

HANS BEYER, THEODOR PYL und KARL-HEINZ WÜNSCH¹⁾

Zur Umsetzung von Ketonitrilen mit Hydrazinderivaten der Kohlensäure

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 27. Mai 1960)

Acetylcyanid reagiert mit Verbindungen vom Typ des Semicarbazids in 2 *n* mineral-saurer Lösung zu den entsprechenden Hydrazonen; das Guanylhydrazon läßt sich zum isomeren 1.2.4-Triazinderivat cyclisieren. — β -Ketonitrile bilden mit Hydrazinderivaten der Kohlensäure sogleich Pyrazole, jedoch entsteht mit 2-Phenyl-thiosemicarbazid nur das offenkettige Hydrazon. γ -Ketonitrile zeigen keine Tendenz zur Ringbildung.

Über Umsetzungen von *Diketonen* und *Ketocarbonsäuren* mit Hydrazinderivaten der Kohlensäure wird in der Literatur mehrfach berichtet. Die Besonderheit dieser Reaktionen ist die starke Tendenz zur Ringbildung. So erhält man aus den 1.2-Diketonen bzw. α -Ketosauren 1.2.4-Triazinderivate²⁾; 1.3-Diketone geben Pyrazole³⁾ und β -Ketosauren Pyrazolone⁴⁾ oder 1.2.4-Heptriazinone-(5)⁵⁾. Bei den 1.4-Diketonen und γ -Ketocarbonsäuren wurde die Bildung von 1.4-Dihydro-pyridazinen oder *N*-Amino-pyrrolen beobachtet^{6,7)}.

Demgegenüber liegen über die Umsetzung von *Ketonitrilen* mit Verbindungen vom Typ des Semicarbazids bisher nur wenige Befunde vor. Bei den α -Ketonitrilen ist außer einigen Phenylhydrazonen nur das Thiosemicarbazon des Acetylcyanids beschrieben⁸⁾. Unsere Untersuchungen zeigten, daß auch Semicarbazid-hydrochlorid, Aminoguanidin-nitrat, Nitroaminoguanidin und Oxaldiimidsäure-dihydrazid⁹⁾ mit Acetylcyanid¹⁰⁾ unter Bildung des Semicarbazons (Ia), Guanylhydrazons (Ib), Nitroguanylhydrazons (Ic) und Cyanhydrazons (Id) reagieren, sofern man die Kondensation im 2 *n* mineral-sauren Medium und in der Kälte durchführt.

Während Ia und Ib zunächst als Salze anfallen, ist die Basizität des Acetylcyanid-nitroguanylhydrazons so gering, daß bei Umsetzung in 2 *n* HNO₃ sofort das freie Hydrazon entsteht. Das gleiche gilt für Id.

¹⁾ Vgl. K. H. WÜNSCH, Diplomarb. Univ. Greifswald 1958.

²⁾ S. ROSSI, Gazz. chim. ital. **83**, 133 [1953]; J. THIELE und R. BIHAN, Liebigs Ann. Chem. **302**, 309 [1898]; J. G. ERICKSON, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4706 [1952]; S. C. DE und P. C. DUTTA, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2604 [1931].

³⁾ Vgl. R. C. ELDERFIELD, Heterocyclic Compounds, Bd. 5, S. 48 ff., J. Wiley & Sons, Inc., New York, Chapman and Hall, Ltd., London 1957.

⁴⁾ l.c.³⁾, S. 114 ff.

⁵⁾ G. LOSSE, W. HESSLER und A. BARTH, Chem. Ber. **91**, 150 [1958].

⁶⁾ l.c.³⁾, Bd. 6, S. 104 ff.

⁷⁾ H. BEYER, TH. PYL und C. E. VÖLCKER, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

⁸⁾ J. THESING und D. WITZEL, Chem. Ber. **88**, 117 [1955].

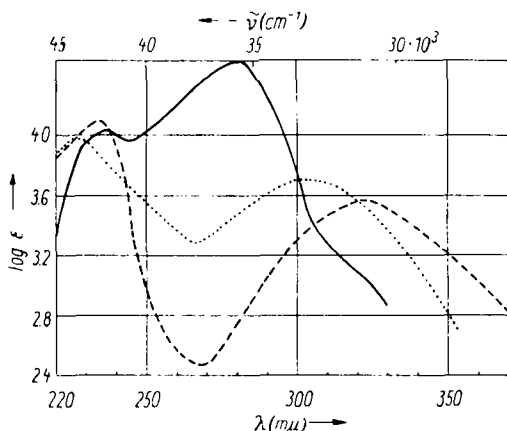
⁹⁾ G. DEDICHEN, Avh. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvidensk. Kl. **1936**, Nr. 5; C. **1937** I, 86.

¹⁰⁾ W. TSCHELINZEFF und W. SCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2210 [1929].

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von J. THESING und D. WITZEL⁸⁾ führten Versuche in essigsaurer, neutraler oder alkalischer Lösung in allen Fällen zur Blausäureabspaltung; das Acetylcyanid verhält sich hier wie ein Acylhalogenid.

Die offenkettige Struktur der Verbindungen Ia--d konnte durch die IR-Spektren bewiesen werden, die sämtlich die für die $C \equiv N$ -Gruppe konjugierter Systeme charakteristische Bande bei 2220 bis 2230/cm¹¹⁾ aufweisen.

Versuche, diese Verbindungen zu den isomeren 1.2.4-Triazinen zu cyclisieren, führten nur beim Acetylcyanid-guanylhyaeron (Ib) zum Erfolg. Es gelang, aus dem Nitrat von Ib durch Erhitzen auf 160° in Cyclohexanol das Nitrat des 3.5-Diamino-6-methyl-1.2.4-triazins (II) zu erhalten. Diese Verbindung reagiert im Gegensatz zum Guanylhyaeron nicht mit Acetylaceton, und im IR-Spektrum fehlt die charakteristische $C \equiv N$ -Bande. Ein Vergleich des UV-Spektrums der Substanz mit dem des bereits bekannten 3-Amino-5.6-dimethyl-1.2.4-triazins zeigt weitgehende Übereinstimmung, während das Spektrum des offenkettigen Guanylhyaerons ganz anders gartet ist (Abbild. 1).



Abbild. 1. UV-Spektren von Acetylcyanid-guanylhyaeron (Ib) (—), 3.5-Diamino-6-methyl-1.2.4-triazin (II) (·····), 3-Amino-5.6-dimethyl-1.2.4-triazin (---) in 96-proz. Äthanol

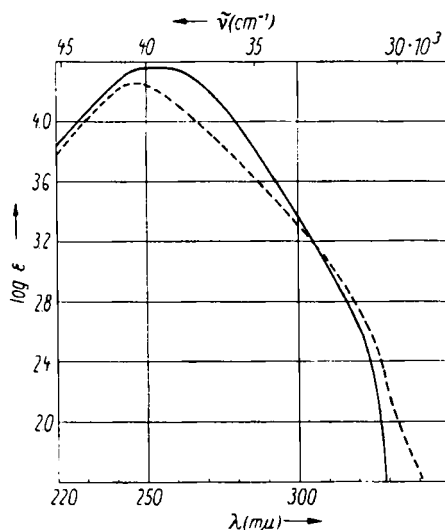
β -Ketonitrile sind bereits mit Semicarbazid umgesetzt worden¹²⁾. Man erhält in diesem Fall 1-Carbamoyl-pyrazole; die offenkettigen Semicarbazone lassen sich hier nicht isolieren. Auch bei der Reaktion von ω -Cyan-acetophenon und *p*-Brom- ω -cyan-acetophenon mit anderen Hydrazinderivaten der Kohlensäure besteht theoretisch die Möglichkeit zur Bildung folgender isomerer Verbindungen:

1. des offenkettigen Hydrazons,
2. eines durch Ringschluß in 1.2-Stellung entstandenen Pyrazolderivates,
3. eines durch Ringschluß in 1.4-Stellung gebildeten 1.2.4-Heptriazins.

¹¹⁾ R. E. KITSON und N. E. GRIFFITH, *Analytic. Chem.* **24**, 334 [1952]; C. S. MARVEL, N. O. BRACE, F. A. MILLER und A. R. JOHNSON, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 34 [1949]; C. S. MARVEL und N. O. BRACE, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 37 [1949]; H. R. SNYDER und E. L. ELIEL, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 1857 [1948]; B. HOLMSTEDT und L. LARSSON, *Acta chem. scand.* **5**, 1179 [1951].

¹²⁾ S. CUSMANO und V. SPRIO, *Gazz. chim. ital.* **82**, 373 [1952].

Es zeigte sich, daß bei den Umsetzungen mit Thiosemicarbazid, Aminoguanidin-nitrat und Nitroaminoguanidin sogleich Ringschluß zu Pyrazolderivaten erfolgt (IIIa–e). Die Struktur des 1-Thiocarbamoyl-5-amino-3-phenyl-pyrazols (IIIa) wurde durch Umsetzung mit ω -Brom-acetophenon zum 1-[4-Phenyl-thiazolyl-(2)]-5-amino-3-phenyl-pyrazol (IV) sowie durch Acetylierung mit Acetanhydrid bewiesen. Im letzteren Fall bildet sich die bereits auf anderem Wege¹²⁾ dargestellte Diacetylverbindung des 5-Amino-3-phenyl-pyrazols (V). Beim 1-Guanyl-5-amino-3-phenyl-pyrazol (IIIc) gelang der Strukturbeweis durch Vergleich der UV-Spektren dieser Substanz und des bereits beschriebenen 1-Carbamoyl-5-amino-3-phenyl-pyrazols¹²⁾ (Abbild. 2). Beide Verbindungen besitzen ein sehr ähnliches Spektrum. Dies steht



Abbild. 2. UV-Spektren von 1-Guanyl-5-amino-3-phenyl-pyrazol (IIIc) (—) und 1-Carbamoyl-5-amino-3-phenyl-pyrazol (---) in 96-proz. Äthanol

im Einklang mit Beobachtungen von R. HOF SOMMER und M. PESTEMER¹³⁾, die fanden, daß sich die Gruppierungen $>\text{C}=\text{O}$ und $>\text{C}=\text{NH}$ in ihren UV-Spektren nicht wesentlich unterscheiden. Weiterhin fehlt im IR-Spektrum von IIIc die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bande.

Versuche, mit Aldehyden oder *p*-Nitroso-dialkylanilinen eine Kondensation in 4-Stellung der Pyrazole zu erreichen, führten zu keinem Erfolg. Es ist daher anzunehmen, daß das tautomere Gleichgewicht III weitgehend nach rechts zugunsten der Amino-pyrazol-Struktur verschoben ist.

Um zu untersuchen, ob auch ein Ringschluß in 1.4-Stellung des Thiosemicarbazids unter Bildung eines 7-Rings möglich ist, wurde 2-Phenyl-thiosemicarbazid zur Umsetzung mit ω -Cyan-acetophenon herangezogen. Die Reaktion gelingt nur in methanol. Salzsäure. Die Ausbeute ist nach mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wesentlich größer als beim Erhitzen unter Rückfluß. Das 2-Phenyl-thiosemicarbazid lagert sich in der Hitze teilweise in das 1-Phenyl-thiosemicarbazid um¹⁴⁾ und geht

¹³⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, 383 [1949].

¹⁴⁾ G. PELLIZZARI, Gazz. chim. ital. 41 I, 34 [1911].

[2-phenyl-thiosemicarbazons] (VI) stehenbleibt. Der Ringschluß ließ sich auch nachträglich nicht erreichen. Die Struktur von VI ist durch Umsetzung mit ω -Brom-acetophenon zum ω -Cyan-acetophenon-phenyl-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon (VII) bewiesen. Auch enthält das IR-Spektrum von VI die charakteristische Nitrilbande.

Kondensationen von γ -Ketonitrilen, z. B. β -Cyan-propiofenon und β -Phenyl- β -cyan-propiofenon¹⁵⁾, mit Hydrazinderivaten zeigten, daß hier keine Tendenz zur Ringbildung vorliegt. Darüber hinaus ist auch die Darstellung der offenkettigen Hydrazone wesentlich erschwert. Es wurden jedoch die Phenylhydrazone (VIIIa, b), ein *p*-Nitrophenylhydrazon (VIIIc) und ein Guanylhyaazon (VIIId) erhalten. Diese vier Verbindungen enthalten die für die $C\equiv N$ -Gruppe charakteristische Absorptionsbande in ihren IR-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Acetylcyanid-semicarbazon (Ia): Der auf 0° abgekühlten Lösung von 2.2 g *Semicarbazid-hydrochlorid* (0.02 Mol) in 10 ccm 2 *n* HCl läßt man unter Rühren 1.4 g frisch destilliertes *Acetylcyanid* (0.02 Mol) zutropfen. Der Bodenkörper geht in Lösung, und nach einiger Zeit scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab, der mit kaltem Äthanol gewaschen wird. Das Salz wird in Wasser suspendiert, mit überschüss. Ammoniak versetzt und zum Sieden erhitzt. Hierbei geht die Substanz in Lösung, und in der Kälte scheiden sich farblose Nadeln aus, Schmp. 214--215° (Zers.) (Lit.¹⁶⁾ 215°). Ausb. 1.8 g (71% d. Th.).

$C_4H_6N_4O$ (126.1) Ber. C 38.09 H 4.79 N 44.43 Gef. C 37.88 H 4.77 N 44.83

IR-Spektrum: Nitril-Bande bei 2230/cm.

Acetylcyanid-guanylhyaazon (Ib): Der auf 0° gekühlten Lösung von 6.9 g *Aminoguanidin-nitrat* (0.05 Mol) in 30 ccm 2 *n* HNO₃ läßt man unter starkem Rühren 3.5 g *Acetylcyanid* (0.05 Mol) zutropfen. Nach 1stdg. Rühren wird der ausgeschiedene krist. Niederschlag abgesaugt und mit wenig Eiswasser gewaschen. Ausb. 6.5 g (69% d. Th.). Aus Methanol farblose Nadeln, Schmp. 170–171° (Zers.).

$C_4H_7N_5 \cdot HNO_3$ (188.2) Ber. C 25.53 H 4.29 N 44.66 Gef. C 25.40 H 4.16 N 44.62

IR-Spektrum: Nitril-Bande bei 2220/cm.

Freie Base: Das Nitrat wird mit wäßr. Natriumacetatlösung kurz zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab, der aus Wasser blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 250° (Zers.) bildet.

$C_4H_7N_5$ (125.1) Ber. C 38.39 H 5.64 N 55.97 Gef. C 38.06 H 5.83 N 55.61

Acetylcyanid-nitroguanylhyaazon (Ic): Der auf 0° gekühlten Lösung von 3.6 g *Nitroaminoguanidin* (0.03 Mol) in 25 ccm 2 *n* HNO₃ läßt man unter starkem Rühren 2.1 g *Acetylcyanid* (0.03 Mol) zutropfen, wobei sich ein krist. Niederschlag abscheidet, der abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wird. Ausb. 3.4 g (67% d. Th.). Aus Methanol erhält man farblose Nadeln, die bei raschem Erhitzen bei 190–200° explosionsartig verpuffen, bei allmählichem Erwärmen jedoch erst bei 260° (Zers.) schmelzen.

$C_4H_6N_6O_2$ (170.1) Ber. N 49.41 Gef. N 49.65

IR-Spektrum: Nitril-Bande bei 2235/cm.

¹⁵⁾ E. B. KNOTT, J. chem. Soc. [London] 1947, 1190.

¹⁶⁾ J. THIELE und J. BAILEY, Liebigs Ann. Chem. 303, 85 [1898].

Acetylcyanid-cyanhydrazon (Id): In eine Lösung von 1.2 g *Oxaldiimidsäure-dihydrazid* (0.01 Mol) in 10 ccm 2 *n* HNO₃ läßt man unter Kühlung 1.4 g *Acetylcyanid* (0.01 Mol) tropfen. Es scheiden sich sofort verfilzte gelbe Nadeln aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Ausb. 2 g (92% d. Th.). Aus viel Äthanol erhält man gelbe Nadeln, Schmp. 228–229° (Zers.).

C₈H₁₀N₈ (218.2) Ber. C 44.03 H 4.62 N 51.35 Gef. C 43.94 H 4.62 N 51.09

IR-Spektrum: Nitril-Bande bei 2220/cm.

3,5-Diamino-6-methyl-1,2,4-triazin (II): 1.9 g des *Nitrats von Ib* (0.01 Mol) werden in 10 ccm *Cyclohexanol* vorsichtig erhitzt, bis der Bodenkörper sich gelb zu färben beginnt. Beim Abkühlen reichert sich der krist. Niederschlag an. Man wäscht mit wenig kaltem Methanol und anschließend mit Äther nach. Schmp. 228° (Zers.). Ausb. 1.0 g (53% d. Th.).

C₄H₇N₅·HNO₃ (188.2) Ber. C 25.53 H 4.29 N 44.66 Gef. C 25.60 H 4.53 N 44.58

Freie Base: Das Nitrat wird mit Ammoniak zum Sieden erhitzt, wobei die Substanz in Lösung geht. Beim Abkühlen scheidet sich ein bräunliches Kristallpulver ab. Aus absol. Methanol leicht bräunliche Schuppen, Schmp. 250° (Zers.).

C₄H₇N₅ (125.1) Ber. C 38.39 H 5.64 N 55.97 Gef. C 38.58 H 5.69 N 55.64

1-Thiocarbamoyl-5-amino-3-phenyl-pyrazol (IIIa): Die Lösungen von 2.9 g *ω-Cyanacetophenon* (0.02 Mol) in 10 ccm Äthanol und von 1.8 g *Thiosemicarbazid* (0.02 Mol) in 50 ccm Wasser und 4 ccm Eisessig werden in der Wärme zusammengeworfen und 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach längerem Stehenlassen scheiden sich bräunliche, verfilzte Nadeln aus. Aus der Mutterlauge kann man mit Wasser noch eine zweite Fraktion fällen. Gesamtausb. 3.7 g (85% d. Th.). Aus 50-proz. Äthanol farblose, glänzende Nadeln, Schmp. 135°.

C₁₀H₁₀N₄S (218.3) Ber. C 55.02 H 4.62 N 25.67 Gef. C 54.81 H 4.59 N 25.58

1-Thiocarbamoyl-5-amino-3-[p-brom-phenyl]-pyrazol (IIIb): 2.2 g *p-Brom-ω-cyanacetophenon* (0.01 Mol) werden in 40 ccm Methanol gelöst und in der Wärme zu einer Lösung von 0.9 g *Thiosemicarbazid* (0.01 Mol) in 30 ccm Wasser und 2 ccm Eisessig gegeben. Das Gemisch wird 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen saugt man den farblosen Niederschlag ab. Ausb. 2.0 g (67% d. Th.). Aus Äthanol farblose Nadeln, Schmp. 162°.

C₁₀H₉BrN₄S (297.2) Ber. C 40.41 H 3.05 Br 26.89 N 18.85 S 10.79

Gef. C 40.69 H 3.33 Br 26.65 N 18.76 S 10.69

1-Guanyl-5-amino-3-phenyl-pyrazol (IIIc): Die Lösung von 2.9 g *ω-Cyanacetophenon* (0.02 Mol) in 10 ccm Äthanol wird zu einer Lösung von 2.8 g *Aminoguanidin-nitrat* (0.02 Mol) in 10 ccm 2 *n* HNO₃ gegeben. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein farbloser krist. Niederschlag ab, der mit Methanol und Äther gewaschen wird. (Nicht umgesetztes *ω-Cyanacetophenon* entfernt man durch Auskochen mit 20 ccm Benzol.) Ausb. 3.5 g (66% d. Th.). Aus Wasser blaßgelbe Stäbchen, Schmp. 175°.

C₁₀H₁₁N₅·HNO₃ (264.2) Ber. C 45.45 H 4.58 N 31.81 Gef. C 45.03 H 4.51 N 31.55

Freie Base: Das Nitrat wird in siedendem Wasser gelöst und mit konz. Ammoniak versetzt. Nach dem Abkühlen filtriert man den schwach gelblichen Niederschlag ab und wäscht mit Wasser nach. Aus Wasser farblose Nadeln, Schmp. 135°.

C₁₀H₁₁N₅ (201.2) Ber. C 59.69 H 5.51 N 34.81 Gef. C 59.82 H 5.53 N 34.73

1-Guanyl-5-amino-3-[p-brom-phenyl]-pyrazol (IIIId): Wie IIIc aus 2.2 g *p-Brom-ω-cyanacetophenon* (0.01 Mol) in 40 ccm Äthanol und 1.4 g *Aminoguanidin-nitrat* (0.01 Mol) in 10 ccm 2 *n* HNO₃. Beim Abkühlen fällt ein gelblicher krist. Niederschlag aus. Aus der Mutter-

lauge kann man mit Äthanol noch eine zweite Fraktion gewinnen. Gesamtausbe. 2.2 g (64% d. Th.). Aus Wasser farblose Nadeln, Schmp. 215° (Zers.).

$C_{10}H_{10}BrN_5 \cdot HNO_3$ (343.2) Ber. C 35.00 H 3.23 N 24.50 Gef. C 35.25 H 3.20 N 24.46

Freie Base: Das Nitrat wird mit Ammoniak 5 Min. erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Aus Wasser farblose Nadeln, Schmp. 151°.

$C_{10}H_{10}BrN_5$ (280.1) Ber. N 25.00 Gef. N 24.83

1-Nitroguanyl-5-amino-3-phenyl-pyrazol (IIIe): Die Lösung von 1.5 g ω -Cyan-acetophenon (0.01 Mol) in 20 ccm Methanol wird in der Wärme zu einer Lösung von 1.2 g Nitroaminoguanidin (0.01 Mol) in 10 ccm Wasser gegeben. Beim Abkühlen fällt nach einiger Zeit nicht umgesetztes Nitroaminoguanidin aus, das abfiltriert wird. Nach mehreren Tagen scheidet sich ein flockiger, gelber Niederschlag ab. Ausb. 1.1 g (45% d. Th.). Aus Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 186°.

$C_{10}H_{10}N_6O_2$ (246.2) Ber. N 34.13 Gef. N 34.61

I-[4-Phenyl-thiazolyl-(2)]-5-amino-3-phenyl-pyrazol (IV): 2.2 g IIIa (0.01 Mol) werden mit 2 g ω -Brom-acetophenon (0.01 Mol) in 25 ccm absol. Äthanol auf dem Wasserbad erhitzt. Nach mehrstdg. Stehenlassen wird der gelbe Niederschlag abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Ausb. 1.9 g (60% d. Th.). Aus Isobutylalkohol oder Pyridin/Wasser blaßgelbe Nadeln, Schmp. 217–218°.

$C_{18}H_{14}N_4S$ (318.4) Ber. C 67.90 H 4.48 S 10.07 Gef. C 68.09 H 4.67 S 9.96

1-Acetyl-5-acetamino-3-phenyl-pyrazol (V): IIIa wird 1 Stde. mit Acetanhydrid erhitzt und nach dem Abkühlen mit Wasser verdünnt, wobei sich ein rotgelber, flockiger Niederschlag bildet. Aus Methanol farblose Nadeln, Schmp. 152°. Der Misch-Schmp. mit authent. Produkt¹²⁾ zeigt keine Depression.

ω -Cyan-acetophenon-[2-phenyl-thiosemicarbazol] (VI)

a) 3.3 g 2-Phenyl-thiosemicarbazid (0.02 Mol) und 2.9 g ω -Cyan-acetophenon (0.02 Mol) werden in 20 ccm methanol. Salzsäure suspendiert und 2–3 Tage stehengelassen. Dabei geht der feinkristalline Bodenkörper in Lösung, und gleichzeitig scheiden sich farblose Würfel ab. Ausb. 3.0 g (45% d. Th.). Schmp. 170–172°.

Das Hydrochlorid wird 5 Min. mit konz. Ammoniak erwärmt, wobei sich die Substanz z. T. löst. Nach dem Abkühlen saugt man ab und wäscht mit Wasser nach. Ausb. 2.5 g (41% d. Th., bez. auf ω -Cyan-acetophenon). Aus Äthanol farblose Spieße, Schmp. 150°.

$C_{16}H_{14}N_4S \cdot 1/2 H_2O$ (303.4) Ber. C 63.34 H 4.98 N 18.47 Gef. C 63.23 H 5.27 N 18.55

Das Kristallwasser läßt sich auch bei 110° in der Trockenpistole über Phosphorpentoxyd nicht restlos entfernen.

IR-Spektrum: Nitril-Banden bei 2200 und 2218/cm.

b) 3.3 g 2-Phenyl-thiosemicarbazid (0.02 Mol) und 2.9 g ω -Cyan-acetophenon (0.02 Mol) werden in 20 ccm methanol. Salzsäure unter Rückfluß erhitzt, bis der Bodenkörper gelöst ist. Beim Abkühlen scheidet sich ein farbloser, krist. Niederschlag ab. Ausb. 1.9 g (29% d. Th.). Schmp. 169–170°. Weiterverarbeitung wie unter a).

ω -Cyan-acetophenon-phenyl-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon (VII): 3.0 g VI (0.01 Mol) und 2.0 g ω -Brom-acetophenon (0.01 Mol) werden in 15 ccm absol. Äthanol 20 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Aus der braunen Lösung scheiden sich beim Abkühlen gelbe Kristalle aus. Ausb. 1.5 g (38% d. Th.). Aus verd. Äthanol blaßgelbe Nadeln, Schmp. 166°.

$C_{24}H_{18}N_4S$ (394.5) Ber. C 73.07 H 4.60 S 8.13 Gef. C 72.77 H 4.57 S 8.19

β-Cyan-propio-phenon-phenylhydrazon (VIIIa): Die Lösung von 1.6 g *β-Cyan-propio-phenon* (0.01 Mol) und 1.1 g *Phenylhydrazin* (0.01 Mol) in 20 ccm Äthanol wird in der Wärme mit 5 Tropfen Eisessig versetzt. Beim Abkühlen scheiden sich nach einiger Zeit gelbe Nadeln aus. Ausb. 1.8 g (72% d. Th.). Aus Äthanol farblose Nadeln, Schmp. 166°.

$C_{16}H_{15}N_3$ (249.3) Ber. C 77.08 H 6.06 N 16.86 Gef. C 77.05 H 6.15 N 16.59

IR-Spektrum: Nitril-Bande bei 2250/cm.

β-Cyan-β-phenyl-propio-phenon-phenylhydrazon (VIIIb): Wie VIIIa aus 2.4 g *β-Cyan-β-phenyl-propio-phenon* (0.01 Mol) und 1.1 g *Phenylhydrazin* (0.01 Mol) in 20 ccm Äthanol und 2 Tropfen Eisessig. Man kühlt die Lösung schnell ab und läßt sie einen Tag stehen. Dabei scheiden sich feine, gelbe Nadeln ab. Ausb. 1.4 g (43% d. Th.). Aus Äthanol blaßgelbe Nadeln, Schmp. 121°.

$C_{22}H_{19}N_3$ (325.4) Ber. C 81.20 H 5.89 N 12.91 Gef. C 81.23 H 5.77 N 12.94

IR-Spektrum: Nitril-Bande bei 2242/cm.

β-Cyan-propio-phenon-p-nitrophenylhydrazon (VIIIc): Die vereinigten Lösungen von 1.6 g *β-Cyan-propio-phenon* (0.01 Mol) und 1.5 g *p-Nitrophenylhydrazin* (0.01 Mol) in je 10 ccm Äthanol werden mit einigen Tropfen Eisessig versetzt. Nach kurzem Erwärmen scheiden sich gelbbraune Kristalle ab. Ausb. 2.0 g (68% d. Th.). Die Substanz wird durch Auskochen mit Äthanol gereinigt. Schmp. 219° (Zers.).

$C_{16}H_{14}N_4O_2$ (295.3) Ber. N 18.97 Gef. N 18.90

IR-Spektrum: Nitril-Bande bei 2252/cm.

β-Cyan-propio-phenon-guanylhydrazon (VIId): 0.8 g *β-Cyan-propio-phenon* (0.005 Mol) werden in 10 ccm Äthanol gelöst und in der Wärme zu einer Lösung von 0.7 g *Aminoguanidin-nitrat* (0.005 Mol) in 10 ccm 1 n HNO_3 gegeben. Nach einiger Zeit scheiden sich verfilzte Nadeln ab. Ausb. 0.2 g (14% d. Th.). Aus Äthanol farblose Nadeln, Schmp. 160°.

$C_{11}H_{13}N_5 \cdot HNO_3$ (278.3) Ber. N 30.20 Gef. N 30.23

IR-Spektrum: Nitril-Bande bei 2260/cm.
