

Peter Westermann, Heinz Paul und Günter Hilgetag

Über die Umsetzung des Benzyloxycarbonylamino-acetimid säure-äthylesters mit Alkyliden- und Arylhydrazinen

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

(Eingegangen am 22. September 1965)

Durch Reaktion des *Z*-Amino-acetimid säure-äthylester-hydrochlorids ($5 \cdot \text{HCl}$) mit Benzalhydrazinen in Gegenwart von Triäthylamin werden *N*-[*Z*-Amino-acetimidoyl]-*N'*-benzalhydrazine erhalten, die sich zu den Benzylderivaten hydrieren lassen. Aus **5** und Phenylhydrazinen entstehen *N*-[*Z*-Amino-acetimidoyl]-*N'*-aryl-hydrazine, die mit Orthoameisensäure-triäthylester zu 3-[*Z*-Aminomethyl]-1-aryl-triazolen cyclisieren. Die Abspaltung der Benzyloxycarbonylgruppe wird mit Bromwasserstoff vorgenommen.

Nachdem durch die Umsetzung des *Z*-Amino-acetimid säure-äthylester-hydrochlorids ($5 \cdot \text{HCl}$) mit Säurehydraziden in Gegenwart von Triäthylamin *N*-[*Z*-Amino-acetimidoyl]-*N'*-acyl-hydrazine¹⁾ erhalten wurden, ließen sich in Abwesenheit von Triäthylamin *Z*-Glycin-äthylester-acylhydrazone bzw. 2-[*Z*-Aminomethyl]-1.3.4-oxdiazole²⁾ isolieren. Wendet man die erstere Reaktion auf Alkylidenhydrazine, z. B. Benzal-, *p*-Methoxy-benzal- oder *p*-Nitro-benzal-hydrazin an, so gewinnt man mit $5 \cdot \text{HCl}$ in äthanolischem Triäthylamin die entsprechenden *N*-[*Z*-Amino-acetimidoyl]-*N'*-benzal-hydrazine **3a—c** in guter Ausbeute. Verwendet man dagegen die Hydrazone aliphatischer Ketone, wie Aceton- oder Methyläthylketon-hydrazon, so entsteht lediglich *N,N'*-Bis-[*Z*-amino-acetimidoyl]-hydrazin, das sich außerdem ähnlich wie das *N,N'*-Di-benzimidoyl-hydrazin³⁾ aus dem Imid säureester ($5 \cdot \text{HCl}$) und der halben äquimolaren Menge Hydrazin in Gegenwart von Triäthylamin darstellen läßt⁴⁾.

Durch die Umsetzung von **3a—c** mit einer 10-proz. Bromwasserstoff-Eisessiglösung erhält man die *N*-[Amino-acetimidoyl]-*N'*-benzal-hydrazine **4a—c** als Dihydrobromide. Versucht man diese Reaktion auf die *N*-[*Z*-Amino-acetimidoyl]-*N'*-acyl-hydrazine **11a—d**¹⁾ anzuwenden, so fallen die Hydrobromide der Ausgangsverbindungen aus; die Benzyloxycarbonylgruppe wird nicht abgespalten. Die *N*-[Amino-acetimidoyl]-*N'*-acyl-hydrazine **12a—d** lassen sich dagegen darstellen, wenn beim Zutropfen der Lösungen der Benzyloxycarbonylverbindungen in Eisessig zu der 10-proz. Bromwasserstoff-Eisessiglösung mit weiterem Eisessig verdünnt und durch Rühren ein Ausfallen der Hydrobromide vermieden wird.

1) P. Westermann, H. Paul und G. Hilgetag, Chem. Ber. 97, 528 (1964).

2) P. Westermann, H. Paul und G. Hilgetag, Chem. Ber. 97, 3065 (1964).

3) A. Pinner, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 984 (1894).

4) Die Umsetzung des *Z*-Amino-acetamidrazon-hydrochlorids (s. l. c.¹⁾) mit den entsprechenden Aldehyden oder Ketonen in Gegenwart von Pyridin oder Triäthylamin führte nicht zu den gewünschten Verbindungen.

Durch die Hydrierung der Benzalderivate **3a–c** an Platin in Eisessig erreicht man die Sättigung der Benzaldehydazidgruppierung und die Reduktion der Nitrogruppe bei **3c**. Die entstandenen Benzyllderivate **1a–c** können durch Zugabe einer Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig und Eindunsten im Vakuum als Hydrochloride isoliert werden. Daß die hydrogenolytische Decarbobenzoylierung bei diesen Verbindungen ausbleibt, kann wahrscheinlich auf das in den Molekülen vorhandene Strukturelement des *Z*-Glycinamidins zurückgeführt werden, denn das gleiche Verhalten zeigen auch 2-[*Z*-Aminomethyl]-benzimidazol⁵⁾ und 3,6-Bis-[*Z*-aminomethyl]-1,2-dihydro-*s*-tetrazin⁶⁾, nicht jedoch *Z*-Glycinamide⁷⁾ und *Z*-Glycinhydrazide⁸⁾.

Die Spaltung der Hydrochloride **1a–c** gelingt aber mit Bromwasserstoff in Eisessig. Die *N*-[Amino-acetimidoyl]-*N'*-benzyl-hydrazine **2a, b** geben gut kristallisierende Dihydrobromide, während sowohl das Hydrobromid als auch das Pikrat von **2c** nur uneinheitlich und hygroskopisch anfallen. Die gleichen Produkte gewinnt man einfacher, wenn die hydrierten Lösungen sofort mit Bromwasserstoff in Eisessig versetzt werden.

Die Dehydrierung der Benzalamidrazone (**3a–c**) sollte zu Triazolen führen. Die in Anlehnung an die oxydative Cyclisierung von Aldehydsemicarbazonen mit alkalischem Kaliumhexacyanoferrat(III) in wäßrigem Äthanol⁹⁾ durchgeführten Versuche sowie Dehydrierungsversuche mit Bromwasser, Kaliumnitrosodisulfonat, Eisen(III)-chlorid, Silberoxid, Schwefel oder Chloranil blieben ohne Erfolg. Lediglich das mehrstündige Kochen von **3a** mit Palladiumkohle in Mesitylen liefert das bereits beschriebene 3-[*Z*-Aminomethyl]-5-phenyl-1,2,4-triazol (**6**, s. l. c.¹⁾), während **3b, c** unter den gleichen Bedingungen nur z. T. dehydriert werden und dabei weitgehend verharzen.

Verwendet man an Stelle der Benzalhydrazine *p*-Nitro-phenylhydrazin in der Reaktion mit **5·HCl**, so bildet sich in analoger Weise das *N*-[*Z*-Amino-acetimidoyl]-*N'*-[*p*-nitro-phenyl]-hydrazin (**7c**) als freie Base, während mit Phenylhydrazin das Hydrochlorid des *N*-[*Z*-Amino-acetimidoyl]-*N'*-phenyl-hydrazins (**7a·HCl**) erhalten wird. Die pK_B -Werte¹⁰⁾ der beiden Verbindungen betragen in 90-proz. Äthanol 8,4 bzw. 6,4; dieser starke Basizitätsunterschied macht es verständlich, daß nur **7a** beim Eindunsten des Reaktionsgemisches an Stelle des Triäthylamins (pK_B 5,1) das Proton übernimmt. Die pK_B -Werte von **2a–c** (7,9; 7,7; 8,7) sind von derselben Größenordnung wie der von **7c**.

Während **7c** mit Bromwasserstoff in Eisessig wie erwartet das Dihydrobromid des *N*-[Amino-acetimidoyl]-*N'*-[*p*-nitro-phenyl]-hydrazins (**8c**) bildet, zeigt sich bei **7a**

5) W. Ried und F. Grill, Chem. Ber. **93**, 751 (1960).

6) P. Westermann, Diplomarb., Humboldt-Univ. Berlin 1961.

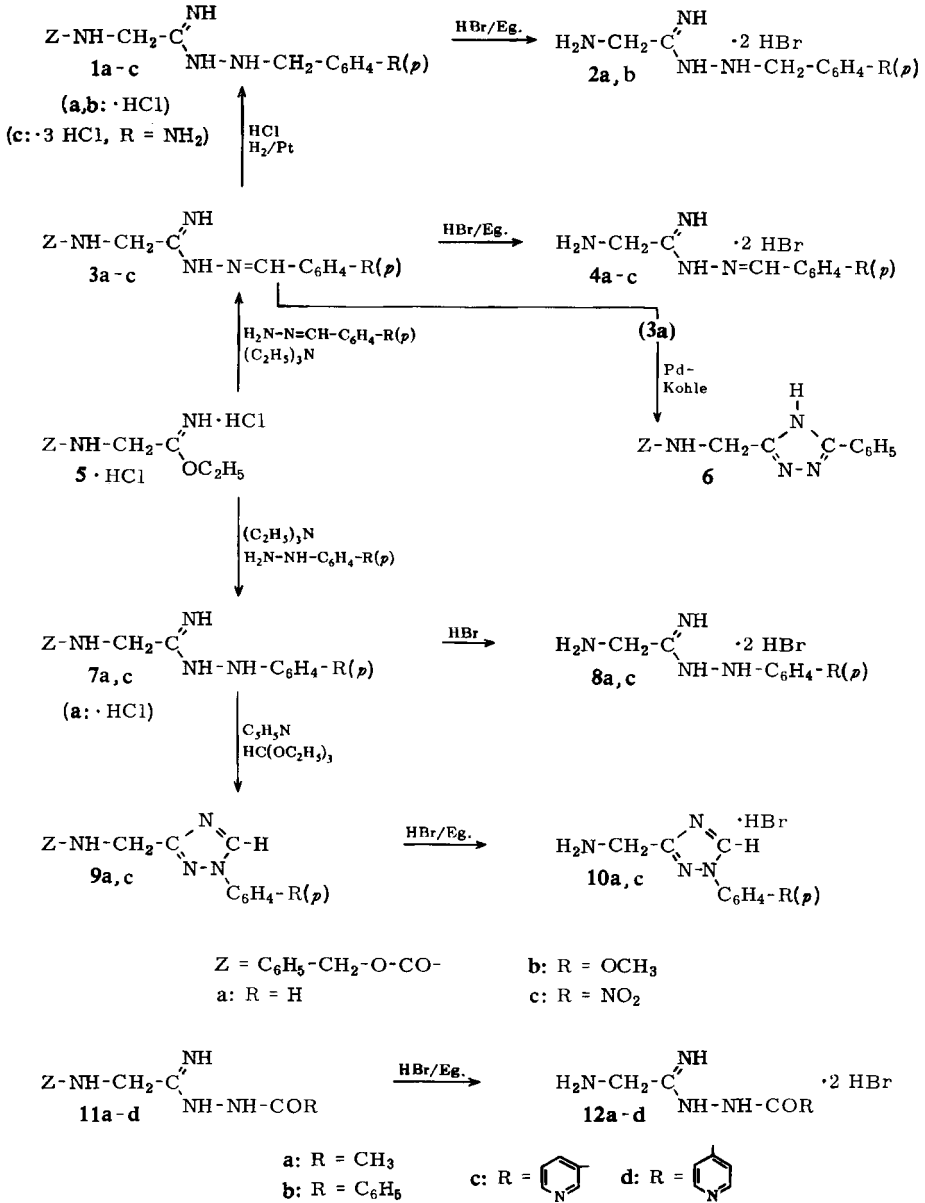
7) M. Bergmann und L. Zervas, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1192 (1932).

8) A. Winterstein, B. Hegedüs, B. Fust, E. Böhni und A. Studer, Helv. chim. Acta **39**, 229 (1956).

9) V. R. Srinivasan, G. Ramachander und S. Naqui, Arch. Pharmaz., Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **295**, 405 (1962).

10) Die pK_B -Werte von **2a–c**, **7c** und Triäthylamin wurden durch Titration mit *n*/10 HClO₄ in 90-proz. Äthanol unter Stickstoff bei Verwendung einer Glaselektrode von mittlerem Widerstand bestimmt. **7a·HCl** wurde analog mit Tetramethylammoniumhydroxyd titriert, da die freie Base sich bei dem Versuch der Darstellung aus **7a·HCl** und Silberoxid zersetzte.

insofern eine Besonderheit, als bei der gleichen Behandlung stets ein Acetylderivat des *N*-[Amino-acetimidoyl]-*N'*-phenyl-hydrazins in Form des Dihydrobromids erhalten wird. Lediglich die Spaltung mit flüssigem Bromwasserstoff bei -78° ¹¹⁾ liefert das hygroskopische Dihydrobromid **8a**.



¹¹⁾ M. Brenner und H. Ch. Curtius, Helv. chim. Acta 46, 2126 (1963).

Durch Umsetzung von **7a, c** mit Orthoameisensäure-triäthylester und Pyridin entstehen die 3-[Z-Aminomethyl]-1-aryl-1.2.4-triazole **9a, c**. Versucht man eine analoge Umsetzung mit Orthoessig- oder Orthopropionsäure-triäthylester, so erhält man stets nur Harze, wobei die Gründe für das Versagen des Ringschlusses noch nicht geklärt werden konnten. Mit Bromwasserstoff in Eisessig liefern **9a, c** in guten Ausbeuten die 3-Aminomethyl-1-aryl-1.2.4-triazole **10a, c**, die als Monohydrobromide isoliert werden.

Beschreibung der Versuche¹²⁾

N-[Z-Amino-acetimidoyl]-*N'*-benzal-hydrazin (**3a**)

a) Durch Lösen von 2 g **5** und 1 g *Benzalhydrazin* in 10 ccm absol. Äthanol und Absaugen von 0.8 g **3a** nach zweitägigem Belassen bei 0° sowie Eindampfen der Mutterlauge und Umlösen beider Fraktionen aus Äthanol gewinnt man 56% **3a** in farblosen Prismen vom Schmp. 120–121°.

$C_{17}H_{18}N_4O_2$ (310.4) Ber. C 65.80 H 5.85 N 18.05 Gef. C 65.79 H 5.89 N 17.90

b) Aus der Lösung von 5 g **5·HCl** und 2 g *Triäthylamin* in 20 ccm absol. Äthanol werden nach der Zugabe von 2.4 g *Benzalhydrazin* wie vorstehend 3.1 g **3a** (55%) vom Schmp. und Misch-Schmp. 120–121° erhalten. Das als Nebenprodukt entstehende Triäthylaminhydrochlorid kann durch Waschen mit Wasser abgetrennt werden.

N-[Z-Amino-acetimidoyl]-*N'*-benzal-hydrazin-hydrochlorid (**3a·HCl**): Aus der Lösung von 0.5 g **3a** in 5 ccm 1.5*n* methanol. *HCl* kristallisieren nach 3 Stdn. 0.45 g **3a·HCl** (81%). Aus Äthanol/Äther farblose Prismen vom Schmp. 185° (Zers.).

$C_{17}H_{19}N_4O_2Cl$ (346.8) Ber. C 58.88 H 5.52 N 16.16 Gef. C 58.76 H 5.59 N 16.17

N-[Z-Amino-acetimidoyl]-*N'*-[*p*-methoxy-benzal]-hydrazin (**3b**): Zur Lösung von 3.32 g **5·HCl** und 1.4 g *Triäthylamin* in 12 ccm absol. Äthanol fügt man 1.82 g *Anisaldehydhydrazon*¹³⁾ in 3 ccm absol. Äthanol. Einen Tag später trennt man 3.7 g eines Kristallgemisches vom Schmp. 141–149° ab, aus dem durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol und dann aus Nitromethan 1.5 g **3b** (36%) in farblosen Prismen vom Schmp. 162–164° erhalten werden.

$C_{18}H_{20}N_4O_3$ (340.4) Ber. C 63.51 H 5.92 N 16.46 Gef. C 64.14 H 6.21 N 16.77

Daneben lassen sich ca. 0.1 g *Anisaldazin* vom Schmp. 173° (Lit.¹⁴⁾: Schmp. 168–177° in gelben Nadeln isolieren.

N-[Z-Amino-acetimidoyl]-*N'*-[*p*-nitro-benzal]-hydrazin (**3c**): Man löst 2 g *p*-Nitro-benzal-hydrazin in 50 ccm Äthanol und fügt die Lösung von 3.2 g **5·HCl** und 1.3 g *Triäthylamin* in 10 ccm Äthanol dazu. Nach 24 Stdn. wird i. Vak. eingedampft und aus Äthanol zu gelben Prismen vom Schmp. 152–153° umgelöst; Ausb. 4.3 g (65%).

$C_{17}H_{17}N_5O_4$ (355.4) Ber. C 57.45 H 4.82 N 19.71 Gef. C 57.49 H 4.75 N 19.58

N-[Amino-acetimidoyl]-*N'*-benzal-hydrazin-dihydrobromid (**4a**): Löst man 0.5 g **3a** in 4 ccm Eisessig und setzt 2 ccm 30-proz. *Bromwasserstoff*-Eisessiglösung hinzu, so kann man nach einem Tag durch Zugabe von Äther die Kristallisation vervollständigen und 0.68 g

¹²⁾ Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheitzisch nach Boetius bestimmt, die Analysenproben, wenn nicht anders vermerkt, bei 54°/12 Torr getrocknet.

¹³⁾ J. H. Biel, A. E. Drukker, T. F. Mitchell, E. P. Sprengeler, P. A. Nuhfer, A. C. Conway und A. Morita, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2805 (1959).

¹⁴⁾ G. Knöpfer, Mh. Chem. **30**, 29 (1909).

eines farblosen Produktes abtrennen, aus dem durch Umlösen aus Methanol/Äther 0.52 g **4a** (95%) in prismatischen Nadeln vom Schmp. 195–200° (Zers.) erhalten werden.

$C_9H_{14}N_4]2Br$ (338.1) Ber. C 31.97 H 4.17 N 16.57 Gef. C 32.36 H 4.12 N 16.41

N-[Amino-acetimidoyl]-*N'*-[*p*-methoxy-benzal]-hydrazin-dihydrobromid (**4b**): Aus 0.2 g **3b** werden analog 0.21 g **4b** (97%) dargestellt. Farblose Blättchen aus Methanol/Äther, die sich ab 204° unter Braunfärbung zersetzen.

$C_{10}H_{16}N_4O]2Br$ (368.1) Ber. C 32.63 H 4.38 N 15.22 Gef. C 32.85 H 4.42 N 15.21

N-[Amino-acetimidoyl]-*N'*-[*p*-nitro-benzal]-hydrazin-dihydrobromid (**4c**): Aus 0.2 g **3c** werden analog 0.205 g **4c** (95%) dargestellt. Aus Methanol/Äther hellgelbe längliche Prismen, die ab 222° unter Zersetzung und Braunfärbung schmelzen.

$C_9H_{13}N_5O_2]2Br$ (383.1) Ber. C 28.22 H 3.42 N 18.28 Gef. C 28.45 H 3.56 N 18.56

N-[Z-Amino-acetimidoyl]-*N'*-benzyl-hydrazin-hydrochlorid (**1a**): Man löst 0.31 g **3a** (1 mMol) in 15 ccm Eisessig und hydriert ca. 1/2 Stde. bei Raumtemperatur in Gegenwart von 50 mg Platindioxid bis zur Aufnahme von 1 mMol Wasserstoff. Durch Zugeben einer Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig und Eindunsten i. Vak. erhält man 0.29 g **1a** (85%), das aus Methanol/Äther in farblosen rechteckigen Prismen vom Schmp. 175–178° (Sintern; Braunfärbung) kristallisiert.

$C_{17}H_{21}N_4O_2]Cl$ (348.8) Ber. C 58.54 H 6.07 N 16.06 Gef. C 58.40 H 5.75 N 16.20

N-[Z-Amino-acetimidoyl]-*N'*-[*p*-methoxy-benzyl]-hydrazin-hydrochlorid (**1b**): Aus 0.34 g **3b** werden analog 0.32 g **1b** (84%) gewonnen. Farblose Prismen vom Schmp. 168–172° (Gelbfärbung) aus Methanol/Äther.

$C_{18}H_{23}N_4O_3]Cl$ (378.9) Ber. C 57.06 H 6.12 N 14.79 Gef. C 57.44 H 6.00 N 14.96

N-[Z-Amino-acetimidoyl]-*N'*-[*p*-amino-benzyl]-hydrazin-trihydrochlorid (**1c**): Durch Hydrierung von 0.35 g **3c** bis zur Aufnahme von 4 mMol Wasserstoff analog wie bei **1a** beschrieben und Anreiben des Eindunstückstandes mit Äther lassen sich 0.28 g **1c** (64%) vom Schmp. 125–130° in gelben Prismen isolieren.

$C_{17}H_{24}N_5O_2]3Cl$ (436.8) Ber. C 46.75 H 5.54 N 16.04 Gef. C 46.49 H 5.67 N 16.03

N-[Amino-acetimidoyl]-*N'*-benzyl-hydrazin-dihydrobromid (**2a**)

a) Durch Lösen von 95 mg **1a** in 4 ccm Eisessig und 2 ccm 30-proz. Bromwasserstoff-Eisessiglösung in Gegenwart von wenig Phenol, Fällern mit Äther und Umlösen aus Methanol/Äther zu 75 mg **2a** (81%) in farblosen Blättchen, die sich ab 195° zersetzen.

$C_9H_{16}N_4]2Br$ (340.1) Ber. C 31.78 H 4.74 N 16.48 Gef. C 32.21 H 4.32 N 16.56

b) Man hydriert 0.1 g **3a** in 5 ccm Eisessig in Gegenwart von 10 mg PtO_2 bis zur Sättigung, filtriert und versetzt mit 2.5 ccm 30-proz. Bromwasserstoff-Eisessiglösung. Nach einer Stde. wird mit Äther verdünnt und aus Methanol/Äther zu 0.05 g **2a** (56%) vom gleichen Zers.-P. wie unter a) umgelöst.

N-[Amino-acetimidoyl]-*N'*-[*p*-methoxy-benzyl]-hydrazin-dihydrobromid (**2b**): Aus 0.2 g **3b** werden analog nach b) 0.1 g **2b** (54%) in farblosen Prismen vom Schmp. 195–200° (Zers.; Braunfärbung) gewonnen.

$C_{10}H_{18}N_4O]2Br$ (370.1) Ber. C 32.45 H 4.90 N 15.14 Gef. C 32.29 H 4.72 N 15.27

3-[Z-Aminomethyl]-5-phenyl-1,2,4-triazol (**6**): Durch mehrstdg. Kochen von 0.2 g **3a** mit 0.1 g 10-proz. Palladiumkohle in 5 ccm Mesitylen, Filtrieren, Eindampfen i. Vak. und Kristallisieren aus Acetonitril werden 0.05 g **6** (25%) vom Schmp. 165–166° erhalten (Lit.¹⁾: Schmp. und Misch-Schmp. 164–166°).

N-[*Z*-Amino-acetimidoyl]-*N'*-phenyl-hydrazin-hydrochlorid (**7a**): Man löst 2.5 g **5**·HCl in 50 ccm absol. Äthanol und setzt 1 g Triäthylamin sowie 0.85 g Phenylhydrazin hinzu. Die rote Lösung wird nach mehreren Stdn. i. Vak. eingedunstet und der Rückstand mit wenig Äthanol gewaschen. Es bleibt 1 g **7a** zurück, während aus der äthanolischen Waschlösung noch 0.3 g (insges. 43%) isoliert werden können. Aus Nitromethan farblose Prismen vom Schmp. 194–195.5° (nach Sintern Zers. unter Rotfärbung).

$C_{16}H_{19}N_4O_2Cl$ (334.8) Ber. C 57.40 H 5.72 N 16.74 Gef. C 57.75 H 5.78 N 16.93

N-[*Z*-Amino-acetimidoyl]-*N'*-[*p*-nitro-phenyl]-hydrazin (**7c**): 5 g **5**·HCl, 2 g Triäthylamin und 2.8 g *p*-Nitro-phenylhydrazin werden 8 Stdn. in 50 ccm Äthanol geschüttelt. Durch Filtrieren nach längerem Stehenlassen und Eindampfen i. Vak. werden 5.1 g **7c** (81%) als rotbraunes Produkt erhalten, das aus Nitromethan zu orangeroten Prismen vom Schmp. 191 bis 193° umgelöst wird und einen gelben Oberflächenglanz besitzt.

$C_{16}H_{17}N_5O_4$ (343.4) Ber. C 55.96 H 4.99 N 20.40 Gef. C 56.47 H 4.84 N 20.63

N-[Amino-acetimidoyl]-*N'*-phenyl-hydrazin-dihydrobromid (**8a**): Man kondensiert flüssigen Bromwasserstoff bei –78° auf **7a** und läßt die entstehende Lösung mit wenig Phenol mehrere Stdn. stehen. Die gelb gefärbte Lösung wird bei –60° eingedunstet und der restliche Bromwasserstoff durch Evakuieren entfernt. Beim Umlösen aus Methanol/Benzol/Äther erhält man farblose, sehr hygroskopische Prismen; Schmp. 158–164° (Sintern) nach mehrtägigem Trocknen über H_2SO_4/KOH . Ausb. ca. 50%.

$C_8H_{14}N_4]2Br$ (326.1) Ber. C 29.47 H 4.33 N 17.18 Gef. C 29.60 H 4.29 N 17.05

Bei der 1stdg. Reaktion von 0.2 g **7a** mit 10-proz. Bromwasserstoff-Eisessiglösung, Fällen mit Äther und Umlösen aus Methanol/Äther entstand 0.1 g eines Acetylderivates von **8a** (46%) in farblosen länglichen Prismen vom Schmp. 176–179°.

$C_{10}H_{16}N_4O]2Br$ (368.1) Ber. C 32.63 H 4.38 N 15.22 Gef. C 32.65 H 4.28 N 15.19

N-[Amino-acetimidoyl]-*N'*-[*p*-nitro-phenyl]-hydrazin-dihydrobromid (**8c**): Aus 0.2 g **7c** werden mit 10-proz. Bromwasserstoff-Eisessiglösung in der üblichen Weise 0.2 g **8c** (93%) in blaßgelben Nadeln erhalten, die sich an der Luft oder beim Trocknen i. Vak. orange färben und sich ab 160° bzw. bei schnellem Erhitzen bei ca. 200° zersetzen.

$C_8H_{13}N_5O_2]2Br$ (371.1) Ber. C 25.89 H 3.53 N 18.87 Gef. C 25.92 H 3.76 N 18.85

3-[*Z*-Aminomethyl]-1-phenyl-1.2.4-triazol (**9a**): Man erhitzt 0.3 g **7a**·HCl mit 1 ccm Orthoameisensäure-triäthylester, 5 ccm Benzol und 15 Tropfen Pyridin $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß. Eindampfen i. Vak. und Umlösen aus Benzol/Cyclohexan liefert 0.2 g **9a** (72%) in farblosen Blättchen vom Schmp. 135.5–136°.

$C_{17}H_{16}N_4O_2$ (308.4) Ber. C 66.21 H 5.23 N 18.17 Gef. C 66.60 H 5.45 N 18.24

3-[*Z*-Aminomethyl]-1-[*p*-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol (**9c**): 0.2 g **7c** werden wie vorstehend in Gegenwart von wenig Pyridinhydrochlorid mehrere Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die erhaltene Lösung wird i. Vak. unter Zusatz von Toluol eingedampft, der Rückstand in Benzol gelöst, über Aktivkohle filtriert und wiederum eingedunstet. Der kristalline Rückstand wird aus Benzol/Benzin zu 0.1 g **9c** (49%) umgelöst, das in gelben Prismen vom Schmp. 155–156° anfällt.

$C_{17}H_{15}N_5O_4$ (353.4) Ber. C 57.78 H 4.28 N 19.82 Gef. C 57.60 H 4.51 N 20.24

3-Aminomethyl-1-phenyl-1.2.4-triazol-hydrobromid (**10a**): Aus 0.2 g **9a** werden, wie bei **2a** unter a) beschrieben, 0.12 g **10a** (73%) in farblosen Prismen vom Schmp. 250° erhalten.

$C_9H_{11}N_4]Br$ (255.1) Ber. C 42.38 H 4.35 N 21.96 Gef. C 42.32 H 4.56 N 21.78

3-Aminomethyl-1-[p-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol-hydrobromid (10c): Aus 0.2 g **9c** werden analog 0.12 g **10c** (71%) als Gemisch hellbrauner Nadeln und Prismen vom Schmp. 270 bis 273° gewonnen.

$C_9H_{10}N_5O_2Br$ (300.1) Ber. C 36.02 H 3.36 N 23.34 Gef. C 35.90 H 3.49 N 23.56

N-[Amino-acetimidoyl]-N'-acetyl-hydrazin-dihydrobromid (12a): Zu einer Lösung von 0.1 g Phenol in 10 ccm 30-proz. Bromwasserstoff-Eisessiglösung gibt man unter Rühren tropfenweise die Lösung von 1.0 g *N*-[Z-Amino-acetimidoyl]-N'-acetyl-hydrazin¹⁾ (**11a**) in 20 ccm Eisessig, so daß die Ausfällung des voluminösen Niederschlages von **11a**·HBr vermieden wird. Durch Verdünnen mit Äther nach einer Stde. und Umlösen aus Methanol/Äther gewinnt man **12a** in 68-proz. Ausb. als farblose Prismen vom Schmp. 187–190°.

$C_4H_{12}N_4O_2Br$ (292.0) Ber. C 16.45 H 4.14 N 19.19 Gef. C 16.34 H 4.08 N 19.58

N-[Amino-acetimidoyl]-N'-benzoyl-hydrazin-dihydrobromid (12b): Wie bei **12a** beschrieben, erhält man aus 0.2 g **11b** 0.175 g **12b** (80%) in farblosen hygroskopischen Prismen vom Schmp. 130–135°.

$C_9H_{14}N_4O_2Br$ (354.1) Ber. C 30.53 H 3.98 N 15.82 Gef. C 30.15 H 4.36 N 15.38

N-[Amino-acetimidoyl]-N'-nicotinoyl-hydrazin-dihydrobromid (12c): Aus 0.2 g **11c** gewinnt man analog zu **12a** 0.2 g **12c** (92%) in farblosen Prismen vom Schmp. 178–181°.

$C_8H_{13}N_5O_2Br$ (355.1) Ber. C 27.06 H 3.69 N 19.72 Gef. C 27.06 H 3.87 N 19.68

N-[Amino-acetimidoyl]-N'-isonicotinoyl-hydrazin-dihydrobromid (12d): Aus 0.2 g **11d** werden analog zu **12a** 0.17 g **12d** (78%) dargestellt, die in gelben Prismen vom Schmp. 188 bis 190° anfallen.

$C_8H_{13}N_5O_2Br$ (355.1) Ber. C 27.06 H 3.69 N 19.72 Gef. C 26.97 H 3.85 N 19.84

N,N'-Bis-[Z-amino-acetimidoyl]-hydrazin

a) Man löst 6 g **5**·HCl, 2.8 g Triäthylamin und 1.56 g Aceton-hydrazon in 28 ccm absol. Äthanol und saugt nach 2 Tagen 1.9 g des Hydrazinderivates (42%) ab. Aus Äthanol längliche farblose Prismen vom Schmp. 167.5–168.5°.

$C_{20}H_{24}N_6O_4$ (412.5) Ber. C 58.24 H 5.86 N 20.38 Gef. C 58.32 H 5.79 N 20.26

b) Analog a) wird das gleiche Hydrazinderivat mit 1.9 g Methyläthylketon-hydrazon in der gleichen Ausb. erhalten.

c) Eine Lösung von 1 g **5**·HCl, 0.5 g Triäthylamin und 0.06 g Hydrazin in 100 ccm absol. Äthanol wird nach 2 Tagen i. Vak. eingedampft, worauf 0.08 g des Hydrazinderivates (10%) auskristallisieren. Schmp. und Misch-Schmp. nach dem Umlösen aus Äthanol 167.5–168.5°.

[452/65]