

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

94. Jahrg. Nr. 3

S. 553—850

NORBERT PETRI und OSKAR GLEMSE**Über das 2.2'-Azo-1.3.4-thiodiazolthion-(5) und verwandte
Verbindungen, I**

Darstellung und Strukturermittlung

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 1. Juli 1960)

Isolierung, Konstitutionsermittlung und Synthese des 2.2'-Azo-1.3.4-thiodiazolthions-(5) sowie Darstellung des 2.2'-Azo-1.3.4-thiodiazolons-(5) und einiger Derivate dieser Verbindungen werden mitgeteilt.

Die Umsetzung des Hydrazoniumsalzes der Hydrazindithiocarbonsäure — auch Hythizin genannt — mit Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid ergibt, wie O. GLEMSE und H. DUYSER¹⁾ im Zusammenhang mit anderen Arbeiten fanden, ein Gemisch zahlreicher, z. T. farbiger Substanzen.

Aus diesem Gemisch ließ sich verteilungschromatographisch auf eine im Versuchsteil eingehend beschriebene Weise, mit maximal 0.2% Ausbeute, eine tiefdunkelrote Verbindung der empirischen Formel $C_2HN_3S_2$ isolieren. Die am Methyl- und Benzylderivat durchgeführten Molekulargewichtsbestimmungen ergaben die verdoppelte Formel $C_4H_2N_6S_4$.

Wie im folgenden an Hand von Reaktionen, Spektren und Synthesen gezeigt wird, handelt es sich bei der neuen Substanz um das 2.2'-Azo-1.3.4-thiodiazolthion-(5) (I).

KONSTITUTIONSERMITTLUNG

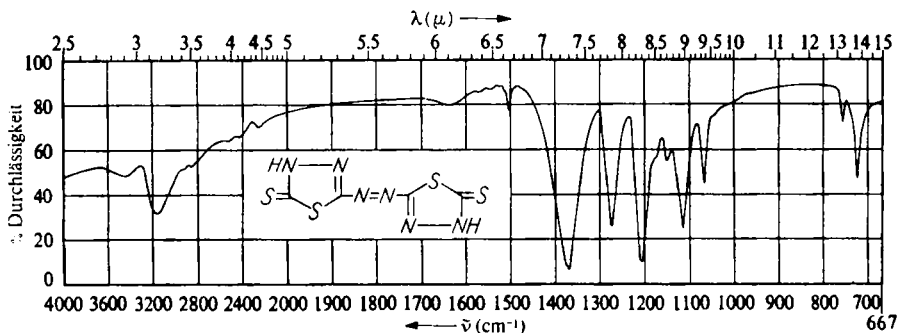
Da das IR-Spektrum von I (Abbild. 1) wohl NH-, aber keine SH-Schwingungen aufweist (NH: 3205/cm; NH: 1375/cm; C=S: 1211/cm), mußte ein Teil des Schwefels in Form von Thiongruppen vorliegen.

Eine nach H. WOJAHN²⁾ durch Oxydation von I mit Hypojodit bzw. mit alkalischem Wasserstoffperoxyd durchgeführte Bestimmung lieferte keine genauen Angaben über die Anzahl der Thiongruppen, da, wie man nach Kenntnis der Konstitution von I sagen kann, in dem alkalischen Milieu je nach Temperatur mehr oder weniger stark eine Öffnung der Fünfringe erfolgte, so daß auch der Ringschwefel oxydiert werden

¹⁾ Unveröffentl. Arbeiten, Univ. Göttingen.

²⁾ Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **285/57**, 280, 375 [1952].

konnte und die Thiongruppen vortäuschte. Immerhin war zu schließen, daß mindestens 50% des Schwefels Thiongruppen bildeten.



Abbild. 1. IR-Spektrum von 2,2'-Azo-1,3,4-thiodiazolthion-(5), gepreßt in KBr

Schon die Isolierung von I zeigte, daß sich die Verbindung aus ihrer roten Butanol-lösung mit Alkali ausschütteln läßt. Beim Ansäuern der violetten alkalischen Lösung bildet sich der Farbstoff zurück und fällt aus. Wie die Alkalititration ergab, sind beide Wasserstoffatome sauer. Es ließen sich Natrium- und Silbersalze der Formel $\text{Me}_2\text{C}_4\text{N}_6\text{S}_4$ sowie Blei-, Kupfer- und Kobaltsalze der Formel $\text{MeC}_4\text{N}_6\text{S}_4$ darstellen. Ferner sind die Wasserstoffatome von I alkylierbar, und zwar in alkalischer Lösung mittels Dimethylsulfats bzw. Benzylchlorids.

Da in den IR-Spektren des Dimethyl- bzw. Dibenzyläthers (II bzw. IIa) die $\text{C}=\text{S}$ -Bande nicht mehr auftritt und die Analyse von II 29,8% S-Methyl (ber. 32,4%) lieferte, mußte I als Dimercaptan reagiert haben.

Dies wurde bestätigt durch die Behandlung von I mit Kaliumpermanganat, wobei das Dikaliumsalz $\text{C}_4\text{N}_6\text{S}_2\text{O}_2\text{K}_2$, SO_3K (III) entstand, in welchem eine Mercaptogruppe zur Sulfonsäure oxydiert und der Schwefel der zweiten Mercaptogruppe durch Sauerstoff substituiert worden waren. Das IR-Spektrum von III zeigt neben den Banden der Sulfogruppe bei 1258, 1236, 1212, 1029 und 670/cm eine Bande für stark polarisiertes Carbonyl bei 1629/cm.

Auch beide Schwefelatome der tautomeriefähigen Thiongruppen von I konnten durch Sauerstoff ersetzt werden. Nach R. KITAMURA³⁾ mit 3-proz. Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung behandelt, lieferte I die Verbindung $\text{C}_4\text{N}_6\text{S}_2\text{O}_2$ (Ia), deren IR-Spektrum eine sehr intensive Carbonylbande bei 1667/cm und außerdem NH-Banden aufweist. Hieraus ging hervor, daß die Wasserstoffatome auch in Ia wie in I an den Stickstoff gebunden sind.

Die Tatsache, daß I als Dimercaptan reagieren kann, obwohl sein IR-Spektrum im festen Zustand NH-Banden aufweist, bewies, daß im Molekül zwei Thiongruppen neben je einer NH-Gruppe stehen.

Bei Versuchen zur Hydrierung der in I vermuteten Azogruppe reagierte die Verbindung in Wasser/Dioxan-Lösung mit Schwefelwasserstoff leicht unter Bildung eines farblosen Produktes. Dieses geht unter Einwirkung des Luftsauerstoffs schnell wieder in I über, kann jedoch unter besonderen Bedingungen in farblosen Nadelchen

³⁾ J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] 54, 1, 11 [1934]; C. 1934 I, 3345, 3891.

der Formel $C_4H_2N_6S_4 \cdot 2H$ (IV) erhalten werden. Bei der Hydrierung waren also zwei Atome Wasserstoff aufgenommen worden.

Etwas beständiger gegen Luftoxydation ist das analog zu erhaltende Hydrierungsprodukt $C_4N_6S_2 \cdot 2SCH_2C_6H_5, 2H$ (V) des Dibenzyläthers IIa. Aber schon beim Kochen von V in Methanol tritt Dehydrierung ein unter Rückbildung von IIa.

Aus der leichten Hydrierung und Dehydrierung, besonders aber weil die IR-Spektren von IV und V eine Bande im $C=N$ -Bereich aufweisen (1590 bzw. 1603/cm), konnte geschlossen werden, daß der Wasserstoff in diesen Verbindungen nicht an eine Azogruppe angelagert worden war. Dafür sprach auch die Tatsache, daß sich IV und V in wäßrigem bzw. alkoholischem Alkali mit grüner Farbe unter Ausbildung eines Tetra- bzw. Di-Anions mit ähnlichen Absorptionsspektren lösen.

An der Luft geht das Tetra-Anion von IV in das rotviolette Di-Anion von I und das Di-Anion von V in die gelbbraune Lösung von IIa jeweils unter leichter Abgabe von zwei Elektronen über. Dies erfolgt beim Stehenlassen allmählich, beim Durchschütteln spontan. In Gegenwart eines Reduktionsmittels, z. B. Natriumsulfid, können sich daraus wieder die grünen Ionen bilden, die beim Schütteln mit Luft erneut oxydiert werden usw.

Weitere Einzelheiten hierzu können aus der folgenden Mitteilung über die Absorptionsspektren entnommen werden.

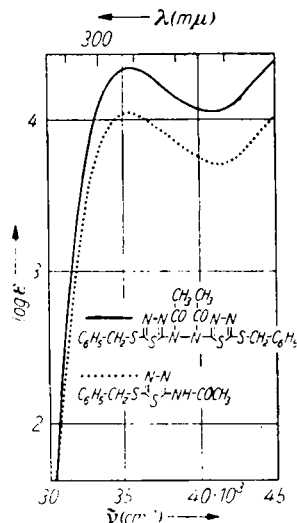
Wie aber aus den IR-Spektren hervorgeht, ist der Wasserstoff in IV und V an Stickstoff gebunden. Er ist durch Acetyl- oder Methylgruppen substituierbar. So kristallisiert schon nach kurzem Erwärmen von V in Acetanhydrid ein Diacetat (Va) aus. Weiterhin läßt sich V in schwefelwasserstoffhaltigem Aceton in Gegenwart von Kaliumcarbonat mit Dimethylsulfat zu Vb methylieren.

Wie bei V, weisen auch die Spektren von Va und b eine Bande im $C=N$ -Bereich bei 1597 bzw. 1577/cm auf. Analog verhalten sich die Spektren der entsprechenden Derivate Vc und Ve des hydrierten Dimethyläthers II.

Hingegen entsteht bei der reduzierenden Acetylierung von IIa mit Zinkstaub in siedendem Acetanhydrid nicht Va, sondern ein isomeres Diacetat VI. Da in dem IR-Spektrum von VI keine $C=N$ -Bande auftritt, war zu vermuten, daß bei dieser Substanz die hydrierte Azogruppe acetyliert worden sei.

Fernerhin wurde bei einem Vergleich der UV-Spektren von bekannten Substanzen (vorwiegend solche mit Thiodiazol-Gerüsten) und den Derivaten von I gefunden, daß sich die Spektren von 2-Acetylamino-5-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazol und VI gleichen, wobei das letztere, entsprechend dem doppelten Molekulargewicht, doppelt so intensiv ist wie das erstgenannte (Abbild. 2).

Dies war ein wichtiger Hinweis darauf, daß für I evtl. die später bestätigte Struktur die richtige sei; denn nur dann war eine solche Ähnlichkeit der Spektren zu erwarten.



Abbild. 2. UV-Spektren des N,N' -Diacetyl- N,N' -bis-[5-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-hydrazins — und des 2-Acetylamino-5-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazols ·····

Bei einer Diskussion der IR-Spektren der bereits erwähnten sowie der weiter unten beschriebenen Derivate von I und solcher von Vergleichssubstanzen*) konnte festgestellt werden, daß I aufgrund der geringen Anzahl von Banden, die sein IR-Spektrum aufweist, eine zentrosymmetrische Konfiguration haben muß. Damit schieden für die weiteren Untersuchungen alle unsymmetrischen Strukturen aus.

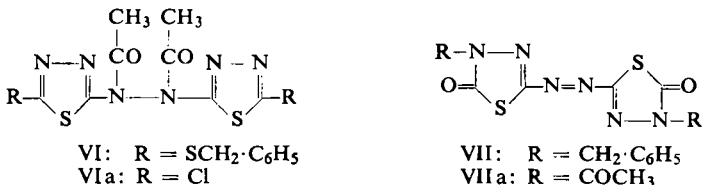
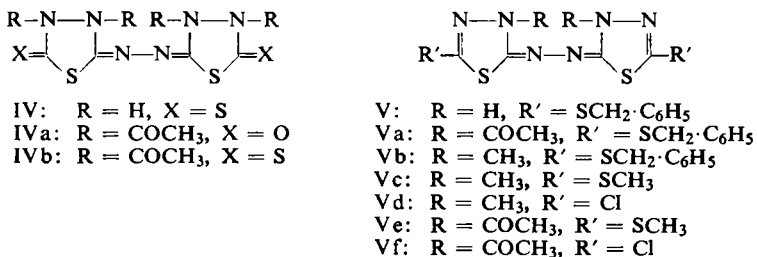
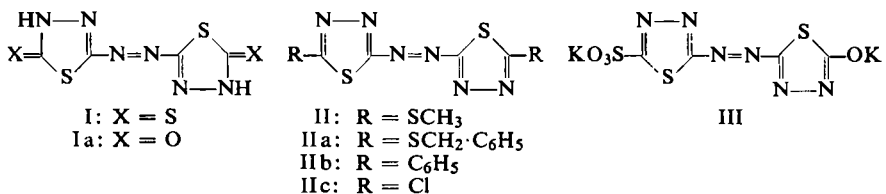
Außerdem wurde bei der Einwirkung von Chlor auf eine Wasser/Dioxan-Lösung von I das schon von R. STOLLÉ und K. FEHRENBACH⁴⁾ beschriebene 5.5'-Dichlor-[2.2'-azo-1.3.4-thiodiazol] (IIc) isoliert. Diese Verbindung lieferte die den Derivaten von II oder IIa entsprechenden Substanzen Vd, Vf und VIa.

Als sich dann bei der oxydativen Kupplung zweier Moleküle 2-Amino-5-phenyl-1.3.4-thiodiazol das 5.5'-Diphenyl-[2.2'-azo-1.3.4-thiodiazol] bildete, dessen IR-Spektrum erwartungsgemäß dem des Dibenzyläthers IIa ähnlich ist, konnten die Strukturen von I und seinen Derivaten als aufgeklärt gelten.

SYNTHESEN

Eine Sicherung der Konstitution war durch Synthese von I auf drei verschiedenen Wegen möglich.

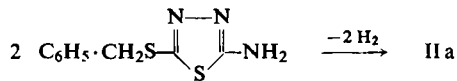
1. Die Substitution der Chloratome in der nach STOLLÉ und FEHRENBACH⁴⁾ durch Zusammenoxydation zweier Moleküle 5-Chlor-2-amino-1.3.4-thiodiazol erhaltenen Verbindung IIc durch SH-Gruppen liefert I mit einer Ausbeute von 74.5%.



*) An dieser Stelle sei Herrn Dr. W. LÜTTKE (Physikal.-Chemisches Institut der Universität Freiburg) für wertvolle Diskussionen über die Spektren gedankt.

⁴⁾ J. prakt. Chem. [2] 122, 299 [1929].

2. Durch oxydative Kupplung zweier Moleküle 2-Amino-5-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazol mittels Kaliumpermanganat- oder Chlorkalklösung gemäß der Umsetzung



läßt sich II a erhalten, welches mit Natrium in flüssigem Ammoniak zu I mit 68.6-proz. Ausbeute debenzyliert werden kann.

3. Bei der Oxydation von 2-Amino-1.3.4-thiodiazolthion-(5) mit Chlorkalklösung entsteht I durch Kupplung zweier Moleküle, allerdings nur in geringer Ausbeute.

Nach allen erwähnten Verfahren ließ sich stets ein nach chromatographischer Reinigung infrarotspektroskopisch einwandfreies I gewinnen.

WEITERE SUBSTITUTIONSPRODUKTE

Im Verlauf der Konstitutionsermittlung wurden noch einige Derivate von Ia dargestellt. So entsteht bei der Benzylierung von Ia im Gegensatz zur gleichen Reaktion bei I der *N*-Benzyläther, wie die im IR-Spektrum des 4.4'-Dibenzyl-[2.2'-azo-1.3.4-thiodiazolon-(5)] (VII) erhalten gebliebene Carbonylbande beweist. Mit Acetanhydrid in Pyridin erhält man aus Ia das Diacetylderivat VII a.

Weiterhin gelang es, aus dem 5-Oxo-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azin, welches durch Hydrierung von Ia in einer wäßrigen Dimethylformamidlösung hergestellt, aber nicht analysenrein isoliert wurde, durch Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin das 3.4-Diacetyl-5-oxo-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azin (IV a) zu erhalten. Analog gewinnt man aus IV das 3.4-Diacetyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azin (IV b).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Das *Hydrazoniumsalz der Hydrazindithiocarbonsäure (Hythizin)* wird nach M. LOSANITCH⁵⁾ dargestellt, allerdings mit einigen Änderungen des Verfahrens. Da das entstehende Hythizin sehr fest im Kolben haftet und nur schwierig daraus entfernt werden kann, ist es zweckmäßig, die Reaktion in einem 3-l-Becherglas, welches mit einem durchbohrten Uhrglas bedeckt ist, durchzuführen und den verdampfenden Schwefelkohlenstoff von vornherein durch Verwendung eines Überschusses auszugleichen. Zu 750 g 80-proz. eisgekühltem *Hydrazinhydrat* werden unter Rühren 700 g vorgekühlter *Schwefelkohlenstoff* gegeben. Nach kurzer Zeit reagiert die Lösung heftig unter Wärmeentwicklung und Verdampfen von Schwefelkohlenstoff. Das gelbliche Hythizin wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und das Filtrat nochmals mit etwa 50 g Schwefelkohlenstoff 15 Min. gerührt. Nach Eiskühlung kristallisiert noch etwas Hythizin aus. Gesamtausbeute 770 g (92% d. Th.). Dieses Produkt wird für die Umsetzung mit Thionylchlorid verwendet. Schmelzpunktreines Hythizin erhält man durch Umkristallisation aus 50° warmem Wasser. Bei höheren Temperaturen tritt schon beim Lösen teilweise Zersetzung ein, erkennbar an H₂S-Geruch und evtl. Gelbfärbung der Lösung. Nach dem Umkristallisieren muß möglichst bald abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen werden. Reines Hythizin mit dem Schmp. 124° ist im Exsikkator über Kieselgel wochenlang haltbar.

Umsetzung von Hythizin mit Thionylchlorid zum sogenannten Rohprodukt: In einem mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter versehenen 6-l-Kolben, der sich in einem Wasser-

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 121, 2543 [1922].

bad befindet, werden 700 g gepulvertes Hythizin in 2500 ccm CCl_4 suspendiert. Nachdem das CCl_4 eben zum Sieden gebracht worden ist, läßt man 900 g Thionylchlorid, verdünnt mit 400 ccm CCl_4 , in schneller Folge zutropfen. Währenddessen braucht nicht weiter erhitzt zu werden, da die Reaktion exotherm verläuft. Das Hythizin reagiert zu einer voluminösen, gelbbraunen Masse, wobei große Mengen Chlorwasserstoff entweichen. Der Rührer muß das Produkt gut umwälzen, da es sonst zu einem Klumpen zusammenballt, der nur sehr schwierig aus dem Kolben entfernbar ist. Wenn alles Thionylchlorid zugegeben ist, wird noch 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, anschließend filtriert und im Exsikkator getrocknet.

Isolierung des 2.2'-Azo-1.3.4-thiodiazolthions-(5) (I)

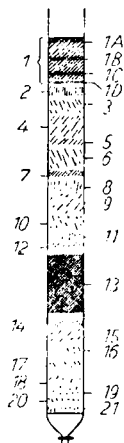
a) *Lösen des Rohproduktes:* 900 g Rohprodukt werden in einem Gemisch von 500 ccm konz. Ammoniak und 800 ccm n-Butanol gelöst, wobei Dunkelviolettfrärbung, Erwärmung und Gasentwicklung auftreten. Nur der vorhandene Schwefel bleibt ungelöst. Dann gibt man 750 ccm Wasser dazu, säuert mit $4n \text{ H}_2\text{SO}_4$ an, bis die Butanolphase, die dabei gelbbraun wird, gut getrennt ist. Anschließend wird die Lösung etwa 2 Stdn. eisgekühlt, wobei sich der größte Teil der vorhandenen Hydrazinsalze als Sulfat ausscheidet, filtriert, die Phasen getrennt, die wäbrige Schicht noch einmal mit 200 ccm Butanol extrahiert und die vereinigten Butanolphasen, die rund 10–12% des Substanzgemisches enthalten, mit etwa 350 ccm Wasser gewaschen. Die in einer 2-l-Saugflasche befindliche Butanol-Lösung sättigt man mit gasförmigem Ammoniak; dabei färbt sie sich tief violett. Die Saugflasche wird mit einem Stopfen verschlossen, durch den ein Glasrohr von 5 mm lichter Weite bis fast auf den Boden derselben reicht. Nun saugt man durch die Lösung etwa $3\frac{1}{2}$ Stdn. mit voll laufender Wasserstrahlpumpe Luft hindurch. Hierbei tritt allmählich Verfärbung nach Braunrot, nach etwa 2 Stdn. nach Rotviolett und schließlich nach Dunkelviolett ein. Damit ist die Lösung fertig zum Chromatographieren.

b) *Chromatographische Trennung der Substanz I von den übrigen:* In 20 an ihrem unteren Ende konisch zulaufende und durch einen Kapillarhahn verschließbare Glasrohre ($5.4 \times 80 \text{ cm}$) werden mit der Unterphase des Systems n-Butanol/Wasser/konz. Ammoniak (25:20.5:1) getränkte Wattebausche eingestampft, worauf ein sämiger, nicht zu dünner Cellulosebrei, der durch Einrühren von Cellulosepulver (Schleicher & Schüll Nr. 123) in die Unterphase hergestellt wird, in die Rohre gegossen werden kann. Nach Öffnung der Hähne setzt sich die Cellulose allmählich ab, wobei häufig geklopft und gelegentlich umgerührt wird, um eine gleichmäßige Säulenfüllung zu erreichen. Zur Beschleunigung des Absitzens wird die Cellulose mit 80–100 Torr Überdruck eingeschlämmt. Dies geschieht mit Hilfe einer Stickstoffbombe, die über ein Druckausgleichventil mit einer 10-l-Flasche, die einen Ein- und Auslaßhahn sowie ein Quecksilbermanometer besitzt, verbunden ist. Diese Flasche dient als Druckpuffer, und von hier aus geht eine Schlauchverbindung zu einem Verteilerstück mit 20 Hähnen, an welche die einzelnen Säulen angeschlossen sind. Gelegentlich wird Cellulosebrei nachgefüllt, und wenn die Höhe der Säule 65–70 cm beträgt, drückt man sie mit einem grade in das Rohr passenden Stampfer bis auf etwa 60 cm zusammen. Man läßt die überstehende Unterphase ab und preßt jetzt, ebenfalls mit Überdruck, Oberphase durch die Säule. Da die zu chromatographierenden Substanzen nicht sehr schnell laufen, kann die Lösung des Rohproduktes bereits aufgesetzt werden, wenn die Oberphase erst zu $\frac{2}{3}$ durch die Cellulosefüllung hindurch ist. (Die Front der Oberphase ist meist an einem gelblichen Streifen erkennbar.) Auf jede Säule werden etwa 50 ccm der nach a) hergestellten Lösung aufgesetzt, nachdem man die Oberphase bis zum oberen Rand der Säule abgelassen oder abpipettiert hat. Man preßt die Lösung mit Überdruck hinein und wäscht noch einmal mit wenig Oberphase nach. Um ein längeres Waschen zu vermeiden, wird ein dickflüssiger Brei aus Oberphase und Cellulosepulver in etwa 2 cm Dicke auf die Säulen gegossen, wenn die Wasch-Oberphase

eben eingesickert ist. Dann wird zunächst vorsichtig mit einer Pipette, deren Strahl gegen die Glaswand gerichtet ist, und schließlich aus einem Schütteltrichter Oberphase in das Chromatographierrohr bis etwa 5 cm unterhalb des Randes gefüllt. Die Säulen werden mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den ein Glasrohr führt, welches über einen PVC-Schlauch mit einem Verteilerrohr mit 20 Ansätzen verbunden ist. Die Stopfen müssen fest in die Säulen gepreßt und mit Federn am Hähchen befestigt werden, die an die Glasrohre etwa 4 cm unterhalb des oberen Randes angesetzt sind. Hierdurch wird ein Abspringen der Stopfen vermieden, denn man chromatographiert mit 120 Torr Überdruck, womit eine Verkürzung der Entwicklungszeit der Säulen um $\frac{4}{5}$ erreicht wird.

Zur Vermeidung des häufigen Nachfüllens von Oberphase auf jede Säule, ist die Stickstoffbombe über die Druckpuffer-Flasche mit einer mit Oberphase gefüllten 20-l-Abklärflasche verbunden, deren Auslauf über einen Hahn durch einen PVC-Schlauch mit dem Verteilerrohr in Verbindung steht. Der Druck wirkt also primär in der Abklärflasche auf die Oberphase und drückt diese durch das Verteilerrohr in die einzelnen Säulen. So braucht nur jeweils die Abklärflasche wieder gefüllt zu werden, wobei der Auslaufhahn geschlossen werden muß, ehe der Druck weggenommen wird, um so die Säulen unter Druck zu belassen und ein evtl. Eindringen von Luft durch die Kapillarhähne in die Säulen zu vermeiden.

Die Entwicklung der Säulen bis zur sauberen Abtrennung der violetten Zone der Substanz I, besonders von einer dicht daneben liegenden roten, dauert im allgemeinen 10–12 Stdn., währenddessen etwa 60–80 kg Oberphase*) verbraucht werden. Hierbei sind an den Säulen 24–30 Zonen unterscheidbar, wobei die Zahl der schwach gefärbten je nach Ansatz etwas schwankt. Die violette Zone von I läuft mit einer mittleren Geschwindigkeit und ist stets die intensivste.



Abbild. 3. Fast fertig entwickelte Säule zur chromatographischen Isolierung von 2.2'-Azo-1.3.4-thiodiazolthion-(5) nach 9stdg. Laufzeit. Fünf Zonen hatten die Säule bereits verlassen, und die übrigen waren wie folgt gefärbt: 1 blauer Kopf; 1 A dunkelblau; 1 B graublau; 1 C schwach rotviolett; 1 D bräunlich; 2 rotviolett; 3 blaugrau; 4 schwach braun; 5 stark brauner Ring; 6 ockerfarbener Ring; 7 blau; 8 schwach rotviolett; 9 schwach bräunlich; 10 blauer Übergang; 11 rot; 12 blau; 13 violett (I); 14 rot; 15 schwach blau; 16 rotviolett; 17 blau; 18 blau; 19 sehr schwach rotviolett; 20 gelbbraun; 21 weinrot

Um die violette Zone aus den Säulen herauszuschneiden, werden diese mit einem leichten Druck vermittels einer Stickstoffbombe aus den Glasrohren ausgepreßt. Hierbei behalten die Säulen stets ihre Form und man kann sie gut zerlegen.

c) Gewinnung von I: Die aus den Säulen herausgeschnittenen violetten Stücke werden mit Wasser zu einem Brei angerührt und abgesaugt. Nachdem noch einige Male mit schwach ammoniakalischem Wasser nachgewaschen ist, bleibt die Cellulose farblos zurück. Das rot-

*) Zur Redestillation der gebrauchten Oberphase siehe Dissertat. von N. PETRI, Univ. Göttingen, 1960.

violette Filtrat wird mit $4n$ H_2SO_4 angesäuert, wobei Farbumschlag nach Rot eintritt, und kräftig durchgeschüttelt. Beim Absitzenlassen geht die Hauptmenge der Substanz in die Butanolschicht, die noch von der vor dem Eluieren mit Wasser in der Cellulose vorhanden gewesenen Oberphase stammt. Nach der Abtrennung wird die wäßrige Phase noch einmal, höchstens zweimal mit etwas Butanol extrahiert und ist dann völlig farblos. Die vereinigten Butanolphasen werden mit der dreifachen Menge Ligroin versetzt und I daraus durch dreibis fünfmaliges Ausschütteln mit jeweils kleinen Volumina (zunächst etwa 200 ccm, dann weniger) $1n$ NaOH reextrahiert. Das Ligroin muß zugesetzt werden, um die Extraktion des Natriumsalzes von I aus dem Butanol in die Lauge zu beschleunigen. Die tief violette Lauge wird mit $4n$ H_2SO_4 angesäuert, wobei I in braunen Flocken ausfällt. Nachdem kurze Zeit eisgekühlt worden ist, wird durch eine G 3-Glasfritte filtriert. Nach dem Trocknen des braunen Niederschlages über P_2O_5 kann dieser aus Dioxan, welches vorher zur Entfernung der Peroxyde über Natrium destilliert worden ist, umkristallisiert werden. Durch die Peroxyde wird I leicht verändert. Dies geschieht auch mit dem krist. I, und zwar durch den Luftsauerstoff, wenn die Substanz länger als vier Wochen liegt. Die Oxydation ist durch das Auftauchen von Banden bei 7.03 , 8.37 und 8.76μ im IR-Spektrum feststellbar. Aus dem Dioxan kristallisiert I in tief dunkelroten, fast schwarzen Nadelchen mit kantharidenartigem Glanz, die sich ab 215° nach Blauviolett verfärben und bei 220° zu zersetzen beginnen — die Substanz löst sich dann nur noch teilweise rotviolett in Natronlauge —; bei 238° ist alles zersetzt, ohne zu schmelzen.

$C_4H_2N_6S_4$ (262.4) Ber. C 18.31 H 0.77 N 32.03 S 48.89

Gef. C 18.36 H 0.83 N 32.02 S 48.80

Mol.-Gew.*) 312 (35.63 mg in 7 ccm Dioxan).

Äquiv.-Gew. 123 (konduktometrisch 5.56 mg in 3 ccm $n/50$ NaOH mit $n/50$ HCl zurücktitriert).

Löslichkeiten von I⁶⁾

Lösungsmittel	Raumtemp. beim Erwärmen		Farbe
Säuren	nl	nl	—
Laugen, Ammoniak	ll	ll	violett
Pyridin	l	ll	blau
Formamid	l	ll	blauviolett
Tetrahydrofuran	l	ll	rot
Dioxan	wl	ll	rot
Aceton	wl	l	rotviolett
Äthanol	wl	l	rotviolett
Äthylacetat	wl	l	rotviolett
Diäthyläther	sl	wl	rot
Chloroform	nl	ssl	sehr schwach rotviolett
Benzol	nl	ssl	sehr schwach rotviolett

Die alkalische Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren infolge Luftoxydation.

*) Alle Molekulargewichtsbestimmungen wurden ebullioskopisch mit dem Apparat zur Mikromolekulargewichtsbestimmung nach RIECHE durchgeführt, und zwar ebenso wie die Mikroanalysen durch Herrn Dr. O. PFUNDT im Organ.-Chem. Institut der Univ. Göttingen.

⁶⁾ nl = unlöslich, ssl = sehr schwer löslich, sl = schwer löslich, wl = wenig löslich, l = löslich, ll = leicht löslich.

Darstellung von I aus IIa: Man löst 40 mg Natrium in 15 ccm auf -60° gekühltem flüssigem Ammoniak unter Feuchtigkeitsausschluß, gibt eine lauwarmer Lösung von 130 mg IIa in 8 ccm Dioxan in einem Guß zu und schüttelt etwa 5 Min., wobei sich die Lösung violett bzw. blaugrün färbt. Nach Zusatz von etwas NH_4Cl läßt man das Ammoniak im N_2 -Strom verdunsten, zieht das Dioxan i. Vak. ab und nimmt den Rückstand in 40 ccm Wasser auf. Nach Zugabe von 35 ccm Butanol säuert man mit $4n$ H_2SO_4 an, schüttelt kräftig durch, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige nochmals mit 7 ccm Butanol. Dann wird in die vereinigten Butanolphasen NH_3 eingeleitet, bis die Lösung tief violett ist und stark nach NH_3 riecht. Diese Lösung wird an zwei Cellulosesäulen (5.4×50 cm), wie oben beschrieben, chromatographiert. Außer der violetten Zone von I treten dabei noch zusätzlich sechs auf (Abbild. 4).



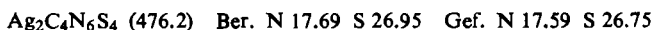
Abbild. 4. Zonenfolge bei der chromatographischen Reinigung von aus IIa oder IIc dargestelltem I an Cellulosepulversäulen. 1 dunkelblauer Kopf; 2 verwaschen blau; 3 schwach gelb; 4 rot; 5 intensiv violett; 6 verwaschen blau; 7 schwach verwaschen rotviolett

Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie oben. Gesamtausbeute 52.8 mg I (68.6% d. Th.).

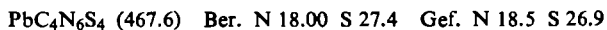
Darstellung von I aus IIc: Erhitzt man 100 mg IIc mit 10 ccm $1n$ Na_2S auf dem Wasserbad unter gelegentlichem Umschütteln, so tritt sofort Grün- bzw. Rotviolettfärbung ein. Nach 10 Min. hat sich alles gelöst. Man versetzt im Scheidetrichter mit 20 ccm Butanol, säuert mit $4n$ H_2SO_4 an und schüttelt. Die Phasen werden getrennt und, wie bei Darstellung von I aus IIa beschrieben, weiter verarbeitet. Die Zonenfolge und Intensität auf den Säulen bei der chromatographischen Reinigung war die gleiche wie dort. Ausb. 73 mg I (74.5% d. Th.).

Salze von I:

a) *Silbersalz:* Versetzt man eine Lösung von 131 mg I in 10 ccm $2n$ NH_3 unter Rühren mit 175 mg AgNO_3 , gelöst in 20 ccm $2n$ NH_3 , so fällt das schwarze Silbersalz quantitativ aus.



b) *Bleisalz:* Die noch warme Lösung von 131 mg I in 10 ccm Dioxan wird mit 195 mg *Bleiacetat* in 2 ccm Wasser versetzt. Das schwarze Bleisalz fällt sofort aus.



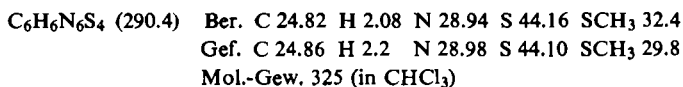
c) *Kobalt- und Kupfersalz* werden wie bei b) erhalten.

d) *Natriumsalz:* Eine warme Lösung von 131 mg I in 15 ccm Dioxan wird noch in der Wärme mit 23 mg Natrium in 1.5 ccm absol. Äthanol versetzt. Das Natriumsalz fällt in kleinen tief violetten, fast schwarzen Kriställchen mit Kantharidenglanz aus. Lösl. in absol. Äthanol.



5.5'-Bis-methylmercapto-[2.2'-azo-1.3.4-thiodiazol] (II): Die Lösung von 228 mg I in 20 ccm 10-proz. Natronlauge wird mit 2 ccm *Dimethylsulfat* 10 Min. gerührt. Die schon nach 2 Min. abgeschiedenen rotbraunen Flocken kristallisieren aus Eisessig in rotbraunen dünnen Blättchen, bestehend aus vernetzten mikroskopischen Nadelchen, die sich bei $235-239^{\circ}$ zersetzen. Ausb. 160 mg (63% d. Th.).

Löslichkeiten⁶⁾ (die Lösungen sind stets orangebraun): II Pyridin; I Eisessig, Dioxan, Chloroform; wI Aceton, Methyläthylketon; ssl Benzol, Äthanol; nI Cyclohexan.



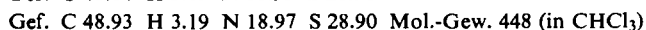
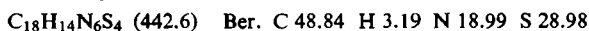
Perchlorat: Der heißen Lösung von 45 mg *II* in 7 ccm Eisessig läßt man 4 ccm *Perchlorsäure* zutropfen. Beim Abkühlen kristallisieren gelbe bis orangefarbene Blättchen aus, die aus Eisessig mit 20% *Perchlorsäure*zusatz umkristallisierbar sind. Ausb. 66.2 mg (87% d. Th.).



5.5'-Bis-benzylmercapto-[2.2'-azo-1.3.4-thiodiazol] (IIa)

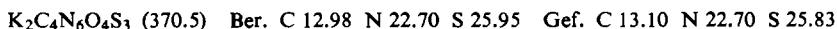
a) 910 mg *I* werden zu einer Lösung von 161 mg Natrium in 10 ccm Methanol gegeben und nach Zusatz von 4 ccm Wasser darin gelöst. Nach Zusatz von 980 mg *Benzylchlorid* wird unter Rühren 10 Min. am Rückflußkühler gekocht. Dabei fallen rotbraune Flocken aus. Man setzt 20 ccm Wasser zu und kühlt die Lösung vor dem Abfiltrieren gut. Rotbraune dünne Blättchen oder Nadelchen (aus Methyläthylketon), Schmp. 194.5–195°. Ausb. 1.06 g (80% d. Th.).

Löslichkeiten⁶⁾ (die Lösungen sind orangebraun): II Chloroform, Pyridin, Dimethylformamid; I Eisessig, Methyläthylketon, Äthylacetat; wI Aceton, Benzol; ssl Äthanol, Äther; nI Cyclohexan.



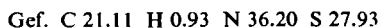
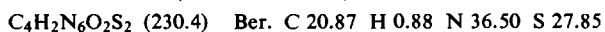
b) Die Lösung von 2.9 g *2-Amino-5-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazol* in 100 ccm Methanol wird bei etwa 40° mit 100 ccm konz. Chlorkalklösung kräftig geschüttelt. Der sofort ausfallende braune Niederschlag wird nach 5 Min. filtriert und nach dem Trocknen aus Methyläthylketon umkristallisiert. Rotbraune Nadelchen, Schmp. 194.5–195°. Ausb. 757 mg (27% d. Th.). Die Ausbeute kann bei Verwendung von KMnO_4 anstelle von Chlorkalk verbessert werden.

Dikaliumsalz der 5-Hydroxy-[2.2'-azo-1.3.4-thiodiazol]-sulfonsäure-(5') (III): In einer Lösung von 112 mg (2 mMol) Ätzkali in 12 ccm Wasser werden 262 mg (1 mMol) *I* gelöst. Hierzu läßt man unter Eiskühlung successive eine Lösung von 632 mg (4 mMol) KMnO_4 in 15 ccm Wasser fließen. Es scheidet sich sofort Mangandioxydhydrat ab, das abfiltriert wird. Das orangebraune Filtrat dampft man i. Vak. zur Trockene, kocht den braunen Rückstand mit 7 ccm Wasser kurz und filtriert. Das Mangandioxydhydrat, welches vorher noch kolloidal in Lösung war, bleibt jetzt ungelöst. Nach Einengen des Filtrates kristallisieren 131 mg *III* aus (35.4% d. Th.). Rotbraune Kristalle.



Konduktometrische Mikrotitration des enolischen Kaliums mit $n/50$ HCl (Einwage 8.12 mg): 10.3% (ber. 10.55%).

2.2'-Azo-1.3.4-thiodiazolon-(5) (Ia): Einer Lösung von 1.14 g *I* in 7.1 ccm 10-proz. NaOH werden unter Kühlung durch fließendes Wasser 42.8 mg Wasserstoffperoxyd in 3-proz. Lösung langsam zugegeben, wobei Farbumschlag von Violett nach Orangebraun eintritt. Nach 30 Min. gibt man 3 ccm schweflige Säure hinzu und säuert mit $4n$ H_2SO_4 an. Dabei fällt ein olivfarbener, sehr feiner Niederschlag aus, der durch Zusatz von etwas Methyläthylketon beim Schütteln soweit zusammengeballt wird, daß er, wenn auch schlecht, filtrierbar ist. Aus 6 ccm Dimethylformamid erhält man *Ia* in dunkelgelben bis ockerfarbenen Nadelchen oder Blättchen. Ausb. 353 mg (35.3% d. Th.). *Ia* zersetzt sich, erkennbar an der Verfärbung von Gelb nach Weiß, bei 314.5–316°, ohne zu schmelzen.



5-Thion-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azin (IV): In die heiße Lösung von 220 mg *I* in 8 ccm Dioxan und 3 ccm Wasser leitet man H_2S ein und gibt währenddessen successive noch 15 ccm kochendes Wasser dazu. Nach kurzer Zeit ist die Lösung farblos und etwas trübe. Man engt

i. Vak. auf etwa 4 ccm ein, wobei *IV* farblos ausfällt. Zum Umkristallisieren löst man in sehr wenig schwefelwasserstoffhaltigem Methanol und läßt heißes schwefelwasserstoffhaltiges Wasser zutropfen, bis gerade keine bleibende Trübung auftritt. In dem gut verschlossenen Kölbchen kristallisieren farblose Nadelchen, die sich nach Trocknen i. Hochvak. an der Luft bereits innerhalb von 24 Stdn. infolge Oxydation rosa färben. Bei längerem Liegen verstärkt sich die Farbe. Ausb. 213 mg (96% d. Th.).

$C_4H_4N_6S_4$ (264.4) Ber. C 18.17 H 1.53 N 31.79 S 48.51
Gef. C 18.25 H 1.54 N 30.94 S 49.02

5-Benzylmercapto-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azin (V): In die heiße Lösung von 1.03 g *Ila* in 50 ccm Dioxan und 15 ccm Wasser leitet man H_2S ein, bis sie nur noch schwach gelb gefärbt ist. Dann gibt man 100 ccm heißes und weiter 150 ccm kaltes Wasser dazu und läßt einige Stunden stehen. Dabei fällt bzw. kristallisiert *V* in quantitativer Ausbeute aus. Aus mit H_2S gesätt. Benzol kommen blaßgelbe Nadelchen, die sich beim Erhitzen ab 130° zunehmend bräunen und bei $173-177^\circ$ unter Bildung von *Ila* zersetzen.

$C_{18}H_{16}N_6S_4$ (444.6) Ber. C 48.62 H 3.63 N 18.90 S 28.85
Gef. C 49.12 H 3.64 N 18.82 S 29.0

3-Acetyl-5-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azin (Va): 222 mg *V* werden in 10 ccm *Acetanhydrid* unter Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen kristallisieren farblose Nadelchen aus. Umkristallisiert wird aus *Acetanhydrid*. Beim Erhitzen färbt sich *Va* ab 165° zunehmend braun und schmilzt unter Zers. von $176-181^\circ$ zu einer orangegelben Flüssigkeit. Ausb. 200.6 mg (76% d. Th.).

$C_{22}H_{20}N_6O_2S_4$ (528.7) Ber. C 49.98 H 3.81 N 15.90 S 24.26
Gef. C 50.10 H 3.92 N 15.84 S 24.35

3-Methyl-5-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azin (Vb): Die Lösung von 222 mg *V* in 50 ccm mit H_2S gesätt. Aceton wird mit etwa 5 g wasserfreiem K_2CO_3 und 0.5 ccm *Dimethylsulfat* 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Zugeben des K_2CO_3 wird die Lösung rings um dasselbe grün und beim Kochen auch zunächst die gesamte Flüssigkeit, die jedoch bald mißfarben wird und schließlich gelblich-braun bleibt. Man filtriert noch heiß, zieht das Aceton i. Vak. ab und kristallisiert aus Methyläthylketon, wobei gelbliche Nadeln vom Schmp. $188-189^\circ$ erhalten werden. Ausb. 185.1 mg (83% d. Th.).

$C_{20}H_{20}N_6S_4$ (472.7) Ber. C 50.82 H 4.27 N 17.78 S 27.13
Gef. C 50.90 H 4.31 N 17.72 S 27.02

N.N'-Diacetyl-N.N'-bis-[5-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-hydrazin (VI): Zu einer Lösung von 300 mg *Ila* in 7.5 ccm siedendem *Acetanhydrid* wird vorsichtig etwa 1 g Zinkstaub gegeben. Die rotbraune Lösung entfärbt sich dabei. Man filtriert noch heiß undengt i. Vak. auf die Hälfte ein. Nach Wasserzusatz fallen 340 mg (97.1% d. Th.) feine, blaßgelbe Nadelchen aus. Farblose Blättchen (aus Eisessig), Schmp. $154.5-155.5^\circ$.

$C_{22}H_{20}N_6O_2S_4$ (528.7) Ber. C 49.98 H 3.81 N 15.90 S 24.26
Gef. C 50.10 H 3.90 N 15.86 S 24.33 Mol.-Gew. 495 (in Benzol)

5.5'-Dichlor-[2.2'-azo-1.3.4-thiodiazol] (IIc)

a) Auf die lauwarmer Lösung von 480 mg *I* in 30 ccm Dioxan, das 5 ccm Wasser enthält, wird langsam bis zur Gelbfärbung *Chlor* geleitet. Man verdünnt mit Wasser auf 100 ccm, wobei ein gelber flockiger Niederschlag ausfällt. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man 190 mg (40.6% d. Th.) rotbraune Nadeln, die sich bei $274-275^\circ$ zersetzen.

$C_4Cl_2N_6S_2$ (267.1) Ber. C 17.98 Cl 26.55 N 31.46 S 24.01
Gef. C 18.16 Cl 26.35 N 31.46 S 24.0 Mol.-Gew. 269 (in Dioxan)

b) Nach STOLLÉ und FEHRENBACH⁴⁾ werden 1.5 g 5-Chlor-2-amino-1.3.4-thiodiazol-hydrochlorid mit 60 ccm kalter konz. Chlorkalklösung geschüttelt. Dabei fallen 1.04 g eines braunen Produktes aus. Nach Umkristallisation aus Eisessig werden jedoch nur 344.5 mg (23.1% d. Th.) *Iic* erhalten. Genannte Autoren geben 63.3% Ausbeute an. Durch Verwendung einer heißen KMnO₄-Lösung anstelle des Chlorkalks kann die Ausbeute auf 39.2% gesteigert werden.

3-Methyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azin (Vc): In die heiße Lösung von 385 mg *II* in 70 ccm Dioxan leitet man H₂S ein und gibt gleichzeitig noch successive 16 ccm heißes Wasser dazu. Ist die Färbung nur noch schwach gelblich, wird i. Vak. bis auf etwa 6 ccm eingeengt, wobei das Hydrierungsprodukt von *II* als schmutzig weißer Niederschlag mit quantitativer Ausbeute ausfällt. Nachdem es über P₂O₅ getrocknet ist, wird es in 180 ccm mit H₂S gesätt. Aceton unter Erhitzen gelöst, 8 g wasserfreies K₂CO₃ und 0.8 ccm *Dimethylsulfat* zugegeben und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die anfänglich grüne Lösung wird bald mißfarben und bleibt schließlich schwach bräunlich. Man filtriert noch heiß, zieht das Aceton i. Vak. ab und kristallisiert den gelbbraunen Rückstand aus wenig Methyläthylketon um. Farblose Blättchen, Schmp. 165–166°. Ausb. 370.4 mg (87.2% d. Th.).

Löslichkeiten⁶⁾: 1 Aceton, Äthanol, Eisessig, Chloroform, Dioxan; wl Benzol.

C₈H₁₂N₆S₄ (320.5) Ber. C 29.99 H 3.77 N 26.22 S 40.02
Gef. C 30.06 H 3.77 N 26.16 S 40.12

3-Methyl-5-chlor-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azin (Vd): In die heiße Lösung von 180 mg *Iic* in einem Gemisch von 15 ccm Dioxan und 3 ccm Wasser leitet man unter successiver Zugabe von 4 ccm heißem Wasser H₂S ein, bis sie nur noch schwach gelblich ist. Man engt i. Vak. auf 3 ccm ein, wobei das 5-Chlor-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azin quantitativ, schmutzig weiß ausfällt. Man löst nach dem Trocknen über P₂O₅ in 15 ccm mit H₂S gesätt. Aceton, gibt 5 g wasserfreies K₂CO₃ und 0.5 ccm *Dimethylsulfat* zu und kocht 3 Stdn. unter Rückfluß. Die zunächst grüne Lösung bleibt zum Schluß gelblich. Es wird heiß filtriert und das Aceton i. Vak. abgezogen. Den Rückstand kristallisiert man aus Methanol in hellgelben seidigen Nadelchen, Schmp. 214–215°. Ausb. 181 mg (91% d. Th.). Löslichkeiten⁶⁾: 11 Chloroform, Aceton, Methyläthylketon; 1 Benzol, Äther, Äthanol.

C₆H₆Cl₂N₆S₂ (297.2) Ber. C 24.25 H 2.03 Cl 23.86 N 28.28 S 21.58
Gef. C 24.49 H 2.06 Cl 23.90 N 27.95 S 21.53

3-Acetyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azin (Ve): 350 mg *II* werden, wie bei *Vc* beschrieben, hydriert. Das erhaltene Produkt löst man in 25 ccm siedendem *Acetanhydrid*. Beim Abkühlen kristallisieren farblose Nadeln aus. Man kann aus Methyläthylketon oder Acetanhydrid umkristallisieren. Beim Erhitzen wird *Ve* ab 180° zunehmend braun und zersetzt sich bei 207–217° zu einer orangefarbenen Flüssigkeit. Ausb. 377.5 mg (83.2% d. Th.). Löslichkeiten⁶⁾: 1 Chloroform, Eisessig; wl Benzol, Methyläthylketon, Dioxan.

C₁₀H₁₂N₆O₂S₄ (376.5) Ber. C 31.90 H 3.21 N 22.32 S 34.07
Gef. C 32.27 H 3.22 N 22.24 S 34.10

3-Acetyl-5-chlor-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azin (Vf): Man hydriert 200 mg *Iic*, wie bei *Vd* beschrieben. Das getrocknete 5-Chlor-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azin wird in 6 ccm *Acetanhydrid* gelöst und 2 Min. gekocht. Beim Abkühlen kristallisiert das Diacetat in farblosen Nadeln aus. Man kristallisiert aus Acetanhydrid um. *Vf* zersetzt sich von 239–243°. Ausb. 220 mg (84% d. Th.). Löslichkeiten⁶⁾: 1 Eisessig, Dioxan, Methyläthylketon, Benzol, Chloroform; ssl Äthanol, Aceton.

C₈H₆Cl₂N₆O₂S₂ (353.2) Ber. C 27.20 H 1.71 Cl 20.08 N 23.80 S 18.15
Gef. C 27.01 H 1.68 Cl 20.30 N 23.23 S 18.72

N,N'-Diacetyl-*N,N'*-bis-[5-chlor-1.3.4-thiodiazolyl-(2)]-hydrazin (*VIa*): Die Lösung von 75 mg *IIC* in 5 ccm kochendem *Acetanhydrid* wird mit 0.5 g Zinkstaub versetzt, wobei Entfärbung eintritt. Nachdem noch 2 Min. gekocht ist, wird heiß abfiltriert und i. Vak. zur Trockne gedampft, da *VIa* in *Acetanhydrid* leicht löslich ist. Man kristallisiert aus Äthanol um. Farblose Nadelchen, Schmp. 217–218°. Ausb. 74.5 mg (76% d. Th.). Löslichkeiten⁶⁾: I Eisessig, Methyläthylketon, Benzol.

$C_8H_6Cl_2N_6O_2S_2$ (353.2) Ber. C 27.20 H 1.71 Cl 20.08 N 23.80 S 18.25
Gef. C 27.34 H 1.76 Cl 19.80 N 23.80 S 18.32

4.4'-Dibenzyl-[2.2'-azo-1.3.4-thiodiazolon-(5)] (*VII*): In einer Lösung von 70 mg Natrium in 15 ccm Methanol und 10 ccm Wasser werden 350 mg *Ia* gelöst und nach Zugabe von 1 ccm *Benzylchlorid* unter Rühren 25 Min. unter Rückfluß gekocht. Der Überschub an *Benzylchlorid* (stöchiometr. Menge 0.35 ccm) ist nötig, da die Reaktion sonst zu langsam und mit schlechter Ausbeute verläuft. Während des Kochens fällt ein rotbrauner Niederschlag aus. Man verdünnt mit Wasser auf 100 ccm und kühlt in Eis. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen kristallisiert man aus Eisessig um. Orangegelbe, mikrokristalline Nadelchen, Schmp. 238 bis 239°. Ausb. 481 mg (77.6% d. Th.).

$C_{18}H_{14}N_6O_2S_2$ (410.5) Ber. C 52.66 H 3.44 N 20.48 S 15.62
Gef. C 52.58 H 3.48 N 20.45 S 15.63 Mol.-Gew. 392 (in Dioxan)

4.4'-Diacetyl-[2.2'-azo-1.3.4-thiodiazolon-(5)] (*VIIa*): Eine Lösung von 230 mg *Ia* in 2 ccm absol. Pyridin und 3 ccm *Acetanhydrid* wird 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Das gebildete Diacetat kristallisiert durch Eiskühlung aus. Durch Umkristallisieren aus *Acetanhydrid* erhält man *VIIa* in feinen gelben Kristallen. Zers.-P. 247–248°. Ausb. 263.5 mg (83.4% d. Th.).

$C_8H_6N_6O_4S_2$ (314.3) Ber. C 30.57 H 1.93 N 26.74 S 20.40
Gef. C 30.83 H 2.10 N 26.51 S 20.28

3.4-Diacetyl-5-oxo-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azin (*IVa*): Einer heißen Lösung von 230 mg *Ia* und 6 ccm Dimethylformamid läßt man etwas kochendes Wasser zutropfen und leitet H_2S bis zur Entfärbung ein. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand zunächst mit 2 ccm *Acetanhydrid* sowie mit 0.5 ccm absol. Pyridin überschichtet und vorsichtig bis zur Lösung erhitzt. Man kocht noch 3 Min. unter Rückfluß, dampft i. Vak. zur Trockene und kristallisiert aus *Acetanhydrid* um. Farblose Kristalle, die sich von 218–230° zersetzen. Ausb. 365 mg (94% d. Th.). Löslichkeiten⁶⁾: II Eisessig; I Chloroform, Aceton, Methyläthylketon; nI Äthanol, Benzol.

$C_{12}H_{12}N_6O_6S_2$ (400.4) Ber. C 35.99 H 3.02 N 20.99 S 16.02
Gef. C 35.78 H 3.01 N 21.10 S 16.20

3.4-Diacetyl-5-thion-1.3.4-thiodiazolidon-(2)-azin (*IVb*): 264 mg *IV* werden mit 2 ccm *Acetanhydrid* und dann mit 0.7 ccm Pyridin überschichtet. Durch diese Reihenfolge wird eine teilweise Dehydrierung von *IV* in der alkalischen Lösung durch den Luftsauerstoff vermieden. Man erhitzt vorsichtig, bis alles unter teilweiser Grün- bis Blaufärbung in Lösung gegangen und diese gelb geworden ist. Anschließend wird noch 3 Min. gekocht. Beim Stehenlassen scheiden sich gelbe Kriställchen aus, die, aus *Acetanhydrid* umkristallisiert, ein Zersetzungsintervall von 184–195° bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 1° pro Min. ab 175° aufweisen. Ausb. 384.5 mg (89% d. Th.).

$C_{12}H_{12}N_6O_4S_4$ (432.5) Ber. C 33.32 H 2.80 N 19.43 S 29.65
Gef. C 33.15 H 2.80 N 19.31 S 29.90

