

len, Punkt 9 die von *Hexaphenylen* dar. Die experimentellen Unterlagen findet man in der nachfolgenden Tabelle ³⁴⁾:

Meßpunkte (Abbild. 18)		Oktaphenylen				Hexaphenylen
		5	6	7	8	9
Perylen	g_1 in mg	67.96	79.65	91.35	81.03	4.810
Oktaphenylen	g_2 in mg	4.32	5.53	8.10	8.26	
Hexaphenylen	g_2 in mg					0.300
n_2/n_1		0.0264	0.0288	0.0368	0.0423	0.0345
$T_1 - T_M$ ($T_1 = 272.0^\circ$) °C		1.6	1.6	2.1	2.33	1.93
$M = \frac{K \cdot 1000 \cdot g_2}{(T_1 - T_M) \cdot g_1}$		572	625	608	630	465
M Ber.				608.7		456.6
M Gef.				609		465

JOACHIM GOERDELER und GERHARD SPERLING
 SYNTHESE UND REAKTIONEN DER
 3-ALKYLMERCAPTO-5-CHLOR-1.2.4-THIODIAZOLE¹⁾

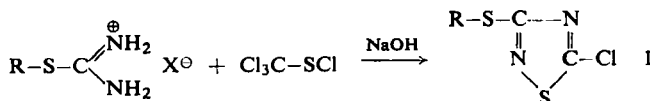
Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 7. Januar 1957)

Herrn Prof. Dr. B. Helferich zu seinem 70. Geburtstag in Dankbarkeit gewidmet

Aus Alkylisothioharnstoffen und Perchlormethylmercaptan wurden mehrere 3-Alkylmercapto-5-chlor-1.2.4-thiodiazole hergestellt und auf die Reaktionsfähigkeit ihres Halogenatoms hin untersucht. Ein Austausch gelang mit Aminen, Hydrazin, Verbindungen des zweiwertigen Schwefels, Wasser (in Gegenwart von Säure), Methylat und aktiven Methylenverbindungen. Einige dieser Umsetzungen stellen den Zusammenhang mit Arbeiten auf dem Gebiet der Per-sulfocycansäure her.

In der vorangehenden Mitteilung dieser Reihe wurde gezeigt, daß mit Hilfe von Perchlormethylmercaptan aus Amidinen 5-Chlor-thiodiazole hergestellt werden können. Da dieses Verfahren weitere Anwendbarkeit versprach, untersuchten wir die gleichartige Umsetzung mit anderen, amidinähnlichen Verbindungen, insbesondere mit den durch ihre gute Zugänglichkeit einladenden Isothioharnstoffen. Auch diese reagieren in der Tat in der erwarteten Weise:



³⁴⁾ Weitere Einzelheiten s. l. c.⁶⁾.

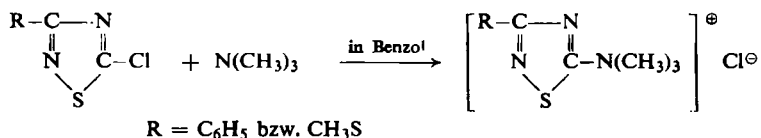
¹⁾ IX. Mittell. über 1.2.4-Thiodiazole. VIII. Mittell.: J. GOERDELER, H. GROSCOPP und U. SOMMERLAD, Chem. Ber. 90, 182 [1957].

Zur Durchführung wurde das betreffende Isothiuroniumsalz in Wasser mit der berechneten Menge Perchlormethylmercaptan und allmählich zufließender Natronlauge in Gegenwart eines Emulgators umgesetzt (optimale Temperatur zwischen 0 und 5°). Die Ausbeuten lagen bei den untersuchten 7 Beispielen zwischen 35 und 65%.

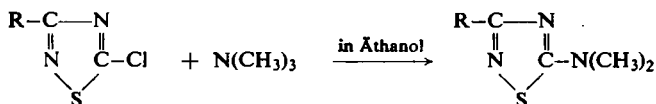
Die Verbindungen (I) sind farblose, haltbare Flüssigkeiten bzw. kristalline Substanzen von eigenartigem, von Fall zu Fall verschiedenem Geruch. Sie lösen sich gut in den meisten organischen Medien, weniger in Petroläther und praktisch gar nicht in Wasser. Permanganat in Eisessig wird von ihnen rasch entfärbt, nicht dagegen Brom.

Die schon früher „in Stichproben“ festgestellte große Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms der 5-Chlor-thiodiazole¹⁾ gab Anlaß, sie bei den vorliegenden Verbindungen genauer zu studieren. Diese Versuche sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Umsetzungen mit tertiärem Amin (Nr. 5) erfordern eine gesonderte Besprechung. Mit (überschüssigem) Trimethylamin und Chlorthiodiazol erhält man in Benzol glatt das quartäre wasserlösliche Ammoniumsalz:



Wird die Umsetzung in Äthanol vorgenommen, so reagieren zwar auch hier die Komponenten schon bei Raumtemperatur, gibt man nach einigem Stehenlassen zu dem homogenen Reaktionsgemisch Wasser hinzu, so fällt jedoch fast quantitativ eine farblose Verbindung aus, das entsprechende Dimethylamino-thiodiazol²⁾:

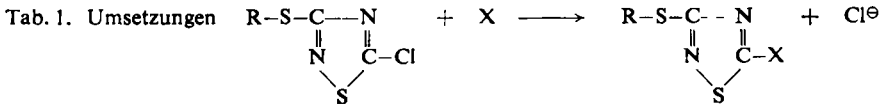


Es ist also ein Methylrest von dem vermutlich auch hier zunächst gebildeten quartären Ammoniumsalz schnell und vollständig abgelöst worden (als Acceptor kommt vornehmlich noch vorhandenes Trimethylamin in Frage). Das Ausfallen des quartären Salzes in Benzol verhindert wohl diese Folgereaktion. Bemerkenswerterweise wurde auch beim Lagern des festen Thiodiazolyl-trimethyl-ammoniumchlorids im Exsiccator ein allmählicher Zerfall in die entsprechende Dimethylamino-Verbindung beobachtet. Schließlich wirkt auch Kaliumcyanid in Acetonitril auf das Quartärsalz im gleichen Sinne ein.

Alles dieses deutet auf ein recht erhebliches Alkylierungsvermögen der quartären Ammoniumsalze dieses Typs³⁾. Es läßt sich erklären mit der Tendenz des sehr elektronenaffinen Ringsystems, die Aminogruppe wieder mesomeriefähig zu gestalten, was nur durch Alkylabspaltung möglich ist.

²⁾ 5-Dimethylamino-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol: J. GOERDELER, A. HUPPERTZ und K. WEMBER, Chem. Ber. 87, 68 [1954].

³⁾ Neuerdings wurden von W. KLÖTZER an quartären Ammoniumverbindungen der Pyrimidinreihe ähnliche Beobachtungen gemacht (Mh. Chem. 87, 131 [1956]).



Nr.	Reaktionspartner X	Reaktionsverlauf ⁴⁾	Untersuchte Beispiele	Bemerkungen
1	Ammoniak (in Äthanol)	ziemlich träge, Ausb. mäßig	R = CH ₃ , C ₂ H ₅	Die Amine werden besser nach der Rhodanmethode ⁵⁾ hergestellt
2	Methylamin (in Methanol)	schnell und quantitativ	R = CH ₃ , C ₂ H ₅ , n-C ₃ H ₇ , n-C ₄ H ₉ , tert.-C ₄ H ₉ , iso-C ₅ H ₁₁ , C ₆ H ₅ ·CH ₂	Gut geeignet zur Charakterisierung und quantitativen Bestimm. der Chlorthiodiazole
3	Benzylamin (in Methanol)	schnell und quantitativ	R = CH ₃ , C ₂ H ₅ , tert.-C ₄ H ₉	—
4	Anilin	träge, Ausb. 60 %	R = tert.-C ₄ H ₉	—
5	Trimethylamin (in Benzol)	schnell und quantitativ	R = CH ₃ und 3-Phenyl-5-chlorthiodiazol	Über Anomalien in Methanol siehe Text
6	Hydrazin (in Wasser-Äthanol)	schnell und fast quantitativ	R = C ₂ H ₅	—
7	Ammoniumsulfid (in Methanol)	schnell, Ausb. ziemlich gut	R = CH ₃	Weitere Umsetzungen siehe Text
8	Methylmercaptan (in Methanol-Ammoniak)	schnell	R = CH ₃	—
9	3-Methylmercapto-5-mercapto-1.2.4-thiodiazol (in Methanol-Ammoniak)	schnell u. annäh. quantitativ	R = CH ₃	—
10	Wasser (in Schwefelsäure)	ziemlich träge, Ausb. 65 %	R = CH ₃	—
11	Methanol. Kalilauge	schnell und quantitativ	R = CH ₃	Das gleiche Reaktionsprodukt bildet sich auch bei mehrwöch. Stehenlassen d. Chlorthiodiazols in Methanol
12	Acetessigester, Malonester, Cyanessigester (als Natriumverbb., in Benzol)	heterogene Reaktion, einige Stdn. auf d. Wasserbad, gute Ausb.	R = CH ₃	Weitere Umsetzungen siehe Text
13	Acetylaceton (in Methanol + Kaliumcarbonat)	recht träge, Ausb. 35 %	R = CH ₃	—

3-Methylmercapto-5-mercapto-thiodiazol (II) bildet mit Methyljodid 3.5-Bis-methylmercapto-thiodiazol (III), eine Substanz, die früher A. HANTZSCH und M. WOLVEKAMP⁶⁾ aus der Persulfocyanensäure (IV) erhalten hatten⁷⁾. Auch die Umsetzung des

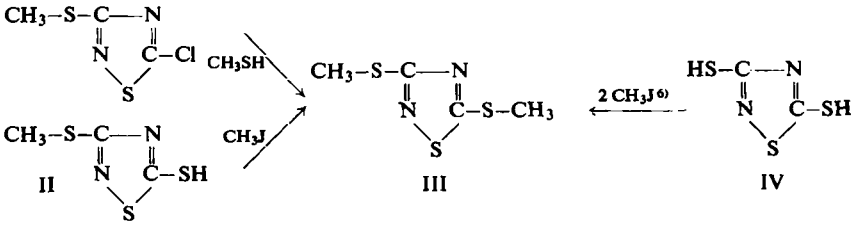
⁴⁾ Die Geschwindigkeitsangaben sind nur als grober Anhalt aufzufassen; an einigen ausgewählten Beispielen sind Messungen im Gange.

⁵⁾ J. GOERDELER und P. LINDEN, Chem. Ber. **89**, 2742 [1956].

⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. **331**, 265 [1904].

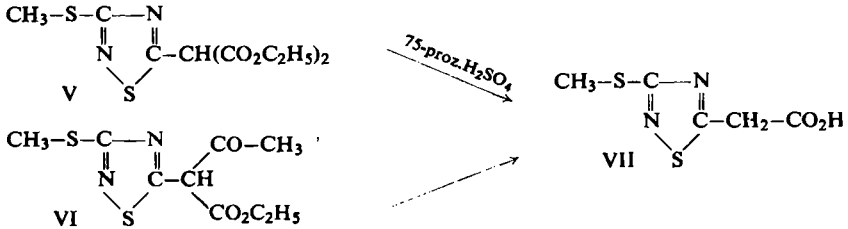
⁷⁾ Persulfocyanensäure bildet sich bei der alkalischen Behandlung des „Xanthanwasserstoffes“, der seinerseits in undurchsichtiger Weise aus Rhodanwasserstoff entsteht.

entsprechenden Chlorthiodiazols (I, R = CH₃) mit Methylmercaptan führt zu dem gleichen Ergebnis:



Ganz entsprechend erhält man aus 3-Benzylmercapto-5-mercapto-thiodiazol mit Benzylchlorid 3.5-Bis-benzylmercapto-thiodiazol, das identisch ist mit dem doppelten Benzylierungsprodukt der Persulfocycansäure⁸⁾. Diese Reaktionen vermitteln also einen Anschluß an die recht umfangreichen und weit zurückreichenden Arbeiten über die letztgenannte Verbindung⁹⁾; sie stützen durch eindeutige Synthese die aus Abbaureaktionen gewonnene Auffassung von der Struktur der Persulfocycansäure.

Die Thiodiazoly-Verbindungen des Malon- und Acetessigesters (V und VI) sind gegen verdünnte Säuren oder Ammoniak (das zur Salzbildung führt) weitgehend resistent. Erst mit etwa 75-proz. Schwefelsäure findet Hydrolyse und gleichzeitig Kohlendioxidabspaltung statt. Die dabei entstehende Thiodiazolylessigsäure (VII) läßt sich normal mit Alkohol-Säure oder Diazoalkan verestern.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁰⁾

3-Alkylmercapto-5-chlor-1.2.4-thiodiazole

Die niederen Glieder wurden nach einheitlicher Methode (a) hergestellt, die Benzylmercapto-Verbindung etwas abgeändert (b).

a) *Allgemeine Darstellungsmethode:* In einen Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer wurden eine Lösung von 0.5 Mol des betreffenden *Alkylisothiuroniumsalzes*¹¹⁾ in 300 ccm Wasser, sowie 93 g *Perchlormethylmercaptan* (0.5 Mol) und ca. 0.5 g eines wirksamen Emulgators (z. B. „Fewa“) gegeben. Unter starkem mechanischem Rühren¹²⁾ und Kühlen mit Eis-Kochsalz ließ man, sobald die Temperatur 0° betrug, eine Lösung von 80 g Natriumhydroxyd in 320 ccm Wasser hinzutropfen (dabei soll die Temperatur im Bereich von

⁸⁾ A. ROSENHEIM, R. LEVY und H. GRÜNBAUM, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 2923 [1909].

⁹⁾ Literaturübersicht s. L. BAMBAS, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. VII, S. 35ff., J. Wiley & Sons, New York 1952.

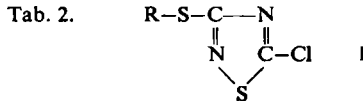
¹⁰⁾ Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heizmikroskop bestimmt, sie sind korrigiert.

¹¹⁾ Es wurden die Hydrobromide, im Fall der Methylverbindung das Sulfat eingesetzt.

¹²⁾ Eine sehr gute Durchmischung der inhomogenen Reaktionsflüssigkeit ist wichtig im Hinblick auf die Ausbeute.

0–5° bleiben und die Reaktion der Lösung nicht stark alkalisch werden¹³⁾). Nach Beendigung (ca. 3–5 Stdn.) wurden zur Zerstörung nicht umgesetzten Perchlormethylmercaptans 20 bis 30 ccm einer 25-proz. Ammoniaklösung zugesetzt. Dann rührte man kurz, neutralisierte und destillierte das zähflüssige orangegelbe Rohprodukt mit Wasserdampf, wobei etwas Calciumcarbonat im Destillierkolben die neutrale Reaktion aufrecht erhielt (unangenehmes Schäumen kann mit einem Antischaummittel verhindert werden). Die schwerere Schicht des Destillats wurde abgetrennt und mit Natriumsulfat (evtl. nach Verdünnen mit Äther) getrocknet. — Die Reinheit dieser meist gelblichen Präparate genügt für die meisten Umsetzungen; sie kann durch Vakuumdestillation, im Fall der Methylmercaptoverbindung auch durch Umkristallisieren aus Äthanol oder Petroläther, verbessert werden.

b) *3-Benzylmercapto-5-chlor-1.2.4-thiodiazol* (I, R = C₆H₅·CH₂): 51 g *Benzylisothioharnstoff-hydrochlorid* (0.25 Mol) wurden in 250 ccm Wasser mit 46 g *Perchlormethylmercaptan* (0.25 Mol), 0.2 g Emulgator und 40 g Natriumhydroxyd in 160 ccm Wasser, wie oben beschrieben, umgesetzt. Zur Verbesserung der Durchmischung gab man nach einiger Zeit 20–30 ccm Äther hinzu. Nach beendetem Alkalizusatz (ca. 3 Stdn.) rührte man eine halbe Stde. weiter, säuerte mit Salzsäure an und rührte nochmals kurz. Hierbei gingen Verunreinigungen in Lösung. Das braunrote Öl wurde im Scheidetrichter getrennt und mit 50–100 ccm einer 10-proz. Ammoniaklösung gut durchgeschüttelt (falls stärkerer Geruch nach Perchlormethylmercaptan wahrzunehmen ist, muß die Zugabe von Ammoniak wegen der Wärmetönung vorsichtig erfolgen). Nach Abtrennen wurde das Öl mit der 3–4fachen Menge Äther aufgenommen, von Ungelöstem abfiltriert und mit Natriumsulfat getrocknet. In diese Lösung leitete man 1–2 Min. lang Chlorwasserstoffgas ein, wobei braunrote Flocken ausfielen. Die filtrierte Lösung wurde auf dem Wasserbad von Äther und HCl-Gas befreit. Das nun gelbe



R	Ausb. %	Sdp.	Dichte (18°)	n_D^{21}	Analyse
CH ₃	50–55	98°/17 Torr Schmp. 29–30°	—	—	C ₃ H ₃ N ₂ ClS ₂ (166.6) Ber. C 21.62 H 1.81 N 16.81 Gef. C 21.97 H 1.81 N 16.88
C ₂ H ₅	65–70	115° /13 Torr	1.3861	1.58285	C ₄ H ₅ N ₂ ClS ₂ (180.7) Ber. C 26.59 H 2.79 N 15.51 Gef. C 26.75 H 2.80 N 15.64
n-C ₃ H ₇	45–50	131° /18 Torr	1.3177	1.56865	C ₅ H ₇ N ₂ ClS ₂ (194.7) Ber. C 30.85 H 3.63 N 14.39 Gef. C 31.15 H 3.72 N 14.34
n-C ₄ H ₉	37	140° /14 Torr	1.2650	1.55805	C ₆ H ₉ N ₂ ClS ₂ (208.7) Ber. C 34.52 H 4.35 N 13.42 Gef. C 34.71 H 4.40 N 13.28
tert.-C ₄ H ₉	58	118° /14 Torr	1.2560	1.55635	C ₆ H ₉ N ₂ ClS ₂ (208.7) Ber. C 34.52 H 4.35 N 13.42 Gef. C 34.95 H 4.39 N 13.41
iso-C ₅ H ₁₁	36	148° /14 Torr	1.2233	1.54785	C ₇ H ₁₁ N ₂ ClS ₂ (222.8) Ber. C 37.58 H 5.41 N 12.52 Gef. C 37.93 H 5.21 N 12.56
C ₆ H ₅ ·CH ₂	45–50	120° /0.2 Torr Schmp. 49–50°	—	—	C ₉ H ₇ N ₂ ClS ₂ (242.7) Ber. C 44.53 H 2.91 N 11.54 Gef. C 44.32 H 2.87 N 11.63

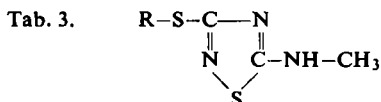
¹³⁾ Kontrolle mit p_B -Papier. Zu hohe Alkalität verrät sich auch durch Farbumschlag des Gemisches von Gelb nach Orange.

bis orangefarbene Öl (ca. 50 g) ließ man aus einem Tropftrichter langsam in siedendes Glycerin tropfen, das sich in einer Vakuum-Destillationsapparatur (Zweihalskolben mit absteigendem Kühler) befand. Das Gemisch ging bei 143°/2 Torr über, die gewünschte Verbindung ließ sich mit Äther, nach Verdünnen mit Wasser, abtrennen. Weitere Reinigung war durch Destillation i. Hochvak. und durch Umkristallisieren aus Ligroin (oder Methanol und wenig Wasser) möglich. — Farb- und geruchlose Blättchen.

3-Alkylmercapto-5-methylamino-1.2.4-thiodiazole

Die entsprechenden 5-Halogen-thiodiazole (I) wurden mit einer konz. Lösung von Methylamin (4–5 Moll.) in Methanol versetzt. Hierbei ging die Substanz in Lösung, und es schied sich bald Methylamin-hydrochlorid ab. Man verdampfte den Hauptteil des Lösungsmittels, fällte die gewünschte Substanz mit Wasser und kristallisierte sie aus Methanol um, evtl. unter Zugabe von etwas Wasser.

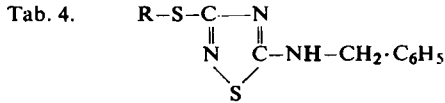
Das Benzylmercapto-chlorthiodiazol (I, R = C₆H₅·CH₂) erforderte etwas mehr Zeit bzw. einiges Erwärmen beim Umsetzen mit Methylamin. Die Verbindungen sind leicht löslich in Aceton und Äthanol, weniger in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Wasser, Äther und Petroläther. Die Pikrate wurden aus Methanol gewonnen, evtl. unter Zusatz von Wasser.



R	Aussehen	Schmp.	Analyse
CH ₃	Prismen	144.5–145° Umwandl. bei 120°	C ₄ H ₇ N ₃ S ₂ (161.2) Ber. N 26.06 Gef. N 26.21
Pikrat	gelbe Prismen	164.5°	C ₄ H ₇ N ₃ S ₂ ·C ₆ H ₃ O ₇ N ₃ (390.3) Ber. N 21.54 Gef. N 21.82
C ₂ H ₅	Stäbchen	101–102° Umwandl. bei 92–93°	C ₅ H ₉ N ₃ S ₂ (175.3) Ber. N 23.97 Gef. N 24.07
Pikrat	gelbe Stäbchen	145°	C ₅ H ₉ N ₃ S ₂ ·C ₆ H ₃ O ₇ N ₃ (404.4) Ber. S 15.86 Gef. S 15.64
n-C ₃ H ₇	kompakte Kristalle	75–76°	C ₆ H ₁₁ N ₃ S ₂ (189.3) Ber. N 22.20 Gef. N 22.29
Pikrat	feine gelbe Stäbchen	128°	C ₆ H ₁₁ N ₃ S ₂ ·C ₆ H ₃ O ₇ N ₃ (418.4) Ber. N 20.09 Gef. N 20.12
n-C ₄ H ₉	kompakte Kristalle	89–90°	C ₇ H ₁₃ N ₃ S ₂ (203.3) Ber. N 20.67 Gef. N 20.98
Pikrat	gelbe Stäbchen	123°	C ₇ H ₁₃ N ₃ S ₂ ·C ₆ H ₃ O ₇ N ₃ (432.4) Ber. N 19.44 Gef. N 19.46
tert.-C ₄ H ₉	Nadeln	119–120°	C ₇ H ₁₃ N ₃ S ₂ (203.3) Ber. S 31.54 Gef. S 31.67
Pikrat	gelbe Stäbchen	138°	C ₇ H ₁₃ N ₃ S ₂ ·C ₆ H ₃ O ₇ N ₃ (432.4) Ber. N 19.44 Gef. N 19.60
iso-C ₅ H ₁₁	kompakte Kristalle	82–83°	C ₈ H ₁₅ N ₃ S ₂ (217.3) Ber. N 19.34 Gef. N 19.62
Pikrat	gelbe Stäbchen	126.5°	C ₈ H ₁₅ N ₃ S ₂ ·C ₆ H ₃ O ₇ N ₃ (446.4) Ber. N 18.83 Gef. N 18.96
C ₆ H ₅ ·CH ₂	lanzettförmige Nadeln	139–140° Umwandl. bei 125°	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ S ₂ (237.3) Ber. N 17.71 Gef. N 17.72
Pikrat	kurze, beiderseits zugespitzte Stäbchen	141.5°	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ S ₂ ·C ₆ H ₃ O ₇ N ₃ (466.4) Ber. S 13.75 Gef. S 13.52

3-Alkylmercapto-5-benzylamino-1.2.4-thiodiazol

Darstellung analog den voranstehenden Verbindungen mit 3 Moll. *Benzylamin*. Die gewünschten Verbindungen wurden ohne Einengen mit schwacher, wäßriger Salzsäure (um Benzylamin in Lösung zu halten) ausgefällt und aus Methanol umkristallisiert.

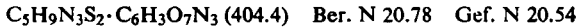


R	Aussehen	Schmp.	Analyse
CH ₃	Stäbchen	114.5–115°	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ S ₂ (237.3) Ber. N 17.71 Gef. N 17.83
C ₂ H ₅	Stäbchen	101–101.5°	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ S ₂ (251.4) Ber. N 16.72 Gef. N 16.77
tert.-C ₄ H ₉	viereckige Blättchen	149.5–150°	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ S ₂ (279.4) Ber. S 22.95 Gef. S 23.11

3-tert.-Butylmercapto-5-anilino-1.2.4-thiodiazol: I, R = *tert.-C₄H₉*, wurde mit der 5-fachen Menge *Anilin* 12 Std. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Stehenlassen über Nacht trennte man den Niederschlag ab, wusch ihn mit Äther, dann mit schwach salzsaurem Wasser und kristallisierte ihn aus Methanol um. Ausb. 60–65% d. Th. Farblose Nadeln, Schmp. 146–147.5°. Die Verbindung ist gut löslich in Aceton und Benzol, weniger in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, praktisch unlöslich in Wasser und Petroläther.



3-Methylmercapto-5-dimethylamino-1.2.4-thiodiazol: Analog der Methylamino-Verbindung mit *Dimethylamin*. Farbloses Öl, dessen Pikrat gelbe kurze Nadelchen vom Schmp. 70.5 bis 71.0° bildet.

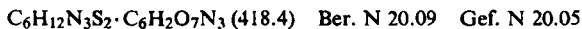


Das gleiche Pikrat wird von dem Umsetzungsprodukt von I, R = CH₃, mit überschüssigem Trimethylamin in Äthanol (Isolierung der Base durch Einengen und Fällen mit Wasser) gegeben.

[3-Methylmercapto-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-trimethylammonium-chlorid: Zu einer Lösung von *Trimethylamin* (3–4 Moll.) in wasserfreiem Benzol wurde I, R = CH₃, tropfenweise zugegeben. Nach wenigen Sekunden begann die Lösung trübe zu werden, und es schied sich ein Niederschlag ab. Nach 2 bis 3 stdg. Aufbewahren wurde kurz auf 50° erwärmt, dann schnell scharf abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. praktisch quantitativ. Winzige, etwas hygroskopische Nadeln, Schmp. 105° (Zers.). Gut löslich in Wasser, Äthanol und Eisessig.



Pikrat: Aus Wasser-Methanol, gelbe derbe Stäbchen, Schmp. 128.5–130.0°.



[3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-trimethylammonium-chlorid: Analog voranstehender Verbindung aus *3-Phenyl-5-chlor-thiodiazol*. Farblose, sehr feine Kristalle, die völlig unscharf schmelzen.



3-Äthylmercapto-5-hydrazino-1.2.4-thiodiazol: Zu einer Lösung von I, R = C₂H₅, in wenig Äthanol wurde 80-proz. wäßrige *Hydrazinhydrat*-Lösung (etwa 3 Moll.) gegeben, wobei Erwärmung auftrat. Man verdampfte das Lösungsmittel weitgehend, setzte Wasser zu, trennte

den Niederschlag ab und kristallisierte ihn aus Wasser-Methanol unter Zusatz von Aktivkohle um. Ausb. fast quantitativ. Farblose Blättchen, Schmp. 112–114° (Zers.). Gut löslich in Äthanol, Aceton und Benzol, wenig in Wasser und Tetrachlorkohlenstoff.

$C_4H_8N_4S_2$ (176.3) Ber. N 31.79 Gef. N 32.01

Benzalhydraxon: Aus voranstehender Verbindung in Eisessig und Natriumacetat mit *Benzaldehyd*. Verfilzte feine Nadeln, Schmp. 208° (aus Äthanol).

$C_{11}H_{12}N_4S_2$ (264.4) Ber. S 24.20 Gef. S 24.38

3-Methylmercapto-5-mercapto-1.2.4-thiodiazol (II): In eine Mischung von 48 g Ammoniumcarbonat und 200 ccm Methanol wurde *Schwefelwasserstoff* bis zur Sättigung eingeleitet. Dann ließ man 74 g *I*, $R = CH_3$, zutropfen, ohne die Zufuhr von Schwefelwasserstoff zu unterbrechen. Nach Beendigung der Gasentwicklung im Reaktionsgefäß gab man die dreibis vierfache Menge Wasser und etwas Ammoniak hinzu, erwärmte eine halbe Stde. auf 60°, filtrierte, behandelte die Lösung mit Aktivkohle und säuerte nach erneutem Filtrieren an. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag (55 g) wurde durch erneutes Lösen in Alkali und Fällen mit Säure weiter gereinigt. Farb- und geruchlose Nadeln, Schmp. 150–151° (Zers.); gut löslich in Äthanol und Aceton, weniger in Benzol und Äther, fast unlöslich in Wasser und Petroläther.

$C_3H_4N_2S_3$ (164.3) Ber. N 17.05 Gef. N 17.06

3-Benzylmercapto-5-mercapto-1.2.4-thiodiazol: Durch mehrstündiges Erhitzen von *I*, $R = C_6H_5 \cdot CH_2$, mit *Thioharnstoff* in Äthanol und Zerlegung des Isothiuroniumsalzes mit 10-proz. wäbriger Ammoniaklösung (10 Min. erhitzen). Farblose Nadeln, Schmp. ca. 136° (Zers.).

$C_9H_8N_2S_3$ (240.4) Ber. N 11.66 Gef. N 11.54

Bis-[3-methylmercapto-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-disulfid: Aus fein zerteiltem *II* durch Oxidation mit ca. 2 *n* HNO_3 (15 Min., 50–60°). Farblose Nadeln, Schmp. 112.5–113° (aus Methanol). Gut löslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, mäßig in Aceton und Äther.

$C_6H_6N_4S_6$ (326.5) Ber. C 22.07 H 1.85 Gef. C 22.33 H 1.89

3.5-Bis-methylmercapto-1.2.4-thiodiazol (III): a) Aus *II* mit der berechneten Menge Ammoniak und *Methyljodid* in Äthanol (5 Stdn. Raumtemperatur). Nach Ausfällen mit Wasser wurde ein Öl erhalten, das bald kristallisierte und aus Methanol-Wasser gereinigt wurde. Farblose Kristalle, Schmp. 40–41°.

b) In eine Lösung von *I*, $R = CH_3$, und Ammoniak in Methanol wurde überschüssiges *Methylmercaptan* geleitet. Nach 5 Stdn. Aufarbeitung wie oben. Die Präparate nach a) und b) zeigten mit einem Präparat, das durch Methylierung von Persulfocycansäure⁶⁾ entstanden war, keine Schmp.-Depression.

3.5-Bis-benzylmercapto-1.2.4-thiodiazol: Aus *3-Benzylmercapto-5-mercapto-1.2.4-thiodiazol* durch Umsetzung mit *Benzylchlorid* und Ammoniak in Methanol (2 Tage Raumtemperatur). Beim Ausfällen mit Wasser bildete sich ein gelbes Öl, das mit Äther durchgearbeitet wurde. Der unlösliche Teil wurde aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Blättchen, Schmp. 51°, mit einem aus Persulfocycansäure und Benzylchlorid gewonnenen Präparat⁸⁾ keine Schmp.-Depression.

Bis-[3-methylmercapto-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-sulfid: Aus *II* mit *I*, $R = CH_3$, (1 Mol.) in Methanol-Ammoniak bei Raumtemperatur (einige Stdn.). Der entstandene Niederschlag wurde mit wenig Äther und verd. Ammoniak gewaschen, aus Essigester-Dioxan (5:2) umkristallisiert. Ausb. praktisch quantitativ. Feine verfilzte Nadeln, Schmp. 169.5–170°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schlecht löslich, gut in heißem Benzol und Eisessig.

$C_6H_6N_4S_5$ (294.4) Ber. N 19.03 Gef. N 19.08

Die Verbindung bildet sich mehr oder weniger als Nebenprodukt bei der Herstellung von II und auch bei der Umsetzung von I mit den aktiven Methylenverbindungen.

3-Methylmercapto-5-hydroxy-1.2.4-thiodiazol: 2 g I, $R = CH_3$, wurden mit 8 ccm konz. Schwefelsäure 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, dann auf ca. 30 g Eis gegossen. Den entstandenen Niederschlag löste man in verd. Ammoniak, filtrierte und fällte erneut mit Säure. Ausb. 65%, sechseckige Tafeln (aus Methanol-Wasser), Schmp. 139–140°. Gut löslich in Äthanol und Aceton, mäßig in Benzol und Wasser.

$C_3H_4ON_2S_2$ (148.2) Ber. N 18.94 Gef. N 18.93

3-Methylmercapto-5-methoxy-1.2.4-thiodiazol: Zu einer Lösung von 1.1 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Methanol ließ man 1.7 g I, $R = CH_3$, zutropfen (starke Erwärmung). Nach kurzem Stehenlassen fällte man mit Wasser und kristallisierte den Niederschlag unter starkem Abkühlen aus Ligroin um. Ausb. praktisch quantitativ. Verwachsene Kristalle, Schmp. 46–47°. In den meisten Lösungsmitteln außer Wasser gut löslich.

$C_4H_6ON_2S_2$ (162.2) Ber. N 17.27 Gef. N 17.20

α -*3-Methylmercapto-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-acetessigsäure-äthylester (VI)*: 0.23 g Natrium wurden unter Benzol in dünne Streifen geschnitten und in eine Mischung von 15 ccm wasserfreiem Benzol und 2 ccm frisch dest. Acetessigester eingetragen. Nach Verschwinden des Metalls (ca. 4 Stdn.) gab man 1.7 g I, $R = CH_3$, hinzu und erhitzte 6 Stdn. unter Rückfluß. Dabei verschwand zunächst die gelatinöse Masse, dann fiel ein neuer Niederschlag aus. Man filtrierte, dampfte das Filtrat zur Trockne ein, vereinigte den Rückstand mit dem Abfiltrierten und behandelte das Ganze mit verd. wäßrigem Ammoniak. Der filtrierte ammoniakalische Extrakt wurde mit Aktivkohle geschüttelt, filtriert und angesäuert. Die gewünschte Verbindung fiel hierbei aus (85%) und wurde aus Methanol umkristallisiert. Farblose verfilzte Nadeln, Schmp. 119–120° (Zers.). Gut löslich in wäßrigem Natriumcarbonat, mäßig in Äthanol, Benzol, Aceton, wenig in Äther. Gibt mit wäßriger oder alkoholischer Eisen(III)-chlorid-Lösung keine Farbreaktion; Bromlösung in Eisessig wird rasch entfärbt.

$C_9H_{12}O_3N_2S_2$ (260.3) Ber. C 41.52 H 4.65 N 10.76 Gef. C 41.58 H 4.67 N 10.96

3-Methylmercapto-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-malonsäure-diäthylester (V): Analog VI mit 2.9 ccm frisch dest. Malonester (Erhitzungsdauer 3 Stdn.). Ausb. 60%. Verfilzte lange Nadeln (aus Methanol), Schmp. ca. 143° (Zers.).

$C_{10}H_{14}O_4N_2S_2$ (290.3) Ber. C 41.36 H 4.86 N 9.65 Gef. C 41.16 H 4.86 N 9.78

3-Methylmercapto-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-cyanessigsäure-äthylester: Analog VI aus 0.5 g Natrium, 5 ccm frisch dest. Cyanessigester und 1.7 g I, $R = CH_3$ (Erhitzungsdauer 3 Stdn.). Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, in verd. Ammoniak gelöst, mit Aktivkohle behandelt und mit Säure ausgefällt. Ausb. 80%. Farblose Stäbchen (aus Methanol), die oberhalb von 200° unscharf schmelzen.

$C_8H_9O_2N_3S_2$ (243.3) Ber. C 39.49 H 3.73 S 26.36 Gef. C 39.55 H 3.68 S 26.41

α -*3-Methylmercapto-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-acetylaceton*: Eine Mischung von 3.65 g I, $R = CH_3$, 5 ccm Acetylaceton und 3.5 g pulverisiertem Kaliumcarbonat in 25 ccm Methanol wurde unter öfterem Umschütteln 24 Stdn. stehengelassen, dann 6 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Man ließ über Nacht stehen und dampfte dann die Hauptmenge des Methanols ab. Anschließend wurde mit 40 ccm Wasser und ein wenig Ammoniak versetzt, die entstandene orangefarbene Lösung kurz auf 60–70° erwärmt, mit Aktivkohle behandelt, nach Abkühlen filtriert und angesäuert. Der Niederschlag ließ sich aus Methanol reinigen. Ausb. 35%. Farblose Nadeln, Schmp. 144.5–145°.

$C_8H_{10}O_2N_2S_2$ (230.3) Ber. C 41.72 H 4.38 N 12.15 Gef. C 41.96 H 4.35 N 12.04

[3-Methylmercapto-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-essigsäure (VII): a) Aus V: 2 g V wurden in 5—6 ccm 75-proz. Schwefelsäure gelöst, dann langsam auf 130° erhitzt und solange auf dieser Temperatur gehalten, bis die Gasentwicklung aufhörte (4—6 Min.). Nach Abkühlen wurde mit Wasser vorsichtig gefällt, nach 3 Stdn. abgesaugt und das Rohprodukt mit Natriumhydrogencarbonatlösung gelöst. Beim Ansäuern des Filtrates fiel die gewünschte Verbindung aus und wurde aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 70%. Farblose Säulen. Schmp. etwa zwischen 150—160° (Zers.).

C₅H₆O₂N₂S₂ (190.2) Ber. C 31.57 H 3.18 N 14.73 Gef. C 31.70 H 3.26 N 14.88

b) Aus VI: 0.4 g VI wurden in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit 1.5 ccm Wasser ohne Kühlung versetzt. Es trat lebhafte Gasentwicklung ein, bis zu ihrer Beendigung wurde weiter erwärmt, dann mit Wasser ausgefällt und nach a) gereinigt.

[3-Methylmercapto-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-essigsäure-äthylester: Durch Behandeln von VII mit Diazoäthan in Äther oder durch Erhitzen mit Äthanol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure (2 Stdn.). Nach Verdampfen des Äthers bzw. Füllen mit Wasser wurde das erhaltene Rohprodukt aus Aceton-Petroläther oder Chloroform umkristallisiert. Farblose Prismen, Schmp. 70—71°. Gut löslich in Methanol, Aceton, Äther und Benzol, wenig in Ligroin.

C₇H₁₀O₂N₂S₂ (218.3) Ber. C 38.51 H 4.62 N 12.83 Gef. C 38.28 H 4.62 N 12.97

WALTER HÜCKEL, ERWIN VEVERA und UDO WÖRFFEL

ULTRAVIOLETT-, RAMAN- UND INFRAROT-SPEKTREN PARTIELL HYDRIRTER AROMATISCHER KOHLENWASSERSTOFFE

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 12. Januar 1957)

Herrn Professor Dr. Burckhardt Helferich zum 70. Geburtstag gewidmet

Es werden mitgeteilt und diskutiert die UV-Spektren von Δ^1 - und Δ^2 -Dihydronaphthalin, 1.2.3.5.6.7-Hexahydronaphthalin, 1-Methyl- Δ^1 - und Δ^2 -dihydronaphthalin, 1.2-Dimethyl- Δ^1 -dihydronaphthalin, 1.2.4-Trimethyl- Δ^1 -dihydronaphthalin, Δ^1 -Dihydro- β -naphthol-methyläther, α -Naphthol-methyläther; die Raman-Spektren von 1.2-Dimethyl-hexadien-(1.4), 1.4.5.8-Tetrahydronaphthalin (Isotetralin), 1.2.3.4.5.8-Hexahydronaphthalin; die IR-Spektren von 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1), 1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4), Δ^1 - und Δ^2 -Dihydronaphthalin, 1.4.5.8-Tetrahydro-naphthalin (Isotetralin), 1.2.3.4.5.8-Hexahydronaphthalin, Δ^9 .¹⁰-Oktalin.

Im Verlaufe der Arbeiten über Reduktionen in flüssigem Ammoniak wurde eine größere Anzahl partiell hydrierter aromatischer Kohlenwasserstoffe teils neu darge-