

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-thiodiazoly]-(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-thiodiazoly]-(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.

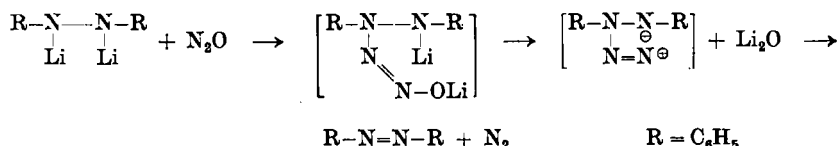
In der I. Mitteilung hat der eine von uns die Umsetzung von Phenyllithium mit Stickoxydul beschrieben, wobei Phenol, Azobenzol, Hydrazobenzol, Biphenyl und Triphenylhydrazin isoliert wurden. Die Reaktionsfolge wurde damals so gedeutet, daß sich zunächst in das Phenyllithium N₂O zum Phenyl-

¹²⁾ Hergestellt von M. Budnowski.

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

diazotat einlagert; dieses kann einmal sofort zu Phenolat und Stickstoff zerfallen, zum anderen mit überschüssigem Phenyllithium Azobenzol bilden, das teilweise Phenyllithium zum Triphenylhydrazin addiert, größtenteils aber von Phenyllithium unter Biphenyl-Bildung zu Hydrazobenzol reduziert wird. Dieses Schema wurde zwar allen isolierten Verbindungen gerecht, aber es befriedigte nicht in Hinblick auf die quantitative Zusammensetzung. Vor allem wurde viel mehr Biphenyl als Hydrazobenzol gefunden, die ja in stöchiometrischen Mengen entstehen sollten. Die Ursache dieser Unstimmigkeit war beim Hydrazobenzol und Triphenylhydrazin zu suchen, die bei der Reaktion in metallierter Form anfallen, und als metallierte Amine mit N_2O ähnlich den anderen von uns untersuchten Aminen weiterreagieren können.

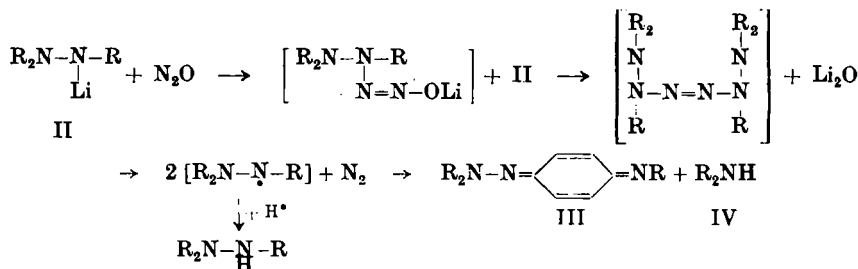
Bei der Einwirkung von N_2O färbt sich eine Hydrazobenzol-dilithium-Lösung bald tiefrot; nach einigen Stunden können beim Aufarbeiten etwa 70% Azobenzol neben unverändertem Hydrazobenzol isoliert werden. Nach den bisherigen Erfahrungen ist als sicher anzunehmen, daß sich zunächst in das in der unzersetzten Lösung vorhandene Dilithium-hydrazobenzol 1 Mol. N_2O zu einem Tetrazotat eingelagert hat, das sofort Li_2O abspaltet und in ein instabiles Tetrazen übergeht, das sogleich Stickstoff verliert und Azobenzol bildet:



Über die Struktur des Tetrazens läßt sich nichts Näheres aussagen, da es vermutlich bereits während der Reaktion zerfällt. Die Reaktionsgeschwindigkeit des metallierten Hydrazobenzols gegenüber N_2O ist geringer als die von Phenyllithium, so daß bei nicht zu langer Einwirkung von Stickoxydul immer noch Hydrazobenzol gefunden wird. Die Menge an Biphenyl entspricht nahezu quantitativ der Menge an isoliertem Azobenzol plus Hydrazobenzol. Es ist daher anzunehmen, daß das entstandene Azobenzol vollständig vom Phenyllithium reduziert, und daß das dabei entstehende Hydrazobenzol-dilithium vom Stickoxydul wieder zu Azobenzol oxydiert wird. Das isolierte Azobenzol ist also erst in einer sekundären Reaktion mit Stickoxydul entstanden.

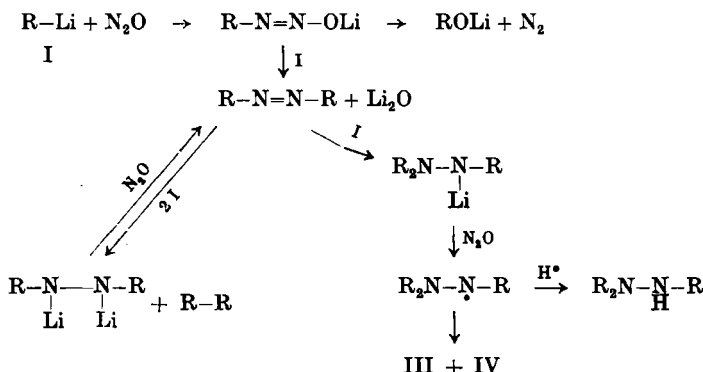
Die Reaktion von Lithium-triphenylhydrazin verläuft wesentlich verwickelter. Daß es mit Stickoxydul reagiert, zeigt sich bei Zimmertemperatur an einer rasch auftretenden Blaufärbung, die sehr schnell wieder verschwindet. Aus dem primär entstandenen Tetrazotat hat sich offenbar mit überschüssigem Triphenylhydrazin-lithium ein Hexazen gebildet, das unter Stickstoffabspaltung in zwei Hydrazylradikale zerfällt. Diese lagern sich, wie H. Wieland sowie St. Goldschmidt²⁾ früher gezeigt haben, in einer komplizierten Reaktionsfolge in Chinonanil-diphenylhydrazon und Diphenylamin um.

²⁾ H. Wieland u. A. Reverdy, Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 1112 [1915]; St. Goldschmidt, ebenda 58, 59 [1920].



Neben der Umlagerung bildet ein großer Teil der Radikale unter Wasseraufnahme Triphenylhydrazin zurück³⁾. Dieses liegt dann aber in unmetallierter Form vor und kann deshalb auch nicht mehr mit N₂O reagieren. Dies erklärt die Tatsache, daß immer beträchtliche Mengen Triphenylhydrazin aus dem Reaktionsprodukt von Phenyllithium und Stickoxydul isoliert werden, während die Hydrazobenzol-Menge meist sehr gering ist.

Das vollständige Reaktionsschema zeigt also folgendes Bild:



Beschreibung der Versuche

Hydrazobenzol-dilithium und Stickoxydul: In eine Lösung von 16.8 g Hydrazobenzol-dilithium (aus Hydrazobenzol und Phenyllithium) in 200 ccm absol. Äther wurde unter Kühlen mit Eis-Kochsalz 4 Stdn. Stickoxydul eingeleitet, wobei sich die Lösung allmählich tiefrot färbte. Unter Stickstoff wurde mit Wasser zersetzt und die Ätherschicht mehrmals mit Salzsäure durchgeschüttelt. Mit Schwefelsäure wurden 4.5 g Benzidin (25% d.Th.) als Sulfat gefällt. Beim Abdampfen des Äthers blieben 10.5 g (70% d.Th.) Azobenzol vom Schmp. und Misch-Schmp. 68° zurück.

Triphenylhydrazin-lithium und Stickoxydul: Zu 3.8 g Phenyllithium in 100 ccm absol. Äther gab man tropfenweise 10 g Triphenylhydrazin in 200 ccm absol. Äther und leitete bei Raumtemperatur 2 Tage N₂O darauf. Mit den ersten Spuren N₂O färbte sich die Lösung indigoblau, nach einiger Zeit grün und dann braun. Nach dem üblichen Zersetzen mit Wasser wurde der Rückstand aus Benzol an Aluminiumoxyd chromatographiert. Dabei wurden erhalten: 0.6 g Azobenzol (6% d.Th.), 3.5 g Triphenylhydrazin (35% d.Th.), 0.2 g Diphenylamin, Schmp. und Misch-Schmp. 56°, und 4 g p-Chinonanil-diphenylhydrazon (40% d.Th.), Schmp. des Hydrochlorids 142° (Benzol/HCl)²⁾.

³⁾ P. F. Holt u. B. P. Hughes, J. chem. Soc. [London] 1955, 1320.

Phenyllithium und Stickoxydul: Die Umsetzung sowie die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte wie bereits beschrieben¹⁾. Die oberste Zone des Chromatogramms, die aus 3 g eines braunen Harzes bestand, wurde zunächst mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert und im Ätherrückstand durch Farbreaktion mit konz. Salpetersäure Diphenylamin nachgewiesen. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde in Äther aufgenommen, die Lösung zweimal mit je 100 ccm 0.1 n HCl durchgeschüttelt, die Säureschicht abgetrennt und mit Natriumchlorid versetzt. Allmählich schieden sich Drusen des violetten Chinonanil-diphenylhydrazon-hydrochlorids ab. Schmp. aus Äther/Alkohol 142°.

404. Albert Mondon: Die Synthese des 22.23-Dihydro-isosqualens

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Kiel]

(Eingegangen am 28. September 1956)

Aus Dihydro-bishomogermaniol und Farnesylaceton wird ein partiell hydriertes Derivat des Isosqualens gewonnen, das zum Studium der künstlichen Cyclisierung in der Isosqualenreihe geeignet ist.

Nach Untersuchungen von I. Heilbron und Mitarbb.¹⁾ wird Squalen (I) beim Kochen mit Ameisensäure in Tetracyclo-squalen (II)²⁾ umgewandelt. Bei kürzerer Reaktionsdauer können di- und tricyclische Zwischenstufen nachgewiesen werden, doch gelingt es nicht, bei längerer Einwirkung der Säure ein pentacyclisches Squalen zu erhalten.

Vor kurzem haben D. H. R. Barton und K. H. Overton³⁾ das Ringsystem des Tetracyclo-squalens (II) auch in einem Naturstoff, dem α -Onocerin (III, R = H), nachgewiesen. Dieses Triterpen wird aus den Wurzeln des Hauhechels, *Ononis spinosa*, isoliert und ist ohne Zweifel durch eine biologische Cyclisierung aus Squalen hervorgegangen. Im Gegensatz zum Tetracyclo-squalen (II) kann das α -Onocerin-diacetat (III, R = Ac) leicht zu einem pentacyclischen Triterpen (IV) weiter cyclisiert werden.

Es ist verständlich, daß aus Squalen (I) bei der künstlichen Cyclisierung ein symmetrisches Cyclisierungsprodukt (II) resultiert, da die Reaktionszentren an den Enden der Kohlenstoffkette gleichwertig sind.

Überträgt man die Ringschlußreaktion auf das Isosqualen (V), über dessen Synthese kürzlich berichtet wurde⁴⁾, so wäre bei einer gleichzeitig an beiden Enden der Kohlenstoffkette einsetzenden Cyclisierung – entsprechend der Formulierung Va – der tetracyclische Kohlenwasserstoff VI zu erwarten. Es ist aber auch denkbar, daß das Isosqualen durch seinen unsymmetrischen Bau zu einer Ringbildung befähigt ist, bei der die Cyclisierung bevorzugt an einem Ende der Kohlenstoffkette einsetzt und in gleicher Richtung – entsprechend der Formulierung Vb – zu einem Tetracyclus VII mit vier kondensierten Ringen fortschreitet.

¹⁾ I. Heilbron, E. D. Kamm u. W. M. Owens, J. chem. Soc. [London] **129**, 1630 [1926]; I. Heilbron, W. M. Owens u. I. A. Simpson, ebenda **1929**, 873.

²⁾ Zur Struktur vergl. L. Ruzicka, Experientia [Basel] **9**, 357 [1953], Anm. 1, S. 363.

³⁾ J. chem. Soc. [London] **1955**, 2639. ⁴⁾ A. Mondon, Chem. Ber. **88**, 724 [1955].