

Über die Konstitution der Salze von dimeren **N,N-Dialkyl-N'-cyan-hydrazinen und die Umwandlung** **von dimerem N,N-Bis-(β -chloräthyl)-N'-cyan-hydrazin** **in ein 1,2,4-Triazol-Derivat**

Von W. SCHULZE, G. LETSCH und H. FRITZSCHE

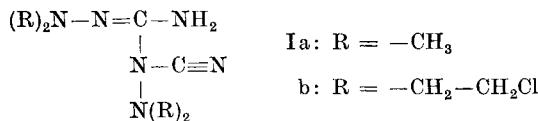
Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Dimere N,N-Dialkyl-N'-cyan-hydrazine (I) bilden in wäßriger Lösung mit verd. Mineralsäuren Salze, die im UR-Spektrum keine ν (C≡N)-Bande mehr aufweisen. Die Nitrilgruppe lässt sich jedoch durch das RAMNA-Spektrum nachweisen. Auf Grund der Spektren wird für die Salze ein tautomeres Gleichgewicht der Formen IIIA und IIIB angenommen.

Während beim Erhitzen mit Mineralsäuren die Nitrilgruppe des dimeren N,N-Dimethyl-N'-cyan-hydrazins (Ia) unter Bildung von CO_2 und Ammoniumsalz verseift und abgespalten wird, liefert das dimere N,N-Bis-(β -chloräthyl)-N'-cyan-hydrazin beim Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung einer Chloräthylgruppe eine Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_6$, ohne daß auch nur Spuren von CO_2 und Ammoniumchlorid gebildet werden. Eigenschaften und Vergleiche der UV- und UR-Spektren mit denen anderer Amino-1,2,4-triazole lassen darauf schließen, daß es sich bei dieser Verbindung um das Hydrochlorid des 1-(β -Chloräthyl)-3-[N,N-bis-(β -chloräthyl)-hydrazino]-5-amino-1,2,4-triazols (IV) handelt. Der Bildungsmechanismus wird diskutiert.

In einer vorangegangenen Arbeit¹⁾ haben wir die Bildung von dimeren N,N-Dialkyl-N'-cyan-hydrazinen (I) aus N,N-Dialkyl-hydrazinen und Bromcyan beschrieben.



Diese Verbindungen bilden in wässriger Lösung mit verdünnten starken Mineralsäuren Salze, von denen bei Ia das Perchloraat und bei Ib Chlorid und Perchloraat in Wasser schwer löslich sind. Im UR-Spektrum beobachtet man,

¹⁾ W. SCHULZE, G. LETSCH u. H. FRITZSCHE, J. prakt. Chem. [4] 26, 268 (1964).

daß in den Salzen die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungsbande, die bei den freien Basen bei etwa 2200 cm^{-1} liegt, fast völlig verschwunden ist (s. Abb. 1).

Eine irreversible chemische Veränderung der Nitrilgruppe bei der Salzbildung, z. B. Verseifung zum Carbonamid, kann ausgeschlossen werden, da die Basen I aus den Salzen praktisch quantitativ zurückgewonnen werden können.

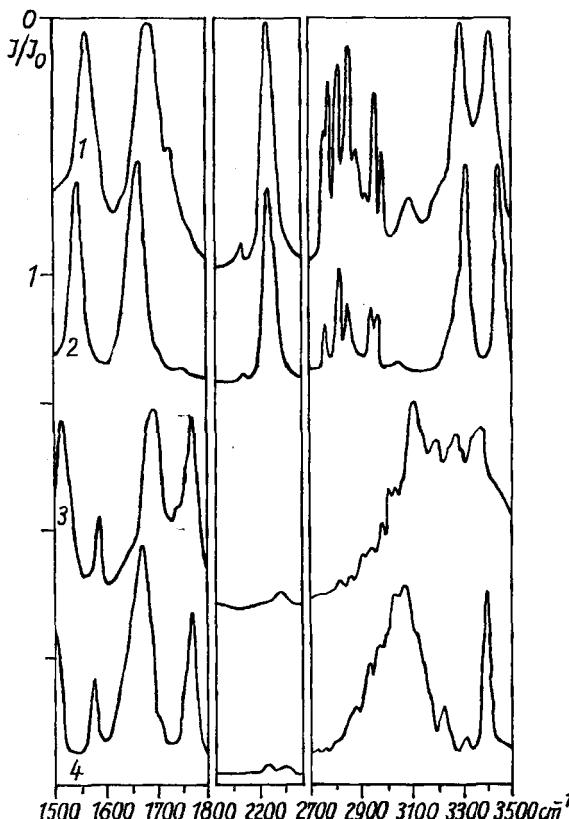


Abb. 1. UR-Spektren von dimeren N,N-Dialkyl-N'-cyanhydrazinen und deren Salzen

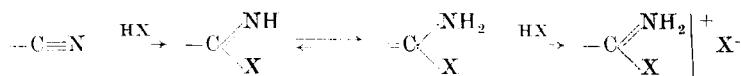
1: Ia 2: Ib 3: Ia-Hydroperchlorat 4: Ib-Hydrochlorid.

Die Substanzen wurden als KBr-Preßlinge aufgenommen

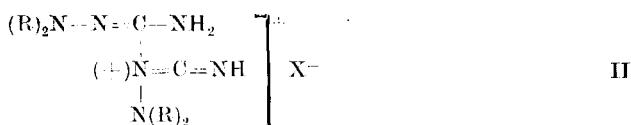
ALLENSTEIN²⁾ hat die Addukte von Halogenwasserstoffen an Dicyanimid, Tetramethyldicyandiamid, Cyanoform, Malodinitril und Cyanwasserstoff untersucht und festgestellt, daß die Anlagerung des Halogenwasserstoffs an

²⁾ E. ALLENSTEIN, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 265 u. 276 (1963); E. ALLENSTEIN u. Mitarb., Chem. Ber. **96**, 2918 u. 3230 (1963); **97**, 1857 u. 1863 (1964).

der Nitrilgruppe stattfindet. Dabei entstehen nach ALLENSTEIN Verbindungen folgender allgemeiner Struktur:



Eine analoge Struktur kann bei unseren Salzen der dimeren N,N-Dialkyl-N'-cyan-hydrazine nicht vorliegen. Während sich die von ALLENSTEIN untersuchten Addukte nur in wasserfreiem Medium bilden, erhielten wir die Salze schon mit verdünnter wäßriger Mineralsäure. Die Salze bestehen aus Base + Säure im Molverhältnis 1:1. Sie sind als echte Salze anzusehen, da die Anionen in wäßriger Lösung glatt austauschbar sind (z. B. fallen aus den Lösungen der Hydrochloride bei Zusatz von NaClO_4 sofort die Perchlorate aus). Eine Imidhalogenid-Struktur wie bei den ALLENSTEINSchen Verbindungen kann daher ausgeschlossen werden. Auch eine salzartige Carbodiimid-Struktur II kann nicht vorliegen, da andere Carbodiimide wie Dicyclohexyl- und Methyl-tert.-butyl-carbodiimid, deren UR-Spektrum wir vergleichsweise aufgenommen haben, eine starke Bande im Bereich von $2100 - 2150 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen, die der $\nu_{as}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$ zuzuordnen ist.



Auch die Stabilität der Salze in saurer Lösung spricht gegen diese Struktur:

Bei den Salzen von α -Aminonitrilen beobachteten KASITZINA, LOKSCHIN u. GLUSCHKOWA³⁾ ein Verschwinden der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Bande im UR Spektrum, ohne daß jedoch im Doppelbindungsbereich eine neue Bande auftrat. Sie konnten nachweisen, daß dieser Effekt nicht auf einer Bildung von Imidhalogeniden, sondern auf einer starken Intensitätsverminderung der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Bande durch eine erhebliche Verringerung des Dipolmoments der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung infolge des Elektronensogs der Ammoniumgruppe beruht. Sie fand im RAMAN-Spektrum eine Nitrilbande hoher Intensität, die beweist, daß die Nitrilgruppe in den Salzen von α -Aminonitrilen unverändert erhalten ist.

Wir haben deshalb das RAMAN-Spektrum des Hydrochlorids von I b im festen Zustand untersucht⁴⁾, wobei eine scharfe und intensive Linie bei 2220 cm^{-1} gefunden wurde. Somit besteht kein Zweifel, daß auch in den Salzen der Verbindungen I die Nitrilgruppe unverändert erhalten bleibt und daß die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Bande im UR durch Verminderung des Dipolmoments in-

³⁾ L. A. KASITZINA, B. W. LOKSCHIN u. O. A. GLUSCHKOWA, J. allg. Chem. (UdSSR) **32** (94), 1391 (1962).

⁴⁾ Für die Aufnahme des RAMAN-Spektrums danken wir Herrn Dr. SERFAS und Herrn Dr. SCHOLZ vom Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Leipzig.

folge starken Elektronensogs der Ammonium- bzw. Immoniumgruppe bei der Salzbildung nicht mehr nachweisbar ist.

Nun tritt jedoch bei den Salzen von I gegenüber den freien Basen eine zweite, ziemlich kurzwellige Doppelbindungsbande bei etwa 1750 cm^{-1} auf (s. Abb. 1). Daß es sich bei beiden Banden tatsächlich um $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Banden handelt, konnte durch N—H-Deuterierung des Hydrochlorids von Ib gezeigt werden (s. Abb. 2). Beide Banden bleiben dabei in voller Intensität erhalten, sie werden lediglich geringfügig nach kleineren Wellenzahlen verschoben (um etwa 20 cm^{-1}), wie es durch die Erhöhung der an der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung mitbeteiligten Massen zu erwarten ist. An Stelle der starken $\delta(\text{NH}_2)$ -Bande der freien Basen bei etwa 1550 cm^{-1} findet man in den Salzen nur noch eine mittelstarke N—H-Deformationsschwingungsbande bei etwa

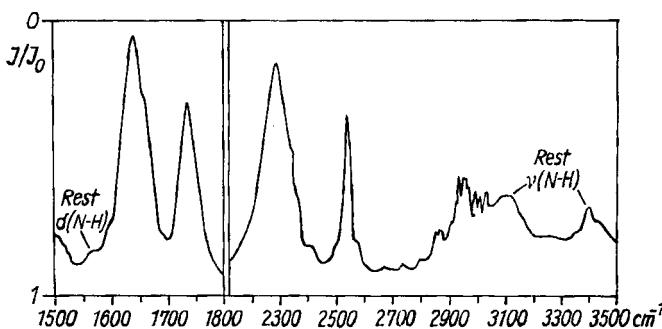
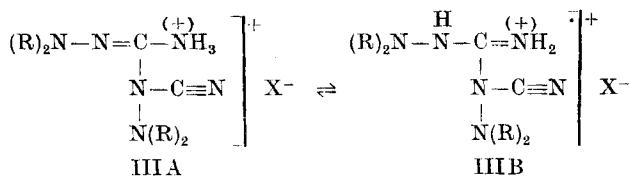


Abb. 2. N—H-deuteriertes 1b-Hydrochlorid (KBr-Preßling)

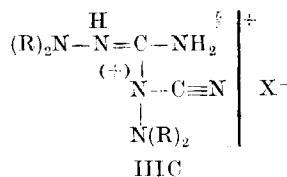
1565 cm^{-1} , die bei der Deuterierung verschwindet (s. Abb. 2). Durch die Deuterierung werden auch die $\nu(\text{N}-\text{H})$ -Banden um den erwarteten Betrag verschoben (s. Abb. 2), die Struktur der Banden bleibt dabei praktisch unverändert. Die $\nu(\text{N}-\text{D})$ -Banden liegen im Bereich von 2200 bis 2250 cm^{-1} .

Die in den Abbildungen der Spektren der Salze (Abb. 1) sichtbaren relativ starken Banden bei etwa 1500 cm^{-1} sind Gerüstschwingungen zuzuordnen. Diese Banden sind auch in den Spektren der freien Basen vorhanden, sie sind dort lediglich zu kleineren Wellenzahlen verschoben und liegen bei 1470 bzw. 1445 cm^{-1} , so daß sie in der Abbildung nicht mehr enthalten sind. Im Deuterierungsprodukt des Hydrochlorids von Ib ist die Bande ebenfalls wieder etwas zu kleineren Wellenzahlen verschoben (1475 cm^{-1} , Effekt der größeren Massen).

Die Befunde lassen sich am besten deuten, wenn man für die Salze ein tautomeres Gleichgewicht zweier Formen III A und III B annimmt:



Eine dritte Form III C läßt sich ausschließen, da die ursprünglichen NH_2 -Banden der Basen, für die Struktur I durch NMR-Spektren gesichert ist¹⁾, in den Salzen nicht mehr vorhanden sind.



Hingewiesen sei noch auf den Einfluß der Salzbildung auf die C—H-Valenzschwingungen. Während die Basen I starke $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Banden im Bereich von $2750-3000 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen, sind diese Banden bei den Salzen kaum auffindbar (Abb. 1). Die Wasserstoffbrückenbanden beginnen erst ab etwa 2900 cm^{-1} , so daß die $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Banden dadurch nicht verdeckt sein könnten. Im deuterierten Hydrochlorid von Ib treten die $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Banden infolge des Verschwindens der $\nu(\text{N}-\text{H})$ -Banden wieder auf (s. Abb. 2). Es zeigt sich jedoch, daß im Salz die zwischen 2800 und 2900 cm^{-1} liegende Bandengruppe in der Intensität stark geschwächt ist, so daß die $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Banden in den nicht deuterierten Salzen nur noch als „Feinstruktur“ der $\text{N}-\text{H}$ -Brücken-Bande erscheinen.

Tabelle 1
 $\delta(\text{N}-\text{H})$ - und $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Banden im UR-Spektrum von dimeren N,N-Dialkyl-N'-cyan-hydrazinen und ihren Salzen (Angabe in cm^{-1})

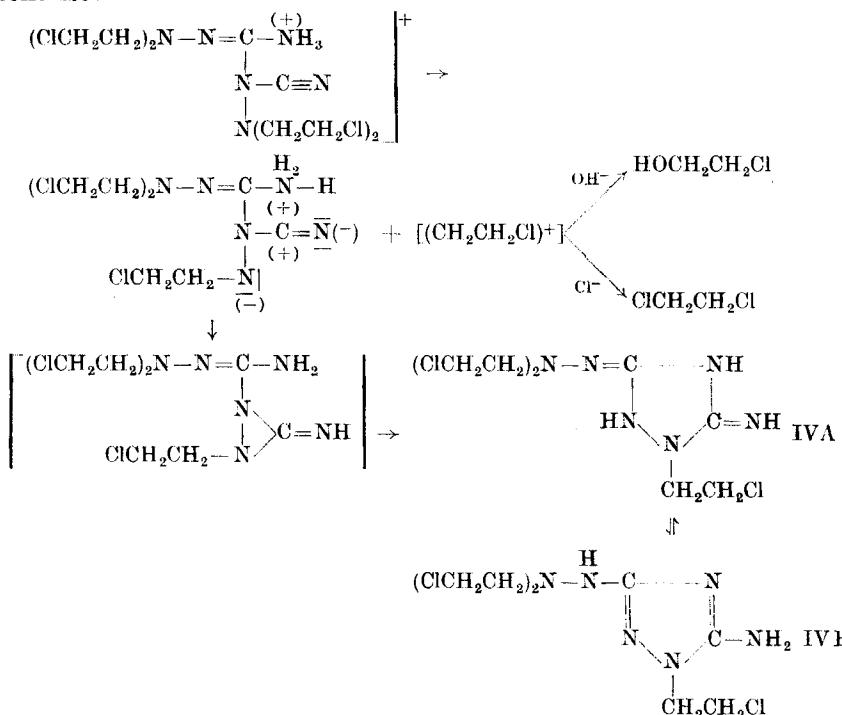
	Ia	Ib	Ia-Hydro-perchlorat	Ib-Hydro-chlorid	Ib-Hydrochlorid N—H-deuteriert
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1685	1660	1677 1754	1661 1757	1640 1737
$\delta(\text{N}-\text{H})$	1560	1540	1570	1563	—

Eine interessante Umlagerung findet beim Erhitzen des Stickstofflost-Derivates Ib mit Salzsäure statt. Während die Nitrilgruppe des Methyl-derivates Ia beim Erwärmen mit 2n Salzsäure wie erwartet schnell unter Entwicklung von CO_2 und Bildung von NH_4Cl verseift und abgespalten

wird, ist beim Erhitzen von Ib sowohl mit verdünnter wie mit konzentrierter Salzsäure keine Spur einer Bildung von CO_2 und NH_4Cl nachweisbar. Auch andere mögliche Spaltprodukte wie N,N-Bis-(β -chloräthyl)-hydrazin oder N,N-Bis-(β -chloräthyl)-amin konnten nicht gefunden werden. Aus der Reaktionslösung läßt sich in guter Ausbeute eine Verbindung isolieren, die nach dem Ergebnis der Elementaranalyse die Summenformel $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_6$ besitzt. Eines der 4 Chloratome ist ionogen gebunden, so daß das Produkt als Hydrochlorid einer Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_6$ aufzufassen ist. Die Bildung aus Ib, das die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{N}_6$ besitzt, ergibt sich damit durch Abspaltung eines der vier β -Chloräthyl-Reste. Tatsächlich konnte beim Erhitzen von Ib mit konz. Salzsäure Äthylenchlorid isoliert werden, und zwar etwa 50% der bei der Abspaltung von einem β -Chloräthyl-Rest zu erwartenden Menge. Der Rest wird vermutlich als β -Chloräthanol vorliegen, das bei der Verwendung von verd. Säure das alleinige Spaltprodukt sein muß. Die freie Base des Reaktionsprodukts konnte nicht kristallin erhalten werden. Sie ist auch wenig beständig, ihre Lösung in Äther oder Chloroform beginnt schon nach kurzer Zeit schmierige Produkte abzuscheiden. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da die Substanz noch β -Chloräthylamino-Gruppen enthält, die als freie Basen nicht beständig sind. Weder das Hydrochlorid noch die freie Base weisen im UR-Spektrum eine Nitrilbande auf. Da keine Verseifungsprodukte der Nitrilgruppe gefunden wurden, muß die Abspaltung der Chloräthylgruppe einerseits schnell erfolgen und andererseits wieder von einer schnellen weiteren Reaktion gefolgt werden, an der die Nitrilgruppe beteiligt ist. Das Reaktionsprodukt ist gegen Säuren sehr stabil. Nach mehrstündigem Kochen mit konz. Salzsäure oder mehrstündigem Erhitzen mit 60proz. Schwefelsäure auf dem Dampfbad kann die Substanz unverändert zurückgewonnen werden. Beim Erhitzen mit 50proz. Kalilauge konnte kein NH_3 nachgewiesen werden. Mit Zinn-II-chlorid und Salzsäure blieb die Verbindung unverändert und eine katalytische Hydrierung mit Pt-Katalysator gelang ebenfalls nicht. Diese Ergebnisse deuten darauf, daß ein stabiles Ringsystem vorliegt. Am relativ einfachsten wäre die Bildung eines 1,2,4-Triazol-Derivates zu erklären. Es ist zu erwarten, daß bei der Reaktion von Ib mit Salzsäure die oben beschriebene Abspaltung eines β -Chloräthylrestes an demjenigen N-Atom einsetzt, das dem größeren Elektronensog ausgesetzt ist. Abspaltungen von β -Chloräthylresten erfolgen leichter als die anderer einfacher Alkylreste, da das Halogenatom seinerseits auch einen elektronensaugenden Effekt ausübt, der die C—N-Bindung lockert. Deshalb wird auch bei Ia die Methylgruppe nicht abgespalten, und die Nitrilgruppe wird normal verseift.

Das nach Abspaltung des β -Chloräthylrestes mit einer negativen Ladung verbleibende N-Atom könnte mit dem positivierten C-Atom der Nitrilgruppe

ein Dreiring-Zwischenprodukt bilden. Durch Aufspaltung des Dreiringes an der ursprünglichen N—C-Bindung, Knüpfung einer neuen Bindung zwischen dem Nitril-Kohlenstoffatom und dem Amino-Stickstoffatom und Änderung der Protonierungsverhältnisse an den beiden N-Atomen könnte dann das 1,2,4-Triazolderivat IV entstehen, wie es in folgendem Schema dargestellt ist:



Zum Beweis der Struktur haben wir die UR- und UV-Spektren von IV mit den Spektren von 3,5-Diamino-, 3,4-Diamino- und 3-Hydrazino-4-amino-1,2,4-triazol verglichen. Im UR besteht eine gute Übereinstimmung bzw. Ähnlichkeit der Spektren von IV und 3,5-Diamino-1,2,4-triazol sowohl bei den freien Basen wie bei den Monohydrochloriden im Bereich der Doppelbindungsschwingungen und N—H-Deformationsschwingungen. Eine Übereinstimmung mit den 3,4-substituierten Triazolen ist nicht vorhanden oder wesentlich weniger gut (Abb. 3). Auch bei den UV-Spektren ist die Übereinstimmung zwischen IV und 3,5-Diamino-triazol am größten (Tab. 2). Das läßt darauf schließen, daß es sich bei IV tatsächlich um ein 3,5-disubstituiertes 1,2,4-Triazol handelt.

Erwartungsgemäß löst sich IV nicht in Alkalilaugen im Gegensatz zu Triazolen, bei denen noch ein acides H-Atom an einem Ring-Stickstoff gebunden ist.

Schwierigkeiten bereitete der Nachweis der NH_2 -Gruppe in IV. Die Verbindung liefert mit Benzolsulfochlorid/Alkalilauge, auch mit einem Überschuß an Benzolsulfochlorid, ein Monobenzolsulfonyl-Derivat, das in Lauge unlöslich ist. Das würde gegen eine primäre Aminogruppe sprechen, doch liefert auch 3,5-Diamino-1,2,4-triazol (im Gegensatz zu 3,4-Diaminotriazol) ein laugeunlösliches Monobenzolsulfonyl-Derivat. 3,5-Diaminotriazol wird also offenbar an einem Ring-Stickstoff substituiert, während die

Tabelle 2

Lage der UV-Absorptionsmaxima der Monohydrochloride einiger substituierter 1,2,4-Triazole im Vergleich zur Verbindung IV

1,2,4-Triazole	$\lambda_{\text{max}}/\text{m}\mu$
3,5-Diamino-	212,5
3,4-Diamino-	205,5
3-Hydrazino-	208,5
4-amino-	
IV	213,5

Aminogruppen unverändert bleiben oder in der tautomeren Iminoform vorliegen. Es ist bekannt, daß bei Acylierungen von C-Amino-1,2,4-triazolen mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Phosphorylchloriden zunächst ein Ring-N substituiert wird⁵⁾⁶⁾. Da IV in der Form B keinen an einem Ring-N gebundenen Wasserstoff besitzt, kann die Benzolsulfonierung nur an der tautomeren Form A stattgefunden haben. Das UR-Spektrum des Benzolsulfonylderivates weist als KBr-Preßling neben einer scharfen $\nu(\text{N}-\text{H})$ -Bande bei 3445 cm^{-1} eine Wasserstoffbrücken-Bande bei etwa $3150-3250\text{ cm}^{-1}$ auf.

⁵⁾ B. G. VAN DEN BOS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **79**, 836 u. 1129 (1960).

⁶⁾ H. A. STAAB u. GISELA SEEL, Chem. Ber. **92**, 1302 (1959).

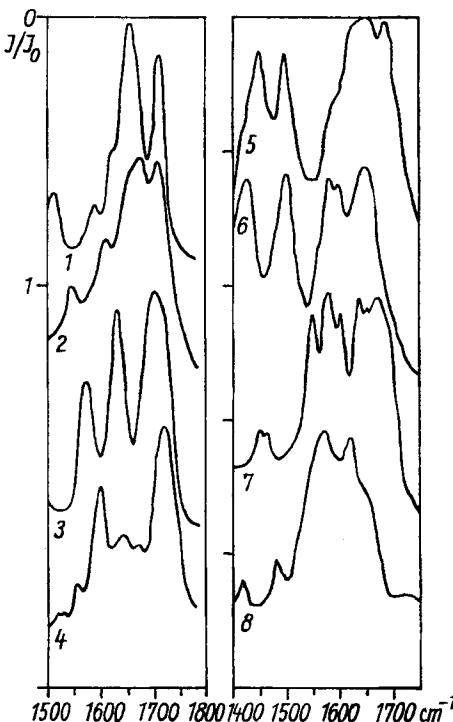


Abb. 3. Vergleich der UR-Spektren verschiedener 1,2,4-Triazole

1:
2:
3:
4:

5: IV

6: 3,5-Diamino-

7: 3,4-Diamino-

8: 3-Hydrazino-4-amino-

5 wurde als Chloroform-Lösung, alles andere als KBr-Preßling aufgenommen

In Chloroformlösung verschwindet die Wasserstoffbrücken-Bande, und es zeigen sich 2 scharfe $\nu(N-H)$ -Banden bei 3380 und 3480 cm^{-1} . Das läßt darauf schließen, daß es sich um eine intermolekulare Brücke handelt, und daß das Benzolsulfonylderivat zwei verschiedenartige an N gebundene H-Atome enthält. Letzteres ist wieder eine Stütze für die Struktur IV, da andere mögliche Strukturen auch andere Zahlen von N-H-Bindungen ergeben. Der Nachweis der NH_2 -Gruppe mit salpetriger Säure erforderte besondere Bedingungen. Während 3,5-Diamino-1,2,4-triazol in Eisessig mit NaNO_2 die erwünschte N_2 -Entwicklung ergab, blieb diese bei IV völlig aus. Nun ist von verschiedenen 3-Amino-1,2,4-triazolen bekannt, daß sie selbst in mineral-saurer Lösung nur bei bestimmten Säurekonzentrationen Diazoniumsalze, sonst aber Nitrosamine oder Triazene geben⁷⁾. 3-Alkylsulfonyl-5-amino-1,2,4-thiadiazole geben mit HNO_2 ebenfalls Nitrosamine und erst in konz. Mineralsäure Diazoniumsalze⁸⁾.

Auch 3,5-Diamino-1,2,4-triazol reagiert mit NHO_2 zunächst zu einem kristallinen Nitrosamin⁹⁾. IV gibt mit NaNO_2 in verd. mineralsaurer Lösung Fällung eines gelben, leider nicht kristallin zu erhaltenden Nitrosamins. Da in Eisessig keine N_2 -Entwicklung nachgewiesen werden konnte, wurde die Umsetzung mit NaNO_2 in etwa 50proz. H_2SO_4 durchgeführt, in der IV völlig stabil ist. Gleichzeitig wurde NaCl zugegeben, um die N_2 -Entbindung aus dem Diazoniumsalz zu erleichtern (Diazoniumsalze von 1,2,4-Triazolen reagieren mit Chlorid-Ionen ohne SANDMEYER-Katalysator zu Chlortriazolen¹⁰⁾). Unter diesen Bedingungen wurde ungefähr die für 1 NH_2 -Gruppe berechnete N_2 -Menge gebildet.

Experimenteller Teil

Hydroperchlorat des dimeren N,N-Dimethyl-N'-cyan-hydrazins (Ia-Hydroperchlorat)

1,5 g dimeres N,N-Dimethyl-N'-cyan-hydrazin¹⁾ (Ia) wurden in 1 n Salzsäure gelöst und mit einem Überschuß gesättigter Natriumperchloratlösung versetzt. Das sofort ausfallende Perchlorat (2g) wurde aus Methanol/Äther umgefällt. Farblose Kristalle vom Schmp. 194–195°.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_6 \cdot \text{HClO}_4$ (270,7) ber.: C 26,62; H 5,59; N 31,05; Cl 13,10;
gef.: C 26,59; H 5,67; N 30,51; Cl 13,02.

Hydrochlorid des dimeren N,N-Bis-(β -chloräthyl)-N'-cyan-hydrazins (Ib-Hydrochlorid)

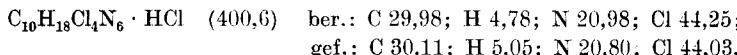
1 g dimeres N,N-Bis-(β -chloräthyl)-N'-cyan-hydrazin (Ib) wurde in 2n Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde sofort filtriert, und nach kurzer Zeit, besonders beim Reiben, schied sich das Hydrochlorid ab. Ausbeute 1 g, farblose Kristalle vom Schmp. 131–133° (Zers.).

⁷⁾ H. GEHLEN u. J. DOST, Liebigs Ann. Chem. **665**, 144 (1963).

⁸⁾ J. GOERDELER u. H. RACHWALSKY, Chem. Ber. **93**, 2190 (1960).

⁹⁾ R. STOLLÉ u. K. KRAUCH, J. prakt. Chem. [2] **88**, 310 (1913).

¹⁰⁾ J. THIELE u. W. MANCHOT, Liebigs Ann. Chem. **303**, 35 (1898).



Perchlorat:

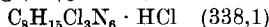
Eine gesättigte wäßrige Lösung des Hydrochlorids wurde mit einer gesättigten Natriumperchloratlösung versetzt, wobei das 1b-Hydroperchlorat auskristallisierte. Farblose Kristalle vom Schmp. 159—160°.

Deuterierung des 1b-Hydrochlorids

Das Salz wurde in D_2O gelöst, die Lösung wurde filtriert und über P_2O_5 eingedunstet. Es entstanden farblose Kristalle des N—H-deuterierten Produkts vom Schmp. 133—135°.

1-(β -Chloräthyl)-3-[N,N-bis-(β -chloräthyl)-hydrazino]-5-amino-1,2,4-triazol-hydrochlorid (IV-Hydrochlorid)

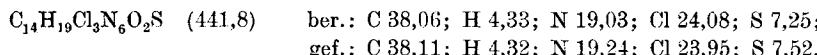
5 g dimeres N,N-Bis-(β -chloräthyl)-N'-cyan-hydrazin¹⁾ (Ib) wurden in 50 ml halbkonzentrierter Salzsäure gelöst und 1 Stunde auf dem Dampfbad erhitzt (die Reaktion verläuft auch vollständig bei Verwendung von 2 n Salzsäure oder schon bei 1/2stündigem Stehen mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur). Die Reaktionslösung wurde im Vakuum zur Trockne eingeengt und der feste Rückstand aus Äthanol /Äther umgefällt. Es wurden 4,0 g (85% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 198—200° erhalten.



ber.: C 28,42; H 4,77; N 24,86; Cl 41,95; ionogenes Cl 10,49; gef.: C 28,44; H 4,86; N 24,83; Cl 41,71; ionogenes Cl 11,06.

Mol.-Gewicht: ber.: 169 (bei (Annahme vollständiger Dissoziation in Wasser).
gef.: 163 und 167 (kryoskopisch in Wasser).

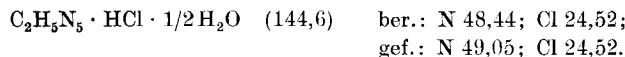
Benzolsulfonyl-Derivat: 1 g IV-Hydrochlorid wurde in etwa 15 ml Wasser gelöst, mit 0,6 g Benzolsulfochlorid und 10proz. Natronlauge versetzt, einige Zeit geschüttelt und schließlich kurze Zeit schwach erwärmt. Das ausgeschiedene Benzolsulfonyl-Derivat war entweder sofort kristallin oder kristallisierte beim Verreiben mit etwas Äthanol. Ausbeute 1 g, aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 158—159°.



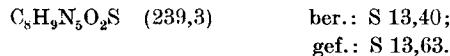
3,5-Diamino-1,2,4-triazol

Aus Dicyandiamid und Hydrazinhydrat nach STOLLE und KRAUCH⁹), jedoch wurde nicht eingeengt, sondern das Triazol kristallisierte beim Stehen unter Luftabschluß aus der Reaktionsmischung aus.

Monohydrochlorid: Das 3,5-Diamino-1,2,4-triazol wurde in Äthanol suspendiert und durch Zugabe von äthanolischem HCl bis zur schwach sauren Reaktion in Lösung gebracht. Durch Zugabe von Äther fiel das Hydrochlorid zunächst als zäher Sirup aus, der beim Stehen kristallisierte. Farblose Kristalle vom Schmp. 130—132° (Zers.).



Benzolsulfonyl-Derivat: Analog dem Benzolsulfonyl-Derivat von IV. Aus Dimethylformamid/Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. etwa 225° (Zers.).



3,4-Diamino-1,2,4-triazol

2 g Diaminoguanidin-hydrochlorid (aus dem nach LIEBER u. a.¹¹) gewonnenen Pikrat durch Ausrühren mit Benzol + äthanolischem HCl), 1 ml 85proz. Ameisensäure und 1,5 ml Wasser wurden 1 Stunde auf dem Dampfbad erhitzt, dann mit 1 ml konz. Salzsäure versetzt und nochmals 1 Stunde erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten 1,3 g 3,4-Diamino-1,2,4-triazol-hydrochlorid aus. Aus Äthanol + etwas Wasser farblose Plättchen vom Schmp. 231–234°.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_5 \cdot \text{HCl}$ (135,6) ber.: C 17,71; H 4,46; Cl 26,15;
gef.: C 17,51; H 4,48; Cl 26,22.

Zur Herstellung der freien Base wurde eine 4proz. wäßrige Lösung des Hydrochlorids über eine Säule des Anionenaustauschers Wofatit L 150 in OH-Form gegeben und im Vakuum eingedampft. Farblose Kristalle aus wäßrigem Äthanol, Schmp. 213–214° (Lit.¹²): 216–218°.

3-Hydrazino-4-amino-1,2,4-triazol

Aus Triaminoguanidin-hydrochlorid und Ameisensäure wurde das Dihydrochlorid des 3-Hydrazino-4-amino-1,2,4-triazols nach KRÖGER, ETZOLD u. BEYER¹³⁾ hergestellt und durch Ionenaustausch, wie bei vorstehender Verbindung beschrieben, in die freie Base übergeführt. Beim Umkristallisieren aus einem Gemisch von Wasser und n-Propanol unter Zusatz von etwas Natriumdithionit zur Entfärbung beigemengter roter Verunreinigungen wurden farblose Kristalle erhalten, die je nach dem angewandten Verhältnis Propanol: Wasser bei 130° oder 167–168° schmolzen und etwa 1 Mol Kristallwasser aufwiesen.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (132,1) ber.: N 63,62; H_2O 13,64;
gef.: N 63,48; H_2O 12,78 (KARL-FISCHER-Titration).

Das Monohydrochlorid wurde durch Lösen der Base in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure, Eindampfen im Vakuum und Umfällen aus Äthanol/Äther hergestellt. Farblose Kristalle vom Schmp. 205–207° (Lit.¹³): 205°.

Bestimmung der NH_2 -Gruppe in IV mit HNO_2

Etwa 100 mg IV-Hydrochlorid wurden in 50 ml 60proz. Schwefelsäure gelöst. Durch Spülen mit CO_2 wurde alle Luft verdrängt, und im dauernden CO_2 -Strom wurde eine Lösung von 200 mg NaNO_2 + 1 g NaCl in 10 ml Wasser zugetropft. Das Gasgemisch wurde in einer Gasbürette über 50proz. Kalilauge aufgefangen. Das verbleibende Gemisch von N_2 und viel NO wurde in eine Gaspipette übergeführt und das NO durch alkalische KMnO_4 -Lösung absorbiert. Nach Rückführung in die Gasbürette wurde das N_2 -Volumen gemessen. Durch nochmalige Zugabe von NaNO_2 -Lösung wurde die Vollständigkeit der Umsetzung geprüft. Die gefundenen Werte haben infolge des apparaturbedingten, nicht exakt reproduzierbaren Blindwertes keine hohe Genauigkeit. Sie lagen bei 3,5–4% Aminostickstoff (berechnet 4,15%). Ähnliche Übereinstimmung wurde bei einer Vergleichsbestimmung des Aminostickstoffs im 3,5-Diamino-1,2,4-triazol gefunden.

¹¹⁾ E. LIEBER, S. SCHIFF, R. A. HENRY u. W. G. FINNEGAN, J. org. Chemistry **18**, 223 (1953).

¹²⁾ E. HOGGARTH, J. chem Soc. London 1952, 4817.

¹³) C.-F. KRÖGER, G. ETZOLD u. H. BEYER, Liebigs Ann. Chem. **664**, 146 (1963).

Fräulein R. SCHENK und Herrn J. HASCHKE danken wir für experimentelle Mitarbeit und der Abteilung Organische Analyse unseres Instituts für die Ausführung der Elementaranalysen.

Jena, Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Oktober 1964.