

JOACHIM GANTE und WILLY LAUTSCH¹⁾Peptidähnliche Systeme, III²⁾**Über Semicarbazino-(4)-essigsäure- und Thiosemicarbazino-(4)-essigsäure-Derivate**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 9. August 1963)

Mit Cbo-Semicarbazino-(4)- und Cbo-Di-semicarbazino-(4)-essigester³⁾ werden einige in der Peptidchemie geläufige Reaktionen durchgeführt. Semicarbazino-(4)-, Thiosemicarbazino-(4)- sowie [2-Phenyl-thiosemicarbazino-(4)]-essigsäure-äthylester¹⁾ sind in Heterocyclen überführbar, an deren IR-Spektren Konstitutionsprobleme erörtert werden. Einige „Azapeptide“ werden mit den analogen Verbindungen der Peptidreihe verglichen.

Aus [1-Carbobenzyloxy(Cbo)-semicarbazino-(4)]-essigester und Cbo-Di-semicarbazinoessigester kann die Cbo-Gruppe leicht nach D. BEN ISHAI und A. BERGER⁴⁾ mit HBr/Eisessig abgespalten werden^{*)}, wobei die Hydrobromide des Semicarbazino- und Di-semicarbazinoessigesters^{**)} entstehen. Die Hydrobromide sind wohlkristallisierte, hygroskopische Substanzen, die sich leicht in Wasser und Äthanol lösen. Beide lieferten beim Erhitzen mit *p*-Nitro-benzaldehyd in Äthanol erstaunlicherweise dasselbe Semicarbazon, nämlich [1-(*p*-Nitro-benzyliden)-semicarbazino-(4)]-essigester. Beim Di-semicarbazinoessigester-hydrobromid mußte also eine (HBr-katalysierte?) alkoholytische Aufspaltung der Kette zwischen beiden Semicarbazinoacetyl-Einheiten stattgefunden haben. Wurde der bei der Reaktion freier werdende Bromwasserstoff mit einem geringen Überschuß Triäthylamin abgefangen, so entstand das Semicarbazon des Di-semicarbazinoessigesters.

Alkalische Verseifung von Cbo-Di-semicarbazinoessigester führte in guter Ausbeute zu Cbo-Di-semicarbazinoessigsäure.

Umsetzung von Di-semicarbazinoessigester-hydrobromid mit Cbo-Di-semicarbazino-essigsäure zu Cbo-Tetra-semicarbazinoessigester nach der Anhydridmethode von R. A. BOISSONNAS⁶⁾ zeigte, daß sich dieses bewährte Peptidsyntheseverfahren auch auf unsere Peptidanalogen übertragen läßt.

^{*)} Die Abspaltung der Tosylgruppe bei den entsprechenden Tosylsemicarbazino-essigsäure-Derivaten³⁾ mit Natrium in flüss. Ammoniak nach DU VIGNEAUD⁵⁾ gelang nicht.

^{**)} Letztere Substanz wurde allerdings nicht analysenrein erhalten.

¹⁾ 48. Mitteil. Über Fermentmodelle von W. LAUTSCH und Mitarbb., 47. Mitteil. (zugleich II. Mitteil. über peptidähnliche Systeme): J. GANTE und W. LAUTSCH, Chem. Ber. 97, 989 [1964], vorstehend.

²⁾ Aus der Dissertat. J. GANTE, Freie Univ. Berlin 1962.

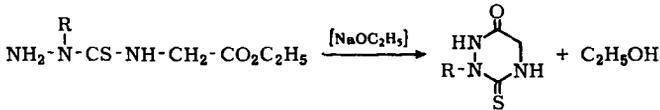
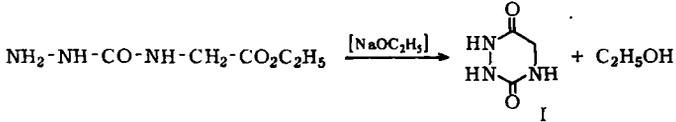
³⁾ 46. Mitteil.: J. GANTE und W. LAUTSCH, Chem. Ber. 97, 983 [1964].

⁴⁾ J. org. Chemistry 17, 1564 [1952].

⁵⁾ V. DU VIGNEAUD und O. K. BEHRENS, J. biol. Chemistry 117, 27 [1937].

⁶⁾ Helv. chim. Acta 34, 874 [1951].

Semicarbazino-(4)-essigester – aus Hydrazinhydrat und Isocyanato-essigester⁷⁾ in alkoholischer Lösung, jedoch nicht isoliert –, Thiosemicarbazino-(4)- sowie [2-Phenyl-thiosemicarbazino-(4)]-essigester erlitten in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat Abspaltung von Äthanol und Cyclisierung zu 3,6-Dioxo- (I), 6-Oxo-3-thion- (II) sowie 6-Oxo-3-thion-2-phenyl-hexahydro-1.2.4-triazin (III):

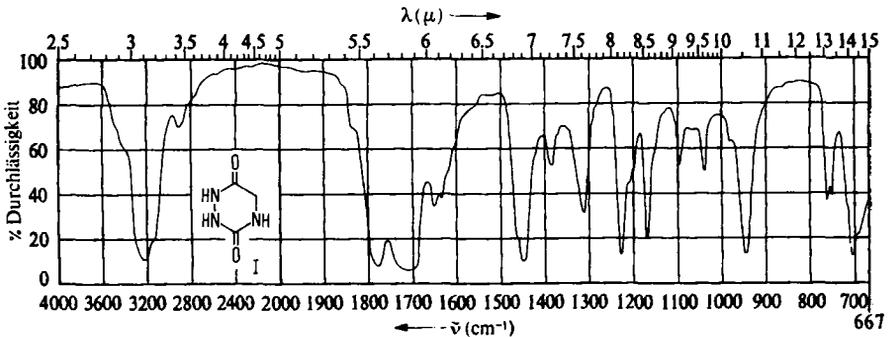


II: R = H

III: R = C₆H₅

I ist schon auf anderem Wege von A. LINDENMANN⁸⁾ synthetisiert worden, II und III waren bisher unbekannt.

Zur Klärung der Frage, ob I in der Di-Keto-Form, in einer der möglichen Di-Enol-Formen oder in einer partiellen Keto-Enol-Form vorliegt, konnte das IR-Spektrum (Abbild. 1) herangezogen werden.



Abbild. 1. IR-Spektrum von 3,6-Dioxo-hexahydro-1.2.4-triazin (I)

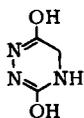
In der festen Substanz liegen sowohl die Keto- als auch die Enol-Gruppe vor. Die C=O-Gruppe wird durch ihre starken Valenzschwingungsbanden bei 1785 und 1720/cm, die Enol-Gruppierung durch die O-H-Valenzschwingungsbande (als Schulter) bei 3400, die beiden C=N-Valenzschwingungsbanden bei 1655 bzw. 1640, die C-O-Valenzschwingungsbande bei 1318 und die O-H-Deformationsschwingungsbande bei 1175/cm angezeigt.

Wenn aus dem IR-Spektrum auch nicht hervorgeht, ob die Di-Keto-Form in einem Tautomerengemisch vorliegt, so wird doch sehr wahrscheinlich gemacht, daß

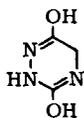
7) W. SIEFKEN, *Liebigs Ann. Chem.* **562**, 105 [1949].

8) J. Amer. chem. Soc. **74**, 480 [1952].

die konjugierte Di-Enol-Form IV (Absorption bei 1640/cm für cyclisch konjugierte C=N-Bindungen) neben einer oder mehreren partiellen Keto-Enol-Formen (Bande



IV

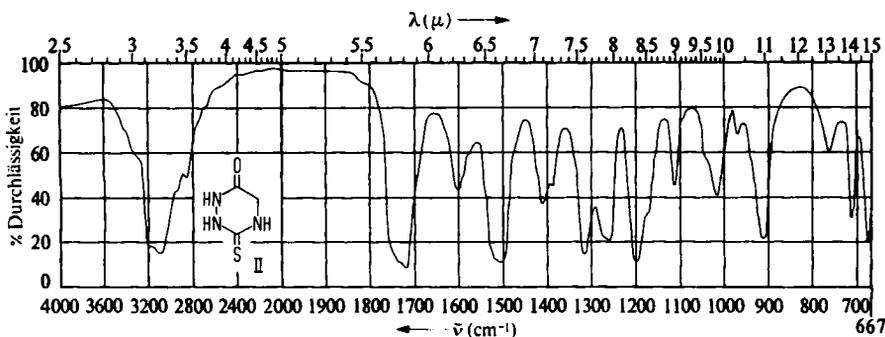


V

bei 1655/cm für nichtkonjugierte C=N-Bindungen) vorliegt. Über eine Di-Enol-Form mit isolierten Doppelbindungen (V) sagt das IR-Spektrum nichts aus.

Tab. 1. Zuordnung der IR-Banden von I

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Zuordnung	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Zuordnung
3400	O—H-Valenz (Schulter)	1318	C—O-Valenz
3210	N—H-Valenz	1230	N—N-Valenz (?)
2900	C—H-Valenz	1175	O—H-Deformation
1785 } 1720 }	C=O-Valenz	1100 } 1043 }	CH ₂ -Rocking
1655	C=N-Valenz (nicht konjugiert)	949	C—N-Valenz (—CH ₂ —)
1640	C=N-Valenz (cyclisch konjugiert)	763 } 754 } 708 }	NH-Wagging (?)
1455 } 1390 }	C—H-Deformation		



Abbild. 2. IR-Spektrum von 6-Oxo-3-thion-hexahydro-1,2,4-triazin (II)

Aus dem IR-Spektrum von II (Abbild. 2) ist ersichtlich, daß diese Verbindung in der Thioketo- und nicht in der „Enol“-Mercapto-Form vorliegen muß, da erstens die im Bereich von 2550–2600/cm zu erwartende S—H-Valenzschwingungsbande fehlt und zweitens eine intensive Bande bei 1510/cm existiert, die nach H. M. RANDALL⁹⁾ der —N—C=S-Gruppierung zuzuordnen ist. Die Oxo-Gruppe ist augen-

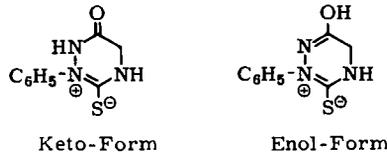
⁹⁾ H. M. RANDALL u. a., „Infrared Determination of organic Structures“, D. van Nostrand Co., New York 1949.

scheinlich teilweise enolisiert: Die O—H- (Schulter) bei 3360, die C=N- bei 1605 und die C—O-Valenzschwingungsbande bei 1315 sowie die O—H-Deformationschwingungsbande bei 1175/cm (Schulter) weisen einerseits auf eine OH-Gruppe bzw. C=N-Doppelbindung hin, während andererseits eine Carbonyl-Gruppe durch die kräftige C=O-Valenzschwingungsbande bei 1720/cm angezeigt wird.

Tab. 2. Zuordnung der IR-Banden von II

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Zuordnung	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Zuordnung
3360	O—H-Valenz	1315	C—O-Valenz
3100	N—H-Valenz	1200	N—H-Valenz (?)
2870	C—H-Valenz	1175	O—H-Deformation (Schulter)
1720	C=O-Valenz		
1605	C=N-Valenz	1115 } 1020 }	CH ₂ -Rocking
1510	—N—C=S	915	
1410	C—H-Deformation		C—N-Valenz (—CH ₂ —)

Sehr auffällig am IR-Spektrum von III ist eine äußerst breite Bande zwischen 2600 und 3100/cm. Diese kann nur durch eine Ammoniumgruppe, welche in der Regel eine derartig breite Absorptionsbande in diesem Bereich gibt (vgl. dazu B. WITKOP¹⁰⁾), gedeutet werden. Es kämen danach folgende betainartige Strukturen in Betracht:



Für ein Betain spricht ferner, daß III keinen Schmelzpunkt hat, sondern sich bei ca. 220° zu zersetzen beginnt. Wahrscheinlich wird die Ausbildung dieser Struktur durch den Phenylkern in 2-Stellung begünstigt, mit dem die entstehende Doppelbindung in Konjugation tritt.

Tab. 3. Zuordnung der IR-Banden von III

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Zuordnung	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Zuordnung	
3350	O—H-Valenz (Schulter)	1310	C—O-Valenz	
		1153	O—H-Deformation	
3250	N—H-Valenz			
3100 } 2600 }	Ammonium	1085 } 998 }	CH ₂ -Rocking	
		765		CH-Wagging
1670		C=O-Valenz		692
1550	C=N-Valenz (cyclisch konjugiert)			
1450 } 1390 }	C—H-Deformation			

¹⁰⁾ B. WITKOP, J. B. PATRICK und H. M. KISSMANN, Chem. Ber. 85, 949 [1952].

Daß Keto- und Enol-Form nebeneinander vorliegen, zeigen die C=O-Valenzschwingungsbande bei 1670 einerseits bzw. die O—H- (schwache Schulter) und C—O-Valenzschwingungs- sowie O—H-Deformationsschwingungsbanden bei 3350 (Schulter), 1310 bzw. 1153/cm andererseits.

VERGLEICH EINIGER AZAPEPTIDE MIT DEN ENTSPRECHENDEN PEPTIDEN

Wie ein Vergleich der Schmelzpunkte einiger in der Literatur beschriebener Peptide mit unseren „dazugehörigen“ Azapeptiden³⁾ zeigt (Tab. 4), liegen die Schmelzpunkte der Azapeptid-äthylester (z. T. erheblich) über denen der entsprechenden Peptid-äthylester. Bei den Hydraziden oder Säuren sind eigenartigerweise die Peptidderivate höher schmelzend.

Tab. 4. Gegenüberstellung der Schmelzpunkte von Peptiden und Azapeptiden

Peptid	Schmp.	Azapeptid	Schmp.
Cbo-Gly-Gly-OÄt *)	83°	Cbo-Azagly-Gly-OÄt	138—141°
Tos-Gly-Gly-OÄt	88°	Tos-Azagly-Gly-OÄt	167—168°
Cbo-Gly-Gly-Gly-Gly-OÄt	185°	Cbo-Azagly-Gly-Azagly-Gly-OÄt	193—194°
Cbo-Gly-Gly-hydrazid	166°	Cbo-Azagly-Gly-hydrazid	124—126°
Cbo-Gly-Gly-Gly-Gly	230°	Cbo-Azagly-Gly-Azagly-Gly	100—155°
Cbo-Gly-S-benzyl-L-cystein-OÄt	80°	Cbo-Azagly-S-benzyl-L-cystein-OÄt	102—105°

*) Abkürzungen: Gly = glycyI bzw. glycyl OÄt = äthylester Tos = *p*-Toluolsulfonyl.

Azapeptide sind stärker wasserlöslich als die entsprechenden Peptide, während die Alkohollöslichkeit bei letzteren größer ist.

Mit Ninhydrin gaben die oben beschriebenen Hydrobromide (statt der Violettfärbung bei den Peptiden) eine kräftige Gelbfärbung, die übrigen Verbindungen dagegen keine Färbung. Die cbo-geschützten Stoffe gaben die Biuretreaktion.

Die IR-Spektren von Cbo-Diglycin- und Cbo-Azaglycyl-glycin-äthylester einerseits und Cbo-Tetraglycin- und Cbo-Azaglycyl-glycyl-azaglycyl-glycin-äthylester andererseits sind äußerst ähnlich.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit dem Leitz-Spektrographen (NaCl-Prisma) in KBr aufgenommen (2.7—2.8 mg Substanz/700 mg KBr).

Semicarbazino-(4)-essigsäure-äthylester-hydrobromid: 10.0 g (34 mMol) *Cbo-Semicarbazino-essigester*³⁾ wurden in 138 ccm 2*n* HBr/Eisessig unter Schütteln und sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß gelöst. Man ließ 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen und zog das Lösungsmittel i. Vak. (P₂O₅-Rohr auf Siedekapillare, Wasserbadtemperatur nicht über 38°) solange ab, bis sich das *Hydrobromid* abzuscheiden begann. Nach ca. 2 Stdn. bei Raumtemperatur (zur Vervollständigung der Abscheidung) wurde rasch filtriert und mehrmals mit insgesamt 300 ccm absol. Äther gewaschen. Aus der ätherhaltigen Mutterlauge schied sich während 2 Stdn. im Eisbad noch weiteres Reaktionsprodukt ab, das filtriert und gewaschen wurde. Nach Trocknung i. Vak. über NaOH farblose Blättchen, Gesamtausb. 6.45 g (79% d. Th.), Schmp. 167° (Zers.).

C₅H₁₁N₃O₃·HBr (242.1) Ber. Br 33.05 Gef. Br 32.40

Di-semicarbazinoessigsäure-äthylester-hydrobromid: 10.3 g (25.1 mMol) *Cbo-Di-semicarbazino-essigester*³⁾ wurden unter häufigem Schütteln in 100 ccm 2 *n* HBr/Eisessig gelöst (P₂O₅-Rohr!). Nach 1 Stde. wurde von wenig Ungelöstem rasch über eine Glasfritte abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. (Wasserbad nicht >43°) abgezogen (P₂O₅-Rohr auf Siedekapillare!) und der Rückstand mit 100 und 2 mal mit je 40 ccm absol. Äther unter Dekantieren gewaschen. Er wurde unter gelindem Erwärmen (<40°) in 30 ccm Äthanol (techn. absol.) gelöst und das *Hydrobromid* mit 60 ccm absol. Äther ausgefällt. Kurze Zeit später wurde filtriert, je 3 mal mit Äthanol/absol. Äther (1:2) und absol. Äther gewaschen (man muß rasch arbeiten, da das Produkt äußerst hygroskopisch ist) und i. Vak. über NaOH getrocknet. Ausb. 7.9 g (88% d. Th.), Schmelzbereich 85–120°.

[1-(*p*-Nitro-benzyliden)-semicarbazino-(4)]-essigsäure-äthylester: 1.5 g (4.2 mMol) *Di-semicarbazinoessigester-hydrobromid* und 0.6 g (3.9 mMol) *p*-Nitro-benzaldehyd wurden in 20 ccm techn. absol. Äthanol 45 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach 2 Stdn. bei Raumtemperatur wurden die kristallinen gelben Nadeln abgesaugt; je 3 mal mit Äthanol und Äther gewaschen und i. Vak. über P₂O₅ getrocknet. Ausb. 1.02 g (90% d. Th.), Schmp. 174–176°. Aus Äthanol Schmp. 175–177°.

C₁₂H₁₄N₄O₅ (294.3) Ber. C 49.00 H 4.76 N 19.11 OC₂H₅ 15.31
Gef. C 49.40 H 5.15 N 19.27 OC₂H₅ 15.50

[*p*-Nitro-benzyliden]-di-semicarbazinoessigester: 0.362 g (1.02 mMol) *Di-semicarbazino-essigester-hydrobromid* wurden in 5 ccm Äthanol und 2 ccm Wasser gelöst, mit 0.16 ccm (1.16 mMol) reinem Triäthylamin versetzt und nach gutem Durchschütteln 0.145 g (0.96 mMol) *p*-Nitro-benzaldehyd in 5 ccm Äthanol/Wasser (5:2) zugegeben. Nach 48 Stdn. bei Raumtemperatur wurde der gelbe Niederschlag abfiltriert, je 3 mal mit Äthanol und Äther gewaschen und i. Vak. über P₂O₅ getrocknet. Ausb. 0.176 g (43% d. Th.), Schmelzbereich 187–194°. Aus Äthanol/Wasser (1:1) Schmp. 191–192°. Wie die Analysenwerte zeigen, liegt die Substanz in Form ihres Monohydrats vor.

C₁₅H₁₉N₇O₇·H₂O (427.4) Ber. C 42.21 H 4.92 N 23.01 Gef. C 42.95 H 5.15 N 22.65

Cbo-Di-semicarbazinoessigsäure: 10.3 g (25.1 mMol) *Cbo-Di-semicarbazinoessigester* wurden unter Erwärmen in 300 ccm Methanol/Wasser (2:1) gelöst und nach Abkühlen 30 ccm 1 *n* NaOH (ca. 20% Überschuß) unter Schütteln hinzugegeben. Man ließ 4 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, gab 30 ccm 1 *n* HCl zu, dampfte sodann das Lösungsmittel i. Vak. ab und löste den Rückstand in 160 ccm Äthanol (techn. absol.). Nach Abfiltrieren des Natriumchlorids und Nachwaschen mit 20 ccm Äthanol wurde die *Cbo-Di-semicarbazinoessigsäure* mit 750 ccm (CaCl₂-trockenem) Äther ausgefällt. 3 Stdn. später wurde abfiltriert, 3 mal mit Äthanol/Äther (1:4) gewaschen (schnell arbeiten, da Substanz sehr hygroskopisch!) und i. Vak. über P₂O₅ getrocknet. Ausb. 8 g (83% d. Th.), Schmelzbereich 100–155° (Zers.). Aus Äthanol/Äther (1:4) kann umkristallisiert werden.

C₁₄H₁₈N₆O₇ (382.4) Ber. C 44.01 H 4.72 N 22.00 Gef. C 43.58 H 4.60 N 22.06

Cbo-Tetra-semicarbazinoessigsäure-äthylester

1. Zu einer Aufschlammung von 1.15 g (3 mMol) *Cbo-Di-semicarbazinoessigsäure* in 10 ccm reinem, trockenem Tetrahydrofuran wurden unter Rühren 0.42 ccm (3 mMol) reines Triäthylamin und nach Kühlung auf –10° 0.29 ccm (3.04 mMol) ebenfalls stark gekühlter reiner *Chlorameisensäure-äthylester* gegeben.

2. Zu einer auf –5° gekühlten Suspension von 1.6 g (4.5 mMol) *Di-semicarbazinoessigester-hydrobromid* in 10 ccm getrocknetem und gereinigtem Tetrahydrofuran wurden 0.63 ccm

(4.5 mMol) Triäthylamin gegeben, wobei gut geschüttelt wurde (Erwärmung). Das wieder auf ca. -3° heruntergekühlte Gemisch wurde unter Rühren zu Ansatz 1. gegeben, nachdem dieser insgesamt 25 Min. lang im Eis/Kochsalz-Bad gerührt worden war. Es wurde mit 5 ccm Tetrahydrofuran nachgespült und die Mischung noch 5 Stdn. bei Raumtemperatur weitergerührt. Danach wurde das Lösungsmittel abdestilliert (Reste i. Vak.), der Rückstand in 80 ccm heißem Äthanol aufgenommen, nach 5 Tagen der feinkristalline Niederschlag filtriert, 3 mal mit Äthanol gewaschen und i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 0.45 g (23% d. Th.), Schmp. $182-184^{\circ}$. Zur Umkristallisation wurde in 22 ccm Äthanol/Wasser (1:1) gelöst, filtriert und mit 6 ccm Äther versetzt. 24 Stdn. später wurde filtriert, 3 mal mit wenig Äthanol/Wasser (1:1) gewaschen und i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 0.14 g (7% d. Th.), Schmp. $198-200^{\circ}$ (Zers.).

$C_{22}H_{32}N_{12}O_{11}$ (640.7) Ber. C 41.30 H 5.01 Gef. C 41.22 H 5.25

3.6-Dioxo-hexahydro-1.2.4-triazin (I): Zu einer eisgekühlten Lösung von 2 ccm (41 mMol) *Hydrazinhydrat* (100-proz.) in 50 ccm techn. absol. Äthanol wurden innerhalb von 10 Min. 4.8 ccm (41 mMol) *Isocyanato-essigester*⁷⁾ unter starkem Rühren getropft. Danach wurde noch 10 Min. im Eisbad sowie 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt und erneut 1 Stde. ins Eisbad gestellt. Das ausgefallene Nebenprodukt wurde abfiltriert, 3 mal mit Äthanol ausgewaschen und verworfen. Das Filtrat wurde i. Vak. auf 30 ccm eingedampft, mit 1.1 ccm 1 n äthanol. *Natriumäthylat*-Lösung versetzt und ca. 10 Sek. aufgekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden weitere 10 ccm 1 n *Natriumäthylat*-Lösung hinzugefügt. 5 Min. später wurde mit 11.2 ccm 1 n HCl versetzt, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 25 ccm Äthanol/Wasser (3:1) aufgenommen und die Lösung filtriert. Nach 3 Tagen wurde der grobkristalline Niederschlag filtriert, je 3 mal mit Äthanol/Wasser (3:1), Äthanol und Äther gewaschen und i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 0.48 g (10.2% d. Th.), Schmp. $195-196^{\circ}$ (Sintern bei 193°).

$C_3H_5N_3O_2$ (115.1) Ber. C 31.31 H 4.35 N 36.49 Gef. C 31.87 H 4.43 N 36.09

I bildet farblose Kristalle, die in Wasser gut, in Äthanol und Äther unlöslich sind, reagiert in Wasser neutral und reduziert ammoniakalische Silbernitrat- sowie schwach schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung.

6-Oxo-3-thion-hexahydro-1.2.4-triazin (II): 1.09 g (8.4 mMol) *Thiosemicarbazino-essigester*¹⁾ wurden mit 20 ccm techn. absol. Äthanol und 0.5 ccm 1 n äthanol. *Natriumäthylat*-Lösung (frisch bereitet) ca. 10 Sek. aufgekocht. Nach Versetzen der noch heißen Lösung mit 0.5 ccm 1 n HCl und weiteren 45 ccm Äthanol wurde nochmals bis zur vollständigen Lösung des entstandenen Niederschlags aufgekocht. Nach 6 Stdn. bei Raumtemperatur wurden die gelblichen Nadeln abfiltriert, je 3 mal mit Äthanol und Äther gewaschen und i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 0.58 g (72% d. Th.), Schmp. $172-173^{\circ}$ (Zers.).

$C_3H_5N_3OS$ (131.2) Ber. C 27.50 H 3.82 N 32.10 S 24.41
Gef. C 27.47 H 3.84 N 31.68 S 24.52

II löst sich gut in heißem Wasser und Äthanol, reduziert ammoniakalische Silbernitrat- sowie neutrale und schwach schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung.

6-Oxo-3-thion-2-phenyl-hexahydro-1.2.4-triazin (III): 0.616 g (2.43 mMol) [*2-Phenyl-thiosemicarbazino-(4)-essigester*¹⁾] wurden mit 20 ccm techn. absol. Äthanol und 10 ccm 1 n äthanol. *Natriumäthylat*-Lösung (frisch aus Na (p. a.) und techn. absol. Äthanol bereitet) 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde die bräunlich gefärbte Lösung mit Wasser abgekühlt, wobei sich ein gallertartiger Niederschlag bildete. Es wurde mit 10 ccm 1 n HCl

versetzt, gut durchgeschüttelt und zur Lösung des Niederschlags erwärmt. Nach 24 Stdn. im Eisschrank wurden die kleinen, fast farblosen Nadeln kalt abfiltriert, 3 mal mit Wasser/Äthanol (1:3) gewaschen und i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 0.153 g (30.5% d. Th.), Zers. ab 220°. Die Substanz ließ sich aus Äthanol umkristallisieren.

$C_9H_9N_3OS$ (207.3) Ber. C 52.11 H 4.34 N 20.29 S 15.42

Gef. C 52.38 H 4.54 N 19.95 S 15.63

III löst sich in heißem Wasser und Äthanol recht gut, reagiert in wäbr. Lösung schwach sauer und reduziert schwach schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung.