

Maria DOBOSZ

II. Reakcja soli aminoguanidyny z izotiocyanianami karboetoksyalkilowymi

II. Реакция солей аминогуанидина с карбоэтоксикалкиловыми изородановыми эфирами

II. Reaction of Aminoguanidine Salts with Carbethoxyalkyl Isothiocyanates

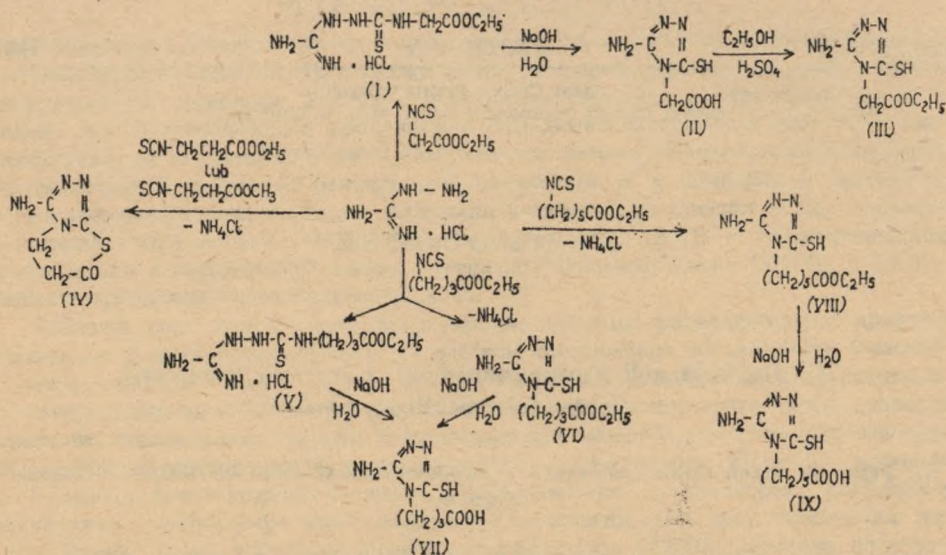
Poprzednio [1] opracowano warunki reakcji soli aminoguanidyny z izotiocyanianami alifatycznymi i aromatycznymi. Wykazano, że z izotiocyanianami aromatycznymi reakcja przebiegała dwukierunkowo, w wyższej temperaturze powstawał 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazol, natomiast w niższej temperaturze otrzymano 4-podstawione-3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazolu. Obecnie poszerzono poprzednie badania, stosując do reakcji izotiocyaniany posiadające grupę estrową z łańcuchem alifatycznym.

Przeprowadzono reakcję chlorowodoru aminoguanidyny [2] z następującymi izotiocyanianami: karboetoksymetylowym [3], β -karboetoksyetylowym, β -karbometoksyetylowym, γ -karboetoksypropylowym, ϵ -karboetoksykapronowym [4]. Przebieg tych reakcji obrazuje schemat 1.

Reakcja chlorowodoru aminoguanidyny z izotiocyanianem karboetoksymetylowym prowadziła do otrzymania produktu liniowego (I), który w środowisku alkalicznym cyklizował z równoczesną hydrolizą grupy estrowej do 3-amino-4-karboksymetylo-5-merkapto-1,2,4-triazolu (II). Kwas ten zestryfikowano etanolem i otrzymano 3-amino-4-karboetoksymetylo-5-merkapto-1,2,4-triazol (III), który scharakteryzowano jako 5-benzylotio pochodną.

Ponieważ w reakcji chlorowodoru aminoguanidyny z izotiocyanianem β -karboetoksyetylowym i β -karbometoksyetylowym powstawał ten sam produkt z wydzieleniem chlorku amonu (świadczy to o cyklizacji do układu 1,2,4-triazolu) [1], związkowi temu przypisano budowę tiolak-

Schemat 1



tonu 3-amino-4- β -karboksyetylo-5-merkpto-1,2,4-triazolu (IV). Podobnie jak inne δ -tiolokwasy, związek ten okazał się trwały zarówno w hydrolizie kwaśnej, jak i alkalicznej. Związek scharakteryzowano przeprowadzając w pochodną acetylową oraz zasadę Schiffa. Widmo w podczerwieni wykazywało pasmo absorpcji 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) charakterystyczne dla tiolaktonu 6-członowego.

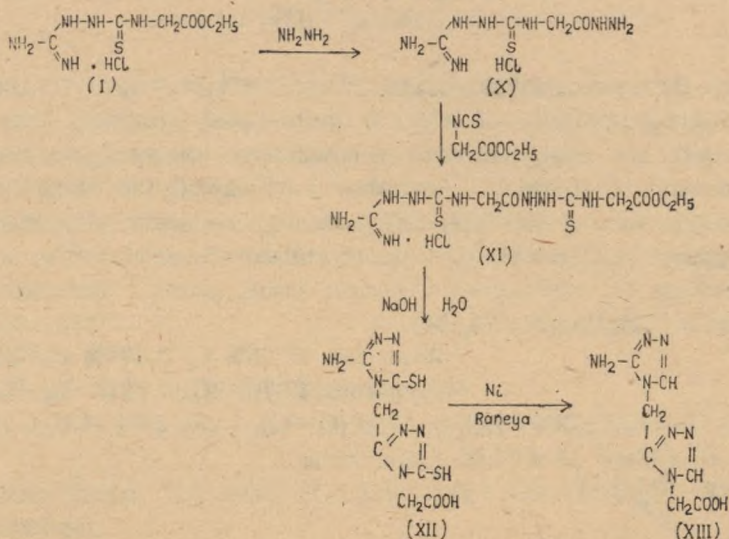
W reakcji chlorowodoru aminoguanidyny z izotiocyanianem γ -karboetoksypropylowym otrzymano niewielką ilość produktu liniowego (V) oraz większość cyklicznego 3-amino-4- γ -karboetoksypropylo-5-merkpto-1,2,4-triazolu (VI), który poddano hydrolizie alkalicznej do odpowiedniego kwasu (VII). Ten sam kwas otrzymano cyklizując w środowisku alkalicznym produkt liniowy (V). Kwas ten przeprowadzono w ester p-bromofenacylowy.

Reakcja chlorowodoru aminoguanidyny z izotiocyanianem ε -karboetoksy-pentylowym prowadziła do otrzymania 3-amino-4- ε -karboetoksy-pentylo-5-merkpto-1,2,4-triazolu (VIII), który scharakteryzowano jako 5-benzylotio pochodną. Otrzymany ester (VIII) poddano hydrolizie alkalicznej, otrzymując odpowiedni kwas (IX), a z niego ester p-bromofenacylowy.

Produkt liniowy otrzymany w reakcji chlorowodoru aminoguanidyny z izotiocyanianem karboetoksymetylowym (I) poddano pewnym przemianom na grupie estrowej i otrzymano nowe złożone związki z układem 1,2,4-triazolu według schematu 2:

Działając na związek (I) hydrazyną, powstawał odpowiedni hydrazyd

Schemat 2



(X), który, podobnie jak chlorowodorek aminoguanidyny z izotiocyanianem karboetoksymetylowym, dawał produkt liniowy (XI), a ten w środowisku alkalicznym ulegał podwójnej cyklizacji do układu 1,2,4-triazolu wraz z hydrolizą grupy estrowej (XII). Związek ten poddano reakcji odsiarkowania w oparciu o metodę Hoggartha [5] i otrzymano związek (XIII). Obydwa kwasy scharakteryzowano przeprowadzając je w estry p-bromofenacylowe.

Budowę wszystkich otrzymanych w niniejszej pracy nowych związków potwierdziła analiza elementarna oraz analiza widm w podczerwieni.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Chlorowodorek 1-amidyno-4-karboetoksymetylo-tiosemikarbazydu (I)

1,1 g (0,01 mola) chlorowodoru aminoguanidyny oraz 1,45 g (0,01 mola) izotiocyanianu karboetoksymetylowego, ogrzewano w kolbce na łaźni olejowej w temp. 90—100° przez 8 godz. Produkt reakcji krystalizowano trzykrotnie z bardzo małej ilości etanolu. Otrzymano 2,3 g (94%) związku o t.t. 193—194°.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_5\text{SCl}$ (255,735) —

obliczono: 28,18% C, 5,524% H, 27,39% N;

otrzymano: 27,90% C, 5,926% H, 26,92% N.

Widmo IR (cm^{-1}): 3300 (NH_2), 2990 (CH_3), 1740 ($\text{C}=\text{O}$).

3-amino-4-karboksymetylo-5-merkaptto-1,2,4-
-triazol (II)

2,55 g (0,01 mola) związku (I) w 15 cm³ 10% roztworu wodorotlenku sodowego ogrzewano przez 2 godz. w kolbce pod chłodnicą zwrotną. Po oziębieniu roztwór zobojętniono rozcieńczonym kwasem solnym. Odparowano do sucha. Pozostałość ekstrahowano bezwodnym etanolem. Przesącz odparowano do niewielkiej objętości. Po oziębieniu otrzymano 1,5 g (89%) związku o t.t. 210—211°, który krystalizowano z etanolu.

Analiza:

Dla wzoru C₄H₆N₄O₂S (174,186) —

obliczono: 27,58% C, 3,472% H, 32,16% N;
otrzymano: 27,76% C, 3,761% H, 32,54% N.

Widmo IR (cm⁻¹): 3300 (NH₂), 1720 (C=O), 1480, 2950 (CH₂), 1650 (jon

tioureidowy $\begin{matrix} \text{N}^+ \\ | \\ \text{C}-\text{S}^- \\ | \\ \text{N} \end{matrix}$).

3-amino-4-karboetoksymetylo-5-merkaptto-1,2,4-
-triazol (III)

Do 2,06 g (0,01 mola) związku (II) w 15 cm³ bezwodnego etanolu dodano kilka kropel stężonego kwasu siarkowego. Ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 3 godz. Częściowo oddestylowano etanol. Zobojętniono roztworem węgla sodowego. Odparowano do sucha. Pozostałość ekstrahowano gorącym bezwodnym etanolem. Po częściowym oddestylowaniu rozpuszczalnika strącony związek krystalizowano z etanolu. Otrzymano 1,8 g (90%) związku o t.t. 71—72°.

Analiza:

Dla wzoru C₆H₁₀N₄O₂S (202,230) —

obliczono: 35,63% C, 4,981% H, 27,7% N;
otrzymano: 35,27% C, 4,460% H, 27,36% N.

Widmo IR (cm⁻¹): 3350 (NH₂), 2990 (CH₃), 1750 (C=O), 1640 (jon tioureidowy).

5-benzylotio pochodna miała t.t. 95—96°.

Analiza:

Dla wzoru C₁₃H₁₆N₄O₂S (292,356) — obliczono: 19,16% N;
otrzymano: 18,94 N.

Tiolakton 3-amino-4- β -karboksyetylo-5-
-merkpto-1,2,4-triazolu (IV)

Metoda A. 1,1 g (0,01 mola) chlorowodoru aminoguanidyny oraz 1,59 g (0,01 mola) izotiocyanianu β -karboetoksyetylowego dokładnie wymieszano i ogrzewano w kolbce na łaźni olejowej w temp. 140—145° przez 12 godz. Po oziębieniu produkt reakcji dokładnie przemyto acetonem od resztek nieprzereagowanego izotiocyanianu, następnie przemyto wodą w celu usunięcia chlorku amonu. Odsączony i wysuszony związek krystalizowano z dużej ilości etanolu. Otrzymano 1,5 g (90%) związku o t.t. 330—331°.

Analiza:

Dla wzoru $C_5H_6N_4OS$ (170,196) —

obliczono: 35,28% C, 3,553% H, 32,92% N;

otrzymano: 35,09% C, 3,638% H, 33,52% N.

Widmo IR (cm^{-1}): 3300 (NH_2), 2990, 1450 (CH_2), 1720 ($C=O$ tiolaktonu 6-członowego).

Pochodna acetylowa miała t.t. 269—270°.

Analiza:

Dla wzoru $C_7H_8N_4O_2S$ (212,232) —

obliczono: 39,61% C, 3,799% H, 26,40% N;

otrzymano: 39,77% C, 3,537% H, 25,97% N.

Widmo IR (cm^{-1}): 3200 ($NH-C=O$), 1420 ($CH_3C=O$), 2995 (CH_3) 1450 (CH_2), 1720 ($C=O$ tiolaktonu 6-członowego).

Zasada Schiffa: t.t. 308—309°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_{10}N_4OS$ (259,298) — obliczono: 21,69% N;

otrzymano: 21,23% N.

Metoda B. Postępując jak w metodzie A, wzięto do reakcji 1,1 g (0,01 mola) chlorowodoru aminoguanidyny oraz 1,45 g (0,01 mola) izotiocyanianu β -karbometoksyetylowego. Otrzymano 1,5 g (90%) związku o t.t. 330—331°. Związek zmieszany z otrzymanym w metodzie A nie wykazywał depresji temperatury topnienia.

Widmo IR było identyczne jak ze związku otrzymanego metodą A.

Reakcja chlorowodoru aminoguanidyny z izotiocyanianem γ -karboetoksypropylowym (V, VI)

1,1 g (0,01 mola) chlorowodoru aminoguanidyny oraz 1,73 g (0,01 mola) izotiocyanianu γ -karboetoksypropylowego dokładnie zmieszano i ogrzewano na łaźni olejowej w temp. 110—120° przez 12 godz. Produkt reakcji ekstrahowano acetonem. Część nierozpuszczalną w acetonie od-

sączono i ekstrahowano bezwodnym etanolem. Odsączono chlorek amonu. Z roztworu alkoholowego strąciło się 0,4 g związku (V), który topił się powyżej 360° i krystalizował z etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_8H_{18}N_5O_2S$ (283,787) —

obliczono: 33,86% C, 6,394% H, 24,68% N;

otrzymano: 33,64% C, 6,520% H, 24,74% N.

Widmo IR (cm^{-1}): 3300 (NH_2), 1720 ($C=O$), 1640 (jon tioureidowy), 2990 (CH_3), 1450 (CH_2).

Roztwór acetonowy odparowano do sucha. Pozostały olej wysuszono i krystalizowano z małej ilości etanolu. Otrzymano 1,5 g (65%) związku (VI) o t.t. 79—80°.

Analiza:

Dla wzoru $C_8H_{14}N_4O_2S$ (230,290) —

obliczono: 41,72% C, 6,128% H, 24,33% N;

otrzymano: 41,55% C, 5,667% H, 24,67% N.

5-Benzylotio pochodna, t.t. 98—99°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{20}N_4O_2S$ (320,408) — obliczono: 17,49% N;

otrzymano: 17,22% N.

Widmo IR (cm^{-1}): 3400 (NH_2), 2990 (CH_3), 1440 (CH_2), 1720 ($C=O$), 1640 (jon tioureidowy).

3-amino-4- γ -karboksypropylo-5-merkaptotriazol (VII)

Metoda A. Postępując jak dla otrzymania związku (II), wzięto do reakcji 2,3 g (0,01) związku (VI). Otrzymano 1,7 g (85%) produktu o t.t. 218—219°, który krystalizowano z etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_6H_{10}N_4O_2S$ (202,238) —

obliczono: 35,63% C, 4,985% H, 27,70% N;

otrzymano: 35,39% C, 4,831% H, 27,23% N.

Widmo IR (cm^{-1}): 3400 (NH_2), 1710 ($C=O$), 1440 (CH_2), 1640 (jon tioureidowy).

Ester p-bromofenacylowy miał t.t. 116—117°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{15}N_4O_3SBr$ (399,274) — obliczono: 11,15% N;

otrzymano: 11,33% N.

Metoda B. Postępując jak w metodzie A, wzięto do reakcji 2,49 g

(0,01 mola) związku (V). Otrzymano 1,6 g (80%) związku (VII) o t.t. 218—219°. Związek zmieszany z otrzymanym metodą A nie wykazywał depresji temperatury topnienia.

Widmo IR było identyczne jak otrzymane ze związku powstałego metodą A.

3 - a m i n o - 4 - ε - k a r b o e t o k s y p e n t y l o - 5 - m e r k a p t o -
- 1, 2, 4 - t r i a z o l (VIII)

1,1 g (0,01 mola) chlorowodoru aminoguanidyny oraz 2,15 g (0,01 mola) izotiocyanianu ε-karboetoksykapronowego w 10 cm³ N,N-dwumetyloacetamidu ogrzewano na łaźni olejowej w temp. 100° przez 12 godz. Po oziębieniu odsączono powstały w reakcji chlorek amonu. Oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik. Pozostały olej przemyto eterem od resztek nieprzereagowanego izotiocyanianu. Część nierozpuszczalną w eterze destylowano w temp. 121°/8 mm Hg. Otrzymano 2 g (80%) związku (VIII).

A n a l i z a:

Dla wzoru C₁₀H₁₈N₄O₂S (258,342) — obliczono: 46,49% C, 7,032% H;
otrzymano: 46,43% C, 7,213% H.

Pochodna 5-benzylotio miała t.t. 81—82°.

A n a l i z a:

Dla wzoru C₁₇H₂₄N₄O₂S (348,460) — obliczono: 16,08% N;
otrzymano: 16,09% N.

3 - a m i n o - 4 - ε - k a r b o k s y p e n t y l o - 5 - m e r k a p t o -
- 1, 2, 4 - t r i a z o l (IX)

2,5 g (0,01 mola) związku (VIII) w 15 cm³ 10% roztworu wodorotlenku sodowego ogrzewano przez 2 godz. w kolbce pod chłodnicą zwrotną. Po oziębieniu zobojętniono rozcieńczonym roztworem kwasu solnego. Strącił się związek o t.t. 154—155°, który krystalizowano z wody. Wydajność 2 g (80%).

A n a l i z a:

Dla wzoru C₈H₁₄N₄O₂S (230,290) —
obliczono: 41,27% C, 6,128% H, 24,33% N;
otrzymano: 41,44% C, 6,580% H, 24,47% N.

Widmo IR (cm⁻¹): 3300 (NH₂), 2950 (CH₃), 1480 (CH₂).

Ester p-bromofenacylowy miał t.t. 102—103°.

A n a l i z a:

Dla wzoru C₁₆H₁₉N₄O₃SBr (427,226) — obliczono: 13,11% N;
otrzymano: 13,25% N.

Chlorowodorek 1-amidyno-4-karbonhidrazydo-
metylo-tiosemikarbazydu (X)

2,55 g (0,01 mola) związku (I) oraz 0,32 g (0,01 mola) bezwodnej hydrazyny w 25 cm³ bezwodnego etanolu ogrzewano w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 3 godziny. Po oziębieniu produkt reakcji odsączono. Krystalizowano z dużej ilości etanolu. Otrzymano 2,1 g (85%) związku o t.t. 233—234°.

Analiza:

Dla wzoru C₄H₁₂N₇OSCl (241,715) —

obliczono: 19,87% C, 5,004% H, 40,57% N;

otrzymano: 19,75% C, 5,388% H, 40,55% N.

Widmo IR (cm⁻¹): 3400 (NH₂), 1740 (C=O), 1450 (CH₂), 1640 (jon tioureidowy).

Chlorowodorek 1-amidyno-4-[1'-karbometylo-4'-
-karboetoksymetylotiosemikarbazydo]-tio-
semikarbazydu (XI)

2,41 g (0,01 mola) związku (X) oraz 1,45 g (0,01 mola) izotiocyanianu karboetoksymetylowego dokładnie wymieszano i ogrzewano w kolbce na łaźni olejowej w temp. 90—100° przez 12 godz. Produkt reakcji krystalizowano z dużej ilości etanolu. Otrzymano 3,4 g (89%) związku o t.t. 196—197°.

Analiza:

Dla wzoru C₉H₁₉N₈O₃S₂Cl (380,895) —

obliczono: 28,36% C, 5,028% H, 29,43% N;

otrzymano: 28,94% C, 4,798% H, 29,26% N.

Widmo IR (cm⁻¹): 3450 (NH₂), 1750 (C=O), 1980 (CH₃), 1445 (CH₂), 1640 (jon tioureidowy).

3-amino-4-[3'-metylo-4'-karboksymetylo-5'-
-merkaptol-1',2',4'-triazolilo]-5-merkaptol-
-1,2,4-triazol (XII)

Postępując jak dla otrzymania związku (II) do reakcji wzięto: 3,8 g (0,01 mola) związku (XI), 20 cm³ 10% roztworu wodorotlenku sodowego i ogrzewano przez 5 godz. Otrzymano 2,5 g (82%) związku o t.t. 164—165°.

Analiza:

Dla wzoru C₇H₉N₇O₂S₂ (287,330) —

obliczono: 29,26% C, 3,157% H, 34,13% N;

otrzymano: 29,11% C, 2,827% H, 34,23% N.

Widmo IR (cm^{-1}): 3400 (NH_2), 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1450 (CH_2), 1640 (jon tio-
ureidowy).

Ester p-bromofenacylowy miał t.t. 114—115°.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_7\text{O}_3\text{S}_2\text{Br}$ (484,366) — obliczono: 20,24% N;
otrzymano: 19,96% N.

3-amino-4-[3'-metylo-4'-karboksymetylo-
-1',2',4'-triazolilo]-1,2,4-triazol (XIII)

Do 2,87 g (0,01 mola) związku (XII) dodano 8 g niklu Raneya (otrzy-
manego z 16 g stopu) w 30 cm^3 bezwodnego etanolu i mieszając zawartość
kolbki ogrzewano 4 godz. we wrzeniu. Po odsączeniu i przemyciu niklu
etanolom, z połączonych przesączów oddestylowano etanol pod zmniej-
szonym ciśnieniem. Pozostałość krystalizowano z etanolu. Otrzymano 1,9 g
(86%) związku o t.t. 215—216°.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_7\text{O}_2$ (223,198) —

obliczono: 38,54% C, 4,159% H, 44,95% N;
otrzymano: 38,21% C, 4,353% H, 44,72% N.

Widmo IR (cm^{-1}): 3340 (NH_2), 1450 (CH_2), 1710 ($\text{C}=\text{O}$).

Ester p-bromofenacylowy miał t.t. 106—107°.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_7\text{O}_3\text{Br}$ (420,234) — obliczono: 23,33% N;
otrzymano: 23,61% N.

PIŚMIENNICTWO

1. Dobosz M.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA 35, (1980).
2. Vanino L.: Preparative Chemie II, 220 (1923).
3. Johnson T. B., Rentrew H. W.: J. Am. Chem. Soc. 47, 242 (1925).
4. Garmaise D. L., Schwartz R., McKay A. F.: J. Am. Chem. Soc. 80, 3332 (1958).
5. Hoggarth E.: J. Chem. Soc. 1933 (1949).

РЕЗЮМЕ

Исследовали реакцию проходящую между хлористоводородной солью ами-
ногуанидина и карбоэтоксикалиловыми изородановыми эфирами. В реакции
с карбоэтоксиметиловым изородановым эфиром получено линейный продукт
(I) с 94% выходом, с темп. пл. 193—194°, который после циклизации в щелочной
среде давал 3-амино-4-карбоэтоксиметило-5-меркапто-1,2,4-триазол (II) с 89% вы-
ходом, темп. пл. 210—211° (этиловый эфир — темп. пл. 71—72° (III)).

В реакции хлористоводородной соли амингуанидина с β -карбоэтоксипропиловым и β -карбоэтоксиметилловым изородановыми эфирами образовывался тиолактон (IV) с 90% выходом, темп. пл. 330—331°, ацетилопроизводная темп. пл. 269—270°, шиффовое основание темп. пл. 308—309°.

В реакции γ -карбоэтоксипропиловым изородановым эфиром получено небольшое количество линейного продукта (V) и циклического продукта 3-амино-4- γ -карбоэтоксипропило-5-меркапто-1,2,4-триазол (VI) с 65% выходом, темп. пл. 79—80° (5-бензилотиопроизводная темп. пл. 98—99°). В щелочной среде соединение (V) и (VI) давало 3-амино-4- γ -карбоксипропило-5-меркапто-1,2,4-триазол с 85% выходом, темп. пл. 218—219° (π -бромфенациловый эфир темп. пл. 116—117°).

В реакции хлористоводородной соли амингуанидина с ε -карбоэтоксипентилловым изородановым эфиром получено 3-амино-4- ε -карбоэтоксипентило-5-меркапто-1,2,4-триазол с 80% выходом, темп. кип. 121/8 мм Н (5-бензилотиопроизводная темп. пл. 81—82°). Гидролизированное в щелочной среде соединение (VIII) давало 3-амино-4- ε -карбоксипентило-5-меркапто-1,2,4-триазол (IX) с 80% выходом, темп. пл. 154—155° (π -бромфенациловый эфир темп. пл. 102—103°).

Соединение (I) в реакции с гидразином дает гидразит (X) с 85% выходом, темп. пл. 233—234°, который с карбоэтоксиметилловым изородановым эфиром дает продукт (XI), с 89% выходом, темп. пл. 196—197°. В щелочной среде соединение (XI) циклизуется в (XII) с 82% выходом, темп. пл. 164—165° (π -бромфенациловый эфир темп. пл. 114—115°). Соединение (XII) десульфировали при помощи никеля Раней и образовалось соединение (XIII) с 86% выходом, темп. пл. 215—216° (p -бромфенациловый эфир, темп. пл. 106—107°).

SUMMARY

The reaction between aminoguanidine hydrochloride and carbethoxyalkyl isothiocyanates was investigated. In reaction of aminoguanidine hydrochloride with carbethoxymethyl isothiocyanate linear adduct (I) was obtained, yield 94%, m.p. 193—4°, which cyclized to 3-amino-4-carboxymethyl-5-mercapto-1,2,4-triazole (II) in alkaline media, yield 89%, m.p. 210—11° (ethyl ester m.p. 71—2°).

The reaction of aminoguanidine hydrochloride with β -carbethoxyethyl isothiocyanate and β -carbmethoxyethyl isothiocyanate gives thiolactone (IV), yield 90%, m.p. 330—1° (acetyl derivative m.p. 269—70°, Schiff base m.p. 308—9°).

Aminoguanidine hydrochloride with γ -carbethoxypropyl isothiocyanate gave small linear adduct (V) and by cyclization 3-amino-4- γ -carbethoxypropyl-5-mercapto-1,2,4-triazole (VI), yield 65%, m.p. 79—80° (S-benzyl thioeter m.p. 98—9°). The product (V) and (VI) gave 3-amino-4- γ -carboxypropyl-5-mercapto-1,2,4-triazole (VII) in alkaline media, yield 85%, m.p. 218—19°. (p -bromophenacyl ester m.p. 116—7°).

In the reaction of aminoguanidine hydrochloride with ε -carbethoxypropyl isothiocyanate 3-amino-4- ε -carboethoxypentyl-5-mercapto-1,2,4-triazole (VIII) was obtained, yield 80%, b.p. 121/8 mm Hg (S-benzyl thioeter m.p. 81—2°). The product (VIII) after alkaline hydrolysis gave 3-amino-4- ε -carboxypentyl-5-mercapto-1,2,4-triazole (IX), yield 80%, m.p. 154—5° (p -bromophenacyl ester m.p. 102—3°).

The product (I) with hydrazine gave hydrazide (X), yield 85%, m.p. 233—4°, (X) with carboethoxymethyl isothiocyanate gave (XI), yield 89%, m.p. 196—7°. The product (XI) cyclized to (XII) in alkaline media, yield 82%, m.p. 164—5° (p -bromophenacyl ester m.p. 114—5°), (XII) desulphurized with Raney nickel gave (XIII), yield 86%, m.p. 215—6° (p -bromophenacyl ester m.p. 106—7°).