

3-Methylmercapto-5-benzolsulfonamido-1.2.4-thiodiazol: 1.47 g (10 mMol) 3-Methylmercapto-5-amino-thiodiazol (I, R = CH₃) wurden in einer Lösung von 1.2 g Kaliumhydroxyd in 6 ccm Wasser suspendiert und portionsweise unter Schütteln mit 2.5 g Benzolsulfochlorid (14 mMol) versetzt. Sobald die Lösung nicht mehr alkalisch reagierte, wurde weiteres gelöstes Kaliumhydroxyd (insgesamt noch 1 g) allmählich zugegeben. Man erwärmte einige Minuten auf dem Wasserbad, trennte nach Erkalten von unverändertem Amin ab und fällte das Filtrat mit Salzsäure. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag (10–15% d.Th.) wurde aus Benzol, dann Wasser, umkristallisiert. Glänzende Blättchen, Schmp. 183.5–184.5°.

C₉H₉O₂N₃S₃ (287.4) Ber. N 14.62 Gef. N 14.43

3-Äthylmercapto-5-benzolsulfonamido-1.2.4-thiodiazol: Darstellung analog voranstehender Verbindung. Glänzende Nadeln, Schmp. 144–145°

C₁₀H₁₁O₂N₃S₃ (301.4) Ber. N 13.94 Gef. N 14.06

Äthyl-[5-amino-1.2.4-thiodiazolyl-(3)]-sulfoxyd (III)¹²: Zu einer auf –30° gekühlten Lösung von 1.6 g (10 mMol) 3-Äthylmercapto-5-amino-1.2.4-thiodiazol (I, R = C₂H₅) in 150 ccm Chloroform wurde eine ebenso kalte äther. Lösung von Phthalmonopersäure mit einem Gehalt von 10 mMol gegeben. Man ließ bei Raumtemperatur stehen, wobei bald ein Niederschlag von Phthalsäure auszufallen begann. Nach Beendigung der Reaktion (ca. 4 Tage, Prüfung mit Kaliumjodid-Stärke) wurde der Rückstand abfiltriert und 3 mal mit Chloroform ausgekocht. Die vereinigten Filtrate hinterließen beim Eindampfen zur Trockne die gewünschte Substanz, die aus Wasser umkristallisiert wurde. Ausb. 1.8 g (91% d.Th.). Farblose Prismen, Schmp. 132°, gut löslich in Äthanol, mäßig löslich in Chloroform und Äther, sehr schwer löslich in Ligroin.

C₄H₇ON₃S₂ (177.3) Ber. C 27.12 H 3.98 Gef. C 27.24 H 3.85

Äthyl-[5-amino-1.2.4-thiodiazolyl-(3)]-sulfon (IV)¹²: Wie voranstehend, jedoch mit 20 mMol Phthalmonopersäure. Nach Beendigung der Reaktion (ca. 6 Tage) dampfte man i. Vak. zur Trockne ein und versetzte den Rückstand mit 30 ccm einer gesättigten, wäßrigen Natriumcarbonatlösung. Nach gutem Durcharbeiten der Kristalle wurden diese abgesaugt und aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (80% d.Th.). Farblose Stäbchen, Schmp. 142°, mäßig löslich in Äthanol, schwer löslich in Äther und Chloroform.

C₄H₇O₂N₃S₂ (193.3) Ber. C 24.88 H 3.65 Gef. C 25.07 H 3.68

403. Richard Meier und Werner Frank: Über die Reaktion von Phenyllithium mit Stickoxydul (II. Mitteil. über Reaktionen metallorganischer Verbindungen mit Stickoxydul¹⁾)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 24. September 1956)

Durch Untersuchung der Umsetzung von metalliertem Hydrazobenzol und Triphenylhydrazin mit Stickoxydul, die zu Azobenzol bzw. Chinonanil-diphenylhydrazon führt, konnte der Chemismus der Reaktion von Phenyllithium mit Stickoxydul vollständig aufgeklärt werden.

In der I. Mitteilung hat der eine von uns die Umsetzung von Phenyllithium mit Stickoxydul beschrieben, wobei Phenol, Azobenzol, Hydrazobenzol, Biphenyl und Triphenylhydrazin isoliert wurden. Die Reaktionsfolge wurde damals so gedeutet, daß sich zunächst in das Phenyllithium N₂O zum Phenyl-

¹²) Hergestellt von M. Budnowski.

¹⁾ I. Mitteil.: R. Meier, Chem. Ber. 86, 1483 [1953].