reaktion hinzugegeben werden.

Umsetzung von Ib mit Phenylhydrazin

a) 1.2 g Ib (0.005 Mol) werden in 15 ccm Äthanol mit 0.55 g *Phenylhydrazin* (0.005 Mol) 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich 0.7 g (ca. 60% d. Th.) des Ausgangsstoffes aus. Aus dem nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibenden roten Sirup ließ sich außer geringen Mengen Ausgangsstoff keine definierte Verbindung isolieren.

b) 1.2 g Ib (0.005 Mol) werden in 15 ccm Äthanol mit 1.65 g *Phenylhydrazin* (0.015 Mol) 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, sodann wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird mehrmals mit Äther extrahiert, die äther. Auszüge werden mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleiben 0.4 g rote Kristalle (30%

d. Th.), die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 208° schmelzen. Der Misch-Schmp. mit authent. *4-Benzolazo-3-phenyl-pyrazolon-(5)* (IX) ergibt keine Depression.

Aus dem bei der Extraktion mit Äther hinterbleibenden braunen Harz konnte keine definierte Verbindung isoliert werden.

Umsetzung von Ic mit Phenylhydrazin

a) 1.4 g *Ic* (0.005 Mol) werden in 30 ccm Äthanol mit 0.55 g *Phenylhydrazin* (0.005 Mol) unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 45 Min. beginnt aus der braungefärbten Lösung die Abscheidung eines gelben Niederschlages, der nach 90 Min. Reaktionsdauer abfiltriert wird. Ausb. 0.3 g (nahezu 20% d. Th., bezogen auf *Ic*). Aus *n*-Butanol erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 239° (Zers.). Die Verbindung erweist sich als das *1-Nitroguanyl-4-benzolazo-3-phenyl-pyrazolon-(5)* (X).

$C_{16}H_{12}N_7O_3$ (350.3) Ber. C 54.85 H 3.46 N 27.99 Gef. C 55.16 H 3.78 N 27.80

Da beim Aufarbeiten der Mutterlauge eines solchen Ansatzes neben harzigen Anteilen keine definierten Produkte erhalten werden konnten, wurden der Mutterlauge weitere 1.1 g *Phenylhydrazin* (0.01 Mol) zugesetzt und das Reaktionsgemisch 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei die Lösung sich aufhellte und schließlich einen orangeroten Farbton annahm. Das Äthanol wird abdestilliert und die zurückbleibende zähe Masse mit siedendem Äther mehrmals extrahiert. Es hinterbleiben 0.7 g (ca. 70% d. Th.) eines gelblichbraunen Produkts. Aus wäbr. Äthanol erhält man farblose Stäbchen, Schmp. 168° (Zers.). Der Misch-Schmp. mit authent. *1-Anilino-3-nitro-guanidin*^{6,12)} zeigt keine Depression.

Aus den mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschenen, vereinigten äther. Auszügen lassen sich 0.7 g (ca. 50%) eines orangefarbenen Kristallkuchens isolieren, der aus Äthanol rote Kristalle vom Schmp. 208° bildet. Der Misch-Schmp. mit authent. *4-Benzolazo-3-phenyl-pyrazolon-(5)* (IX) ergibt keine Depression.

b) 1.4 g *Ic* (0.005 Mol) werden in 30 ccm Äthanol mit 1.1 g *Phenylhydrazin* (0.01 Mol) 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit siedendem Äther mehrmals extrahiert, wobei 0.7 g (ca. 70% d. Th.) einer gelblichen Substanz ungelöst bleiben. Aus wäbr. Äthanol umkristallisiert, bildet diese farblose Stäbchen vom Schmp. 168° (Zers.). Der Misch-Schmp. mit authent. *1-Anilino-3-nitro-guanidin* zeigt keine Depression.

Die äther. Auszüge hinterlassen nach dem Waschen mit verd. Salzsäure und Wasser sowie Abdunsten des Lösungsmittels 0.7 g eines braungefärbten Produkts, aus dem sich mit warmem Benzol 0.5 g (ca. 40% d. Th.) einer roten Substanz eluieren lassen. Aus Äthanol rote Kristalle, Schmp. 208°. Der Misch-Schmp. mit authent. *4-Benzolazo-3-phenyl-pyrazolon-(5)* (IX) zeigt keine Depression.

In Benzol unlöslich sind 0.2 g (ca. 20% d. Th.) einer gelbgefärbten Substanz, die aus wäbr. Äthanol in farblosen, rechteckigen Plättchen vom Schmp. 191° (Zers.) kristallisiert. Der Misch-Schmp. mit *VI* ergibt keine Depression.

c) 1.4 g *Ic* (0.05 Mol) werden in 30 ccm Äthanol mit 1.65 g *Phenylhydrazin* (0.015 Mol) 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der dunkelrote Rückstand mehrmals mit siedendem Äther extrahiert. Es bleiben 0.8 g eines braunen Produktes ungelöst. Nach dem Umkristallisieren aus wäbr. Äthanol erhält man 0.6 g (ca. 60% d. Th.) farblose Stäbchen vom Schmp. 168° (Zers.). Der Misch-Schmp. mit authent. *1-Anilino-3-nitro-guanidin* zeigt keine Depression.

Die vereinigten äther. Lösungen hinterlassen nach dem Waschen mit verd. Salzsäure und Wasser beim Einengen zur Trockene einen harzigen Rückstand, aus dem sich durch vor-

sichtiges Digerieren mit Methanol 0.65 g (ca. 50% d. Th.) rote Kristalle isolieren lassen, die aus Äthanol bei 208° schmelzen. Der Misch-Schmp. mit authent. 4-Benzolazo-3-phenyl-pyrazolon-(5) (IX) zeigt keine Depression.

Umsetzung von X mit Phenylhydrazin: 1.75 g X (0.005 Mol) und 0.55 g Phenylhydrazin (0.005 Mol) werden in 50 ccm Äthanol 5 Std. unter Rückfluß erhitzt. 0.7 g ungelöster Ausgangsstoff werden abfiltriert und die rote Lösung zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mehrmals mit Äther extrahiert, die vereinigten Ätherauszüge werden mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen. Aus den nach der Extraktion mit Äther hinterbleibenden Harzen ließ sich keine definierte Verbindung isolieren. Nach dem Abdunsten des Äthers bleiben 0.55 g (ca. 70% d. Th., bezogen auf das umgesetzte X) rote Kristalle zurück, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 207° schmelzen. Der Misch-Schmp. mit authent. 4-Benzolazo-3-phenyl-pyrazolon-(5) (IX) ergibt keine Depression.

BERICHTIGUNG

Jahrg. 93 [1960], S. 1568, 10. Zeile von oben, lies:

„ p_x -Orbitals der drei Schwefelatome“ statt: „3 p_x -Orbitals des mittleren Schwefelatoms“; ebenda sind im Schema VI die Achsen x und y zu vertauschen.

M. Sanesi, G. Traverso