

*Synthese von V*: 6.61 g (60 mMol) *cis,cis*-Tetramethyl-butadien<sup>5)</sup> wurden mit 7.11 g (50 mMol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester 9 Stdn. auf 100° erwärmt. Die Destillation lieferte 11.6 g (92% d. Th.) 3.4.5.6-Tetramethyl-3.6-dihydro-phthalsäure-dimethylester vom Sdp.<sub>0.03</sub> 90.–93°,  $n_D^{20}$  1.4894. 5.0 g davon wurden mit 3.0 g 5-proz. Palladium-Kohle unter Stickstoff 14 Stdn. auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten lieferte das Auskochen mit Cyclohexan 2.0 g (40% d. Th.) farblose Nadelchen vom Schmp. 127.5°. Die Identität mit dem im vorigen Versuch gewonnenen *V* wurde durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum bewiesen.

## ALFRED GINSBERG und JOACHIM GOERDELER

### Über 1.2.4-Thiodiazole, XIV<sup>1)</sup>

### Thiodiazol-3- und 5-diazoniumsalze<sup>2)</sup>

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 25. Januar 1961)

Thiodiazol-3- und -5-diazoniumsalze wurden nach vier Methoden dargestellt und in wasserfreiem Medium umgesetzt. Mit Alkoholen entstanden Diazoäther; mit Aminen Triazene (mit Anilin daneben oder ausschließlich Aminoazoverbindung); mit Thioharnstoff Azoisothiuroniumsalz; mit Thioäther Dialkylaryl-sulfoniumsalz; mit Halogenionen mit oder ohne Katalysator Halogenthiodiazole. Thermische Zersetzung der Tetrafluoroborate lieferte 3- und 5-Fluorthiodiazole. — Die z. T. neuartigen Reaktionen belegen erneut die ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit dieser Diazoniumverbindungen.

In früheren Veröffentlichungen<sup>3,4)</sup> war die Diazotierbarkeit von 3- und 5-Amino-1.2.4-thiodiazolen festgestellt worden, auch wurden Hinweise gegeben auf die ungewöhnlich hohe Reaktivität der Thiodiazol-5-diazoniumsalze<sup>5)</sup> und ihren leichten Übergang in Nitrosamine<sup>6)</sup>. Beides gab Veranlassung, diese Verbindungen in Substanz herzustellen und mit ihnen außerhalb des üblichen wäßrigen Mediums Versuche anzustellen.

#### 1. DARSTELLUNG

Hierfür wählten wir die umseitigen vier Verfahren:

Allen Wegen ist gemeinsam das Vermeiden oder die Einschränkung von nucleophilen Agentien (Wasser, Alkohol, Halogenionen) und das Anstreben schwerlöslicher Salze mit inaktiven Anionen. Gegenüber den konventionellen Verfahren fällt

1) XIII. Mittell.: J. GOERDELER und M. BUDNOWSKI, Chem. Ber. 94, 1682 [1961].

2) Auszug aus der Dissertat. A. GINSBERG, Univ. Bonn 1957.

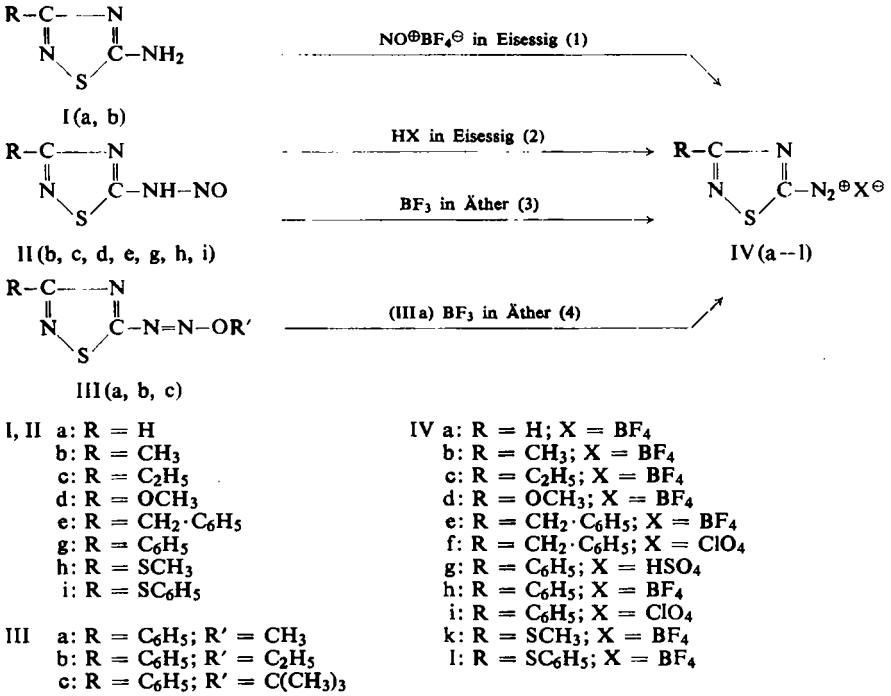
3) J. GOERDELER, Chem. Ber. 87, 57 [1954].

4) J. GOERDELER und A. FINCKE, Chem. Ber. 89, 1033 [1956].

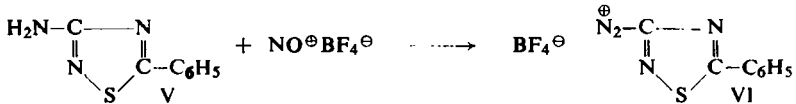
5) J. GOERDELER und H. HAUBRICH, Chem. Ber. 93, 397 [1960].

6) J. GOERDELER und K. DESELAERS, Chem. Ber. 91, 1025 [1958].

die Verwendung der „Mittelstufe“ (Nitrosamin bzw. Diazoäther zwischen Diazotat und Diazoniumsalz gelegen) auf, bedingt durch deren gute Zugänglichkeit. Der Übergang wird mit Proton- oder Lewis-Säuren vollzogen. Die Auswahl der ersteren ist naturgemäß begrenzt; in einigen Fällen bewährten sich Perchlorsäure, Borfluorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure.



Die Einwirkung von Nitrosyl-tetrafluorborat auf das freie Amin stellt nur das Einbeziehen der vorgelagerten Nitrosierungsreaktion dar. Dieser Weg (1) kommt vor allem in Frage, wenn das Nitrosamin ausnahmsweise nicht gut zu erhalten ist (z. B. bei Ia). Nur hiernach konnte ferner 5-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-[diazonium-tetrafluorborat]-(3) (VI) dargestellt werden:



Allgemeiner anwendbar als Weg (2) ist das Borfluorid-ätherat-Verfahren (3). Die z. T. sehr feuchtigkeitsempfindlichen Diazoniumsalze lassen sich auf diese Weise leicht unter völligem Ausschluß von Wasser erhalten. Man gewinnt Tetrafluorborate; die demnach notwendige Disproportionierung des Anions ( $\text{BF}_3\text{OH}^{\ominus} \rightarrow \text{BF}_4^{\ominus}$ ) wird durch einen Überschuß an  $\text{BF}_3$  erreicht (unter unseren Versuchsbedingungen 2 Mol  $\text{BF}_3$  : 1 Mol Nitrosamin, eine weitere Erhöhung bewirkt merkbare Löslichkeit

des Diazoniumsalzes). Unser Verfahren geht auf die Arbeiten von H. MEERWEIN zurück, der den hohen Nutzen von  $\text{BF}_3$  zur Ablösung von OR-Gruppen oft gezeigt hat (z. B. l. c.<sup>7)</sup>).

Die Variante (4) verläuft sehr glatt, ihr praktischer Wert hängt von der Art und Weise der Diazoäther-Gewinnung ab.

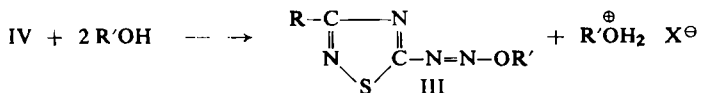
Die Farbe der Verbindungen IV variiert mit den Resten R. Aliphatische sind farblos, aromatische gelb, Alkylmercaptoderivate orangerot. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Reste sich nicht in Konjugationsstellung zur Diazoniumgruppe befinden.

Die Stabilität ist beträchtlich. Kleinere Mengen zersetzen sich auf der Heizbank ruhig, größere verpuffen beim Erhitzen. Stoß- oder Reibungsempfindlichkeit wurde nicht beobachtet, so daß das Arbeiten mit diesen Substanzen im Labormaßstab weitgehend ungefährlich ist. Eine Ausnahme bilden allerdings die Perchlorate, die hochbrisant sind und auch bei Reibung usw. explodieren können (ein Glasfiltertiegel mit 1–2 g Substanz wurde bei gelegentlicher Zündung durch Reiben in Glasstaub verwandelt).

Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit, kenntlich an schneller Verfärbung, zeigen besonders die niedersten Glieder (IVa–d). Im Gegensatz hierzu sind Phenyl- und Methylmercapto-Verbindungen auch an der Luft längere Zeit unter Lichtausschluß beständig. Die relativ gute Löslichkeit der Salze in Acetonitril und Aceton gibt günstige Voraussetzungen für weitere Umwandlungen.

## 2. UMSETZUNGEN MIT ALKOHOLEN ZU DIAZOÄTHERN

Die Diazoniumsalze IV reagieren mit Alkoholen durch einfaches Verrühren bei Raumtemperatur:



Ein Überschuß an Alkohol erwirkt, daß die reversible Reaktion (vgl. Verfahren (2) und (4) zur Herstellung von IV) weitgehend nach rechts abläuft. Vereinfachend kann auch das rohe Gemisch von Nitrosamin und überschüssiger Schwefelsäure mit dem Alkohol in Gegenwart von Pyridin gleichartig umgesetzt werden.

Diese anspruchslöse Synthese findet kein Gegenstück in der Benzolreihe<sup>8)</sup>. Hier können bekanntlich viele Diazoniumsalze aus ihrer äthanolischen Lösung mit Äther unverändert ausgefällt werden. Bei solchen Vertretern, die elektronenanziehende Substituenten tragen und deshalb für den Vergleich besonders in Frage kommen, treten offenbar schon bei niedriger Temperatur Stickstoffabspaltungen auf. Z. B. erfährt nach TH. CURTIUS und G. M. DEDICHEN<sup>9)</sup> 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumnitrat beim Lösen in Äthanol sofort Zersetzung unter stürmischer Gasentwicklung. Vermutlich handelt es sich um einen Redoxvorgang, der allgemein bei den elektronen-

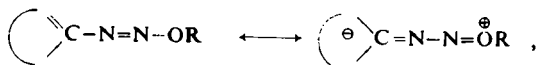
<sup>7)</sup> H. MEERWEIN, *Angew. Chem.* **67**, 374 [1955].

<sup>8)</sup> Diazoäther mit aliphatischen Resten wurden durch Alkylierung von Silberdiazotaten (H. VON PECHMANN und L. FROBENIUS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **27**, 672 [1894]) und durch Einwirkung von Diazomethan auf Diazohydroxyd (O. DEGNER und H. VON PECHMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **30**, 647, Anm. 2 [1897]) gewonnen.

<sup>9)</sup> *J. prakt. Chem.* [2] **50**, 268 [1894].

anziehend substituierten Diazoniumsalzen gegenüber der Phenyläther-Bildung in den Vordergrund tritt<sup>10)</sup>.

Die deutlich größere „Haftfestigkeit“ der Diazogruppe in unseren Verbindungen beruht vermutlich auf der Mesomerie



die beim Dinitrobenzolderivat wegen nicht möglicher Koplplanarität der *o*-NO<sub>2</sub>-Gruppe gehemmt ist. Bei der Erörterung der unterschiedlichen Kupplungsaktivitäten war eine entsprechende Ansicht geäußert worden<sup>5)</sup>.

Von Ig abgeleitet, sind nunmehr die beiden folgenden Isomeren bekannt:

Td-N=N-OCH<sub>3</sub><sup>11)</sup> farblos, Schmp. 105–106°, λ<sub>max</sub> 252 bzw. 318 mμ (log ε 4.46  
bzw. 3.18)

Td-N(CH<sub>3</sub>)-N=O<sup>6)</sup> gelb, Schmp. 151–152.5°, λ<sub>max</sub> 255 bzw. 320 mμ (log ε 4.32  
bzw. 3.38)

Sie stehen zueinander in einer ähnlichen Beziehung wie Imidsäureester und *N*-Alkylsäureamid.

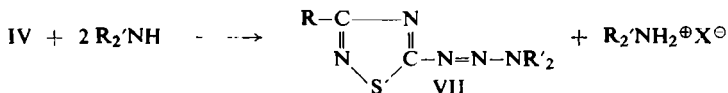
Über die sterische Zuordnung der Diazoäther, wie auch diejenige aller übrigen kovalenten Diazoverbindungen dieser Arbeit können wir nichts aussagen.

Die Verbindungen III kuppeln für sich, z. B. mit Dimethylanilin in Methanol, praktisch nicht. Geringe Säurekonzentrationen genügen jedoch, um das Kupplungsvermögen herzustellen. So setzt sich z. B. β-Naphthol ohne fremde Säure in einigen Stunden quantitativ zum Azofarbstoff um. Es ist bezeichnend, daß das Nitrosamin II unter gleichen Bedingungen vorwiegend Triazen bildet, allerdings viel langsamer. — Gleiches Triazen läßt sich auch aus der Kombination von Diazoäther mit Nitrosamin gewinnen, wie schon früher<sup>12)</sup> berichtet.

Die Diazoäther sind etwas lichtempfindlich; aus dem orangeroten Zersetzungsprodukt von IIIa wurde das entsprechende Azoxythiodiazol<sup>12)</sup> isoliert.

### 3. UMSETZUNGEN MIT AMINEN

Die Lösungen der Diazoniumsalze in Acetonitril reagieren mit aliphatischen und aromatischen Aminen fast momentan zu Triazenen:



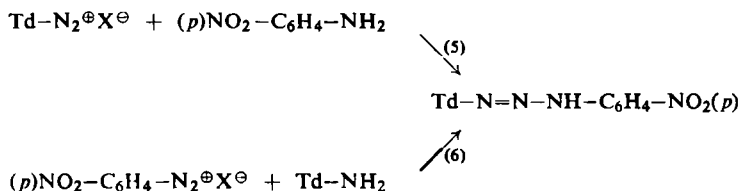
Diese Kupplung geschieht auch noch mit mäßig desaktivierten Aminen, wie *o*- und *p*-Nitranilin sowie 5-Amino-1.2.4-thiodiazolen. Nicht reagieren 2.4- und 3.6-Dinitroanilin. Es zeigen sich also Parallelen zu den Basizitäten.

<sup>10)</sup> A. HANTZSCH und R. VOCK, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 2061 [1903].

<sup>11)</sup> Td bedeutet hier und in allen folgenden Beispielen 3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5). Die Spektren wurden in Dioxan aufgenommen.

<sup>12)</sup> J. GOERDELER, K. DESELAERS und A. GINSBERG, Chem. Ber. 93, 963 [1960].

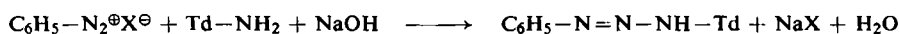
Die Methode eignet sich naturgemäß besonders zur Darstellung gemischter Triazene (die symmetrischen der Thiodiazolreihe erhält man einfacher aus den Nitrosaminen<sup>12)</sup>); in manchen Fällen kann die Synthese von den beiden umgekehrten Systemen ihren Ausgang nehmen, wie z. B.



Es ist aber bezeichnend, daß Weg (5) Sekunden, Weg (6) einige Tage erfordert.

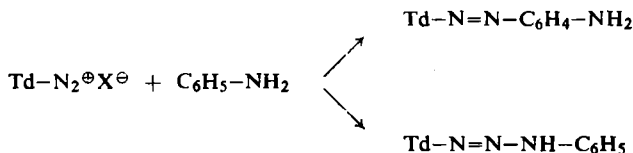
Das Entstehen gleicher Triazene in solchen Fällen beweist, daß keine Kupplungen am Kern des Heterocyclus eintreten.

Wird bei Weg (6) Benzoldiazoniumsalz eingesetzt, so geschieht nichts, vereinigt man aber die Partner in wäßriger Lösung und läßt Natronlauge zutropfen, so wird sehr schnell das Triazen gebildet:



vermutlich, weil ein Teil des Amins dissoziiert vorliegt.

Mit Anilin als Kupplungspartner beobachteten wir nebeneinander das Entstehen von Triazen und Aminoazo-Verbindung:



Allerdings gewannen wir den Eindruck, daß die Bildung des Azofarbstoffs relativ stärker gegen Ende der Zugabe des Diazoniumsalzes zum vorgelegten Anilin auftrat. Damit steht wohl in Zusammenhang, daß die prozentualen Anteile der beiden Endprodukte vom Molverhältnis der Ausgangsverbindungen abhängen. Z. B. ergaben Ansätze mit 2 Mol Anilin (auf 1 Mol Diazoniumsalz) 25% Triazen und 63% Azoverbindung; mit 10 Mol Anilin 44% bzw. 42%. Vereinigte man das Diazoniumsalz in Acetonitril mit Anilinium-tetrafluorborat, so fiel nach mehreren Stunden die Azoverbindung in 80-proz. Ausbeute ohne Beimengung von Triazen an.

Die Versuche zeigen damit eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionsrichtung von der Acidität, wie sie auch sonst<sup>13)</sup> auf diesem Gebiet beobachtet worden ist.

Im vorliegenden Fall kann es sich nicht um eine Sekundärumlagerung des Triazens handeln, da diese sehr säureresistente Verbindung (vgl. auch l. c.<sup>12)</sup>) unter den Versuchsbedingungen stabil ist.

Das quartäre Trimethyl-phenyl-ammonium-tetrafluorborat kuppelt im Gegensatz zu dem primären Ammoniumsalz nicht.

<sup>13)</sup> K. HOLZACH, Die aromatischen Diazoverbindungen, S. 114, F. Enke Stuttgart 1947.

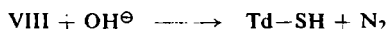
## 4. UMSETZUNGEN MIT VERBINDUNGEN DES ZWEIWERTIGEN SCHWEFELS

Wie andere Diazoniumsalze reagieren IV mit Thiolen. Hier wurde als Partner nur 3-Phenyl-5-mercapto-thiodiazol gewählt, das in 95-proz. Ausbeute den gelben, recht stabilen Azokörper (vermutlich einen Diazothioäther) lieferte. — Interessanter ist die glatte Addition von Thioharnstoff:



Die Verbindung VIII ist, anders als ein entsprechendes Derivat des *p*-Nitro-benzols<sup>14)</sup> — so stabil, daß sie z. B. ganz normal aus siedendem Aceton umkristallisiert werden kann. Ihre Salzstruktur führte uns zur Formulierung als *S*-Azoverbindung.

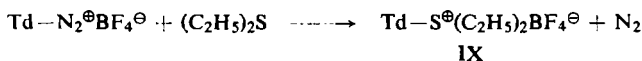
In Alkali geht die Substanz unter Rotfärbung in Lösung und spaltet Stickstoff ab; nach Beendigung läßt sich aus dem nun hellgelben Ansatz das entsprechende Thiol isolieren:



Ohne Farbreaktion wird das Gleiche durch überschüssigen Thioharnstoff bewirkt.

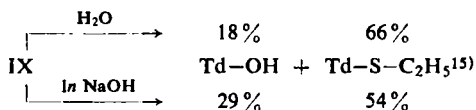
In Methanol kuppelt VIII langsam mit Dimethylanilin. Die Geschwindigkeit wird, anders als bei den Diazoäthern, durch Säure nicht deutlich katalysiert, vermutlich wegen des bereits kationischen Zustandes der Endgruppe.

Ebenfalls recht glatt, jedoch unter Austritt von Stickstoff, verläuft die Umsetzung mit Diäthylsulfid:



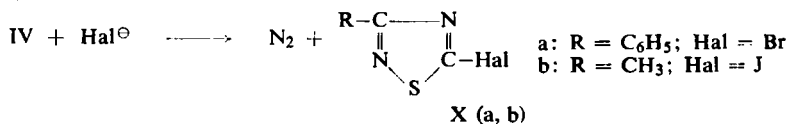
Hier liegt unseres Wissens der erste Fall einer derartigen Sulfoniumsalz-Bildung vor; sie dürfte auch nur bei hochaktiven Verbindungen gelingen. — Diäthyläther ist gegenüber unseren Diazoniumsalzen resistent.

Es sei hier eingeflochten, daß das Sulfoniumsalz IX hydrolytisch in zwei Richtungen zerfällt, wobei das Mengenverhältnis vom pH-Wert abhängt:



## 5. UMSETZUNGEN MIT HALOGENIONEN

Die Diazoniumsalze IV reagieren ohne Katalysator mit Chlor-, Brom- oder Jodionen:



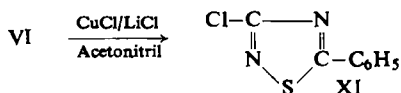
<sup>14)</sup> M. BUSCH und K. SCHULZ, J. prakt. Chem. (N. F.) 150, 173 [1938].

<sup>15)</sup> Die Verbindung wurde zur Sicherung unabhängig aus  $\text{Td}-\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{C}(\text{NH}_2)_2^{\oplus}\text{Br}^{\ominus} + \text{KOH}$  hergestellt.

Eine kovalente Diazoverbindung tritt hierbei ebensowenig in Erscheinung wie bei dem gerade besprochenen Beispiel. Das besagt natürlich noch nichts über den eigentlichen Ablauf. Nur halten wir eine  $S_N1$ -Reaktion (primäre Abspaltung des Stickstoffmoleküls), die bei anderen Diazoniumsalzen nachgewiesen wurde<sup>16)</sup>, wegen der starken Elektronenaffinität des Heterocyclus für unwahrscheinlich.

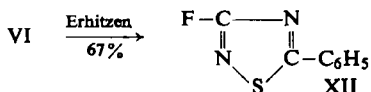
Dieses sichere, jedoch umständliche Verfahren kann z. B. dann einspringen, wenn die Halogenthiodiazole nicht unmittelbar aus den Aminen durch Diazotierung in Salzsäure usw. zugänglich sind. Das ist bei einigen Verbindungen mit stark elektronenziehenden Gruppen in 3-Stellung ausgeprägt der Fall<sup>17)</sup>.

Wesentlich anders verhält sich das isomere 5-Phenyl-thiodiazol-3-diazoniumsalz (VI): es reagiert unmittelbar nur mit Jodionen; beim Versuch mit Chlorid und Bromid wurde lediglich etwas 3-Hydroxy-5-phenyl-thiodiazol, das F. KURZER und S. A. TAYLOR<sup>18)</sup> jüngst näher beschrieben haben, isoliert. Wie in ähnlichen Fällen helfen hier die entsprechenden Kupfer(I)-Salze weiter. Derartig katalysierten Umsetzungen begegnen auch in Acetonitril keine Schwierigkeiten, da z. B. Kupfer(I)-chlorid und Lithiumchlorid, beide für sich schwerlöslich, zu einem leicht löslichen tief farbigen Komplex im Verhältnis 1 : 2 zusammentreten.

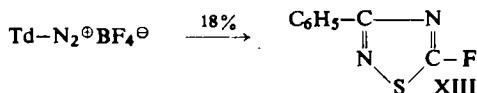


Günstige Bedingungen zur katalysierten Darstellung des 3-Chlor- und -Brom-5-phenyl-thiodiazols in wäßrigem Medium wurden neuerdings in der eben zitierten Arbeit<sup>18)</sup> von F. KURZER angegeben. Es ist interessant, daß die Jodverbindung in Wasser nicht erhältlich war; ein Wechsel des Mediums wirkt sich also vorteilhaft aus.

Das vergleichsweise normale Verhalten des 3-Diazoniumsalzes (VI) findet sich schließlich auch in der guten Anwendbarkeit der Balz-Schiemann-Reaktion<sup>19)</sup>:



Wesentlich schwieriger gestaltete sich die gleichartige Umwandlung der 5-Diazonium-Verbindung:



Zu dem hohen Zersetzungspunkt trat als weiteres Hindernis die Adduktbildung des Thiodiazols mit  $\text{BF}_3$ , die ein schnelles Entfernen aus der heißen Reaktionszone erschwerte.

<sup>16)</sup> C. K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, S. 799ff., Cornell University Press, Ithaka, New York 1953.

<sup>17)</sup> J. GOERDELER und H. RACHWALSKY, Chem. Ber. 93, 2190 [1960].

<sup>18)</sup> J. chem. Soc. [London] 1960, 3234.

<sup>19)</sup> G. BALZ und G. SCHIEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1186 [1927].

Die Fluoratome in den isomeren Verbindungen sind in ihrer Austauschfähigkeit durchaus unterschiedlich. XIII reagiert mit Ammoniak in kurzer Zeit zum Amin, XII benötigt hierzu viele Stunden<sup>20)</sup>.

#### 6. VERGLEICHE

Die besondere Stellung der hier untersuchten Diazoniumsalze geht aus folgenden vergleichenden „Stichproben“ hervor:

	Reaktion unter Erhaltung der Diazogruppe mit	Reaktion unter Abspaltung von N <sub>2</sub> (unkatalysiert, 20°) mit
Benzoldiazoniumsalz	OH <sup>⊖</sup> , Phenolat, Amin, CN <sup>⊖</sup>	J <sup>⊖</sup>
Thiodiazol-5-diazoniumsalz <sup>21)</sup>	H <sub>2</sub> O, ROH, Nitranilin, <i>m</i> -Xylol	Cl <sup>⊖</sup> , R <sub>2</sub> S

Zwischen diesen beiden ziemlich extremen Typen liegen die elektronenanziehend substituierten Benzoldiazoniumsalze und auch Thiodiazol-3-diazoniumsalz (dessen Mesomerieverhältnisse offenbar ganz anders sind als beim 5-Isomeren).

Die Anwendungsbreite der Benzoldiazoniumsalze kann in manchen Fällen durch Wahl eines stärker alkalischen Bereiches vergrößert werden. Dem sind beim Thiodiazol Grenzen gesetzt, sofern in wäßrigem Medium gearbeitet wird. Die volle Kapazität dieser Verbindungen (und anderer reaktiver Diazoniumsalze) kann erst beim Übergang zum nichtwäßrigen Lösungsmittel ausgeschöpft werden. Die in dieser Arbeit beschriebenen Umsetzungen in Acetonitril<sup>22)</sup> haben hierfür Beispiele erbracht; sie lassen sich sicher durch eine Reihe weiterer vermehren. Hierdurch können die Grenzen der aromatischen Diazochemie erweitert werden.

Den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, danken wir verbindlich für freundliche Hilfe.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>23)</sup>

#### 1. Diazoniumsalze

a) 1.2.4-Thiodiazol-[diazonium-tetrafluorborat]-(5) (IVa): 6.40 g Nitrosyl-tetrafluorborat (55 mMol) wurden in 35 ccm eines auf -5° gekühlten Eisessig/Propionsäure-Gemisches (4+1) gegeben. In diese Mischung wurden unter ständiger Temperaturkontrolle (-5° bis maximal 0°, Thermometer als Rührstab) 5.55 g Ia<sup>3)</sup> (55 mMol) eingetragen. Eine geringe Gasentwicklung ließ sich besonders anfangs nicht ganz vermeiden. Das Reaktionsgemisch blieb dann 2 Stdn. bei -5° stehen, wobei das Diazoniumsalz auskristallisierte. Anschließend wurde bei -5° in einer geschlossenen Apparatur abgesaugt, mit 15 ccm Eisessig/Propionsäure (4+1) und mehrere Male mit absol. Äther gewaschen. Getrocknet wurde über konz. Schwefelsäure bei -5 bis -10° i. Vak. Ausb. 4.74 g (43% d. Th.). Farblose feine Nadeln, leicht löslich in Acetonitril und Aceton, schwer löslich in Eisessig, extrem feuchtigkeitsempfindlich. An der

<sup>20)</sup> Kinetische Messungen, die nicht nur diesen Unterschied (s. hierzu auch l. c.<sup>18)</sup>), sondern auch die starke Überlegenheit des 5-Fluor-thiodiazols gegenüber dem 5-Chlor-thiodiazol demonstrieren, wurden von K. H. HELLER (Dissertat. Univ. Bonn 1957) ausgeführt.

<sup>21)</sup> Vgl. auch A. TREIBS und R. ZIMMER-GALLER, Liebigs Ann. Chem. 627, 166 [1959].

<sup>22)</sup> Bei stark basischen Reagenzien ist auch Acetonitril nicht mehr geeignet. Schwierigkeiten, die vermutlich mit der Dissoziation dieses Lösungsmittels zusammenhängen, traten z. B. auf bei Phenolat sowie tertiärem Amin.

<sup>23)</sup> Die Schmp. wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt; sie sind korrigiert. Gelegentlich wurde eine Kofler-Heizbank benutzt (Bezeichnung: Bank).



Luft färbt sich das Salz sofort gelb, schließlich zerfließt es unter Gasentwicklung. Schmp. 105° (Zers., Bank).

$C_2HN_4S]BF_4$  (199.9) Ber. N 28.00 Gef. N 27.67

b) 3-Methyl-1.2.4-thiodiazol-[diazonium-tetrafluorborat]-(5) (IVb)

α) Aus dem Amin und Nitrosyl-tetrafluorborat: 1.15 g Nitrosyl-tetrafluorborat (9.82 mMol) und 1.17 g Ib<sup>3</sup> wurden, wie vorstehend beschrieben, in 7 ccm Eisessig/Propionsäure (4+1) umgesetzt. Ausb. 1.07 g (50% d. Th.).

β) Aus dem Nitrosamin und Borfluorid-ätherat: 672 mg IIb<sup>6</sup> (4.67 mMol) wurden, in 3 ccm Äther suspendiert, bei 0° mit 1.33 g Borfluorid-ätherat (9.34 mMol) versetzt. Das Nitrosamin löste sich mit leicht gelber Farbe. Nach 20 Min. wurden bei 0° langsam 60 ccm Äther eingetragen, wonach das Diazoniumsalz innerhalb von 2 Stdn. auskristallisierte. (Isolierung unter Feuchtigkeitsausschluß.) Ausb. 0.59 g (60% d. Th.). Farblose Nadeln, leicht löslich in Acetonitril und Aceton, unlöslich in Äther, sehr feuchtigkeitsempfindlich. Schmp. 98° (Zers., Bank).

$C_3H_3N_4S]BF_4$  (212.0) Ber. N 26.40 Gef. N 26.00

c) 3-Äthyl-1.2.4-thiodiazol-[diazonium-tetrafluorborat]-(5) (IVc): 790 mg IIc<sup>6</sup> (5 mMol) und 1.42 g Borfluorid-ätherat (10 mMol) gaben in 3 ccm Äther bei 0° eine hellbräunliche, gelbe Lösung. Nach 20 Min. wurden 30 ccm Äther zugegeben, wobei das Diazoniumsalz auszukristallisieren begann. Nach 2 Stdn. bei 0° wurde abgesaugt (Feuchtigkeitsausschluß). Ausb. 0.84 g (74% d. Th.). Meist sechseckige, gut ausgebildete Blättchen, frisch farblos, an der Luft schnell gelb anlaufend. Schmp. 121° (Zers., Bank).

$C_4H_5N_4S]BF_4$  (228.0) Ber. N 24.53 Gef. N 24.16

d) 3-Methoxy-1.2.4-thiodiazol-[diazonium-tetrafluorborat]-(5) (IVd): 528 mg 5-Nitrosamino-3-methoxy-1.2.4-thiodiazol (II d)<sup>6</sup> (3.3 mMol) und 900 mg Borfluorid-ätherat (6.4 mMol) reagierten in 3 ccm Äther bei 0°. Nach 2 Stdn. war ein Teil des Diazoniumsalzes auskristallisiert. Durch 12 ccm Äther wurde die Abscheidung vervollständigt und unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt. Ausb. 0.66 g (88% d. Th.). Farblose derbe kleine Kristalle; an der Luft schnell Gelbfärbung unter Zersetzung. Schmp. 88–92° (Zers., Bank).

$C_3H_3N_4OS]BF_4$  (230.0) Ber. N 24.33 Gef. N 24.04

e) 3-Benzyl-1.2.4-thiodiazol-[diazonium-tetrafluorborat]-(5) (IVe)

α) Aus dem Nitrosamin in Eisessig/Borfluorwasserstoffsäure: 220 g IIe<sup>6</sup> (10 mMol) wurden bei 0° in einem Gemisch aus 6 ccm konz. (ca. 67-proz.) Borfluorwasserstoffsäure und 6 ccm Eisessig gelöst. Nach 10 Min. wurde durch kurzes Anwärmen auf etwa 20° und Reiben mit einem Glasstab die Kristallisation des Diazoniumsalzes eingeleitet. Nach einer weiteren halben Stunde bei 0° wurde abgesaugt (normale Nutsche), mit wenig Eisessig und anschließend mit Petroläther oder absol. Äther gewaschen. Ausb. 1.95 g (67% d. Th.). Schwach hellgelbe Blättchen; durch Licht und Feuchtigkeit langsame Zersetzung unter Gelb- bis Braunfärbung. Schmp. 165° (Zers., Bank).

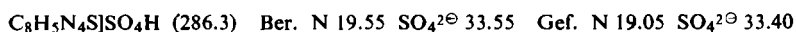
$C_9H_7N_4S]BF_4$  (290.1) Ber. N 19.30 Gef. N 19.05

β) Aus dem Nitrosamin mit Borfluorid-ätherat: 1.28 g IIe<sup>6</sup> (5.75 mMol), in 5 ccm Äther suspendiert, lösten sich nach Zugabe von 1.60 g Borfluorid-ätherat (12 mMol) bei 0°. Als bald begann das Diazoniumsalz auszukristallisieren. Nach 10 Min. wurden 10 ccm Äther zugegeben. Nach 1 Stde., bei 0°, wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen (normale Nutsche). Ausb. 1.11 g (87% d. Th.).

γ) 3-Benzyl-1.2.4-thiodiazol-diazoniumperchlorat-(5) (IVf): IIe<sup>6</sup> wurde in gleicher Konzentration wie bei e) in einem 1:1-Gemisch von Eisessig und Perchlorsäure (70-proz., d 1.67)

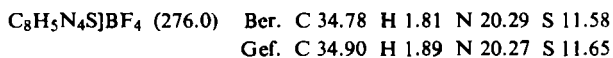
gelöst und entsprechend behandelt. 0.73 g lieferten 0.71 g Diazoniumperchlorat (71% d. Th.). Explodiert bei ca. 120° (Bank) mit scharfem Knall nach 3 Sek. Auch kleinste Mengen vorsichtig handhaben!

g) *3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-diazoniumhydrogensulfat*-(5) (IVg): 2.60 g IIg<sup>6</sup> (12.6 mMol) wurden bei 0° in ein Gemisch von 2.7 ccm konz. Schwefelsäure (d 1.84) mit 20 ccm Eisessig und 5 ccm Propionsäure eingetragen und 6 Stdn. bei langsam auf 20° ansteigender Temperatur (Feuchtigkeitsausschluß) gerührt. Anschließend wurde 1 Stde. auf 0° gekühlt und dann abgesaugt. Gewaschen wurde mit Eisessig, anschließend mit Äther. Ausb. 2.95 g (82% d. Th.). Gelbes, mikrokristallines Pulver. Das Diazoniumhydrogensulfat ist hygroskopisch (Gegensatz zum Fluorborat) und daher nicht sehr lagerbeständig. Schmp. 138° (Zers., Bank).



h) *3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-[diazonium-tetrafluorborat]*-(5) (IVh)

α) *Aus dem Nitrosamin in Eisessig/Borfluorwasserstoffsäure*: 69 g IIg<sup>6</sup> (0.335 Mol) wurden in 670 ccm Eisessig/Propionsäure (4+1) bei 0° suspendiert. In die unter Feuchtigkeitsausschluß gerührte Mischung wurden 106 g konz. Borfluorwasserstoffsäure (ca. 65-proz., 0.79 Mol) gegeben. Unter ständigem Rühren wurde innerhalb von 6 Stdn. langsam auf 20° angewärmt, nachfolgend 1 Stde. lang auf 0° gekühlt. Ohne nennenswerte Gasentwicklung erfolgte dabei die Umsetzung zum Diazoniumsalz. Nach dem Absaugen (gewöhnliche Nutsche mit Papierfilter) wurde mit Eisessig, dann mit Äther gewaschen. Ausb. 82 g (89% d. Th.). Sattgelbe, sechskantige Prismen; mäßig löslich in Acetonitril und Aceton, sehr schwer löslich in Eisessig. Schmp. 212° (Zers., Bank).



β) *Aus dem Nitrosamin und Borfluorid-ätherat*: 206 mg IIg<sup>6</sup> (1 mMol) gaben mit 285 mg Borfluorid-ätherat (2 mMol) in 3 ccm Äther bei Raumtemperatur nach 20 Min. analysenreines Diazoniumtetrafluorborat. Ausb. 273 mg (99% d. Th.). Gef. N 20.36.

γ) *Aus dem Diazoäther und Borfluorid-ätherat*: 220 mg *3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-diazomethyläther*-(5) (III a) (1 mMol) wurden, in 4 ccm Äther gelöst, sehr langsam mit einer Lösung von 230 mg Borfluorid-ätherat (1.6 mMol) in 2 ccm Äther versetzt. Das Diazoniumsalz fiel sofort aus. Ausb. 270 mg (98% d. Th.). Gef. N 20.22.

i) *3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-diazoniumperchlorat*-(5) (IVi): Darstellung wie bei g) angegeben, jedoch unter Ersatz der Schwefelsäure durch 6 ccm 70-proz. Perchlorsäure (d 1.67). Aus 2.60 g IIg (12.6 mMol) wurden 3.27 g Diazoniumperchlorat (90% d. Th.) erhalten, das auf einem Papierfilter abgesaugt und ausgewaschen wird, auf keinen Fall auf einer Porzellanfritte, da deren Reibflächen-Eigenschaft beim Austragen leicht zur Explosion führen kann. Auch Tropfen von Pyridin oder verd. Ammoniakgas können die Substanz zur Explosion bringen! Sattgelbe Kristalle, Schmp. ca. 170° (Explosion).



k) *3-Methylmercapto-1.2.4-thiodiazol-[diazonium-tetrafluorborat]*-(5) (IVk): Der Suspension von 996 mg IIh<sup>24</sup> (5.65 mMol) in 10 ccm Äther setzte man 1.6 g Borfluorid-ätherat (11.6 mMol) zu. Im Verlaufe einer Stunde ging das leicht gelbliche Nitrosamin in das orange-farbene Diazoniumsalz über. Ausb. 1.19 g (85.5% d. Th.). Prächtig rotorangefarbene Kristalle. Schmp. 144° (Zers., Bank).



<sup>24</sup>) J. GOERDELER und P. LINDEN, Chem. Ber. 89, 2742 [1956].

l) 3-Phenylmercapto-1.2.4-thiodiazol-[diazonium-tetrafluorborat]-(5) (IVI): 476 mg *Ili*<sup>24</sup> (2 mMol) wurden, in 3 ccm Äther gelöst, mit 570 mg Borfluorid-ätherat versetzt. Allmählich schied sich das Diazoniumsalz aus. Nach 20 Min. wurde das 5fache Volumen Äther zugefügt und nach 1 stdg. Stehenlassen bei 0° abgesaugt. Ausb. 357 mg (58% d. Th.). Orangerote Kristalle, Schmp. 163° (Zers., Bank).

$C_8H_5N_4S_2]BF_4$  (308.1) Ber. N 18.18 Gef. N 17.83

m) 5-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-[diazonium-tetrafluorborat]-(3) (VI): 250 g *V*<sup>4</sup> (14.1 mMol) wurden bei -5° in eine gut gerührte Suspension von 1.75 g Nitrosylfluorborat (15 mMol) in 10 ccm Eisessig/Propionsäure (1+1) eingetragen. Die Kristallisation des Diazoniumsalzes setzte sofort ein. Nach 1 1/2 Stdn. bei -5° wurde abgesaugt (normale Nutsche) und mit Eisessig, anschließend mit absol. Äther (Raumtemperatur) gewaschen. Ausb. 3.15 g (81% d. Th.). Farblose, glänzende Blättchen, Schmp. 65° (Zers., Bank). Das Salz wurde meist ätherfeucht weiterverarbeitet, da es trocken nach einiger Zeit (1/2—1 Stde.) bei Raumtemperatur unter Aufzischen in 3-Fluor-5-phenyl-1.2.4-thiodiazol übergeht.

## 2. Zur Darstellung von Nitrosyl-tetrafluorborat nach G. Balz und E. Mailänder<sup>25</sup>

a) Konz. Borfluorwasserstoffsäure: In einer Platinschale wurden 30.3 g Borsäure (0.49 Mol) in 101.7 g 40-proz. Fluorwasserstoffsäure (2.03 Mol HF) eingetragen und auf einer Heizplatte bis zum Rauchen eingeengt. Die Gewichtsabnahme betrug 67 g. Titration der konz. Säure ergab 65.7 Gew.-% HBF<sub>4</sub>.

b) Nitrosyl-tetrafluorborat: Die Platinschale mit konz. Borfluorwasserstoffsäure wurde in einen mit Phosphorpentoxyd beschickten Exsikkator gebracht, durch dessen tubulierten Deckel ein Zuleitungsrohr für Distickstofftrioxyd bis dicht über die Borfluorwasserstoffsäure führte. Für Druckausgleich wurde durch eine mit einem Kaliumnitratrohr versehene Öffnung gesorgt. In langsamem Strom leitete man gut getrocknetes Distickstofftrioxyd (aus Natriumnitrit und 50-proz. Schwefelsäure) ein. Von Zeit zu Zeit wurde durch Umschwenken die sich bildende Kristallhaut zerstört. Nach 8—10 Stdn. wurde die Umsetzung abgebrochen, das Nitrosylfluorborat auf einer Platinnutsche abgesaugt und gut abgepreßt. Das nur umständlich oder langwierig zu trocknende Salz wurde in Vereinfachung der Vorschrift<sup>25</sup> für die hier beschriebene Darstellung von Diazoniumsalzen mit wenig Eisessig und anschließend mit absol. Äther gewaschen. Nach kurzer Trocknung bei vermindertem Druck über konz. Schwefelsäure war das Nitrosylfluorborat gebrauchsfertig.

## 3. Diazoäther

a) 3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-diazomethyläther-(5) (IIIa)

α) 2.5 g *IVh* (9.06 mMol) wurden bei Raumtemperatur in 25 ccm Methanol gegeben und die Mischung gerührt, bis das gelbe Diazoniumsalz gelöst, und der farblose Diazoäther auskristallisiert war. Nach dieser nur wenige Minuten beanspruchenden Reaktion wurde mit 50 ccm Wasser versetzt und das gut kristallisierte, schon recht reine Produkt abgesaugt. Ausb. 1.95 g (98% d. Th.). Ganz rein und in besonders schönen Kristallen wurde der Diazoäther aus siedendem 50-proz. Methanol (150 ccm pro Gramm) unter Zusatz von A-Kohle und einer Spatelspitze Natriumhydrogencarbonat erhalten (Ausbeuteverlust 36%). Farblose, feine Nadeln, Schmp. 105—106°, unter langsamer Gasentwicklung; löslich in Benzol, Äther und Methanol; unlöslich in Wasser; sehr säureempfindlich.

$C_9H_8N_4OS$  (220.2) Ber. N 25.45 Gef. N 25.69

β) 1.030 g *Ilg* (5 mMol) wurden in eine auf 0° gekühlte Mischung von 5 ccm Methanol und 3 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Der entstandene gelbe Brei wurde zur Vervollstän-

<sup>25</sup> Z. anorg. allg. Chem. 217, 161 [1934].

digung der Diazoniumsalzbildung  $\frac{1}{2}$  Stde. bei langsamem Temperaturanstieg auf  $20^\circ$  gerührt. Nach Zugabe von 5 ccm Methanol ließ man die Suspension unter Kühlung ( $0^\circ$ ) in ein Gemisch von 20 ccm Methanol mit 10 ccm Pyridin eintropfen. Es entstand eine schwach orangefarbene Lösung. Zur Abscheidung des Diazoäthers wurde die filtrierte Lösung langsam in 100 ccm einer 10-proz. wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung gerührt. Es schied sich eine bald zusammenballende Fällung des Diazoäthers aus. Rohausb. 0.78 g (71% d. Th.), leicht bräunlich. Durch einmaliges Umkristallisieren (s. o.) wurde der Diazoäther rein erhalten. Reinausb. 0.50 g (46% d. Th.).

b) *3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-diazoäthyläther-(5) (IIIb)*: 1 g IVh (3.6 mMol) wurden in 10 ccm Acetonitril suspendiert und 4 ccm Äthanol zugegeben ( $20^\circ$ ). Unter Umrühren ging die Umsetzung rasch vonstatten. Nach 10 Min. hatte sich eine fast farblose Lösung gebildet. Sie wurde in eine Lösung von 1 g Natriumhydrogencarbonat in 30 ccm Wasser eingetragen und der ausgefallene Diazoäther gesammelt. Ausb. 0.80 g (95% d. Th.). Zur Analyse wurde aus 30 ccm 50-proz. Äthanol umkristallisiert. Feine farblose Nadeln, Schmp.  $74^\circ$ .

$C_{10}H_{10}N_4OS$  (234.3) Ber. N 23.88 Gef. N 24.17

c) *3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-diazo-tert.-butyläther-(5) (IIIc)*: Wie voranstehend aus 4 ccm tert.-Butylalkohol. Ausb. 0.75 g (79% d. Th.). Farblose Nadeln, Schmp.  $81.5-83^\circ$  (aus tert.-Butylalkohol/Wasser).

$C_{12}H_{14}N_4OS$  (262.3) Ber. N 21.35 Gef. N 21.48

#### 4. Triazene

a) *3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-diazopiperidid-(5)*: Die Suspension von 552 mg IVh (2 mMol) in 4 ccm Acetonitril wurde langsam in eine auf  $-10^\circ$  gekühlte Lösung von 340 mg Piperidin (4 mMol) in 6 ccm Acetonitril eingetragen. Es bildete sich eine rotbraune, klare Reaktionslösung. Bei  $-10^\circ$  wurde tropfenweise Wasser zugegeben (24 ccm). Der gelbe, körnige Niederschlag wurde aus 10 ccm 80-proz. Methanol umkristallisiert. 366 mg hellgelbe, kompakte Kristalle, Schmp.  $118.5-119^\circ$ .

$C_{13}H_{15}N_5S$  (273.4) Ber. C 57.15 H 5.50 N 25.66 Gef. C 57.06 H 5.64 N 25.53

b) *3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-[diazo-(di-n-propylamid)]-(5)*: Darstellung wie bei a) mit 405 mg Di-n-propylamin (4 mMol). Das sich leicht ölig abscheidende Triazen wurde bei  $-15^\circ$  mit Wasser gefällt. Ausb. 380 mg (65.6% d. Th.). Aus wenig Methanol hellgelbe Stäbchen, Schmp.  $61^\circ$ .

$C_{14}H_{19}N_5S$  (289.4) Ber. N 24.19 Gef. N 24.08

c) *3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-diazoanilid-(5) und [3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol]-{5 azo 4}-anilin*  
 $\alpha$ ) 552 mg IVh (2 mMol) wurden in 25 ccm Acetonitril suspendiert und sehr langsam in eine Mischung von 2 g Anilin (21.5 mMol) mit 5 ccm Acetonitril eingetragen ( $20^\circ$ ). Eine Rotfärbung des Reaktionsgemisches ließ sich nicht vermeiden. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wurde mit 100 ccm Wasser versetzt: Voluminöser, brauner Niederschlag, farbloses Filtrat. Der Niederschlag wurde mit 10 ccm konz. Salzsäure (d 1.19) behandelt ( $20^\circ$ ), vom Ungelösten wurde abgesaugt. Der Filtrerrückstand wurde gründlich mit konz. Salzsäure bis zum fast farblosen Abfließen des Filtrats gewaschen (etwa 50 ccm Filtrat). Auf der Nutsche blieb das noch etwas rötlich gefärbte Triazen. Es wurde in Pyridinlösung an Aluminiumoxyd chromatographisch von wenig *p*-Amino-Azoverbindung getrennt und mit Eisessig/Pyridin (8 + 2) eluiert. Triazen-Ausb. 244.8 mg (43.6% d. Th.), Schmp.  $184^\circ$  (Zers.). Das konzentriert salzsaure Fitrat (s. o.) wurde mit etwa 20 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser neutralisiert. Dabei fiel der *p*-Amino-Azofarbstoff in schon fast reiner Form aus (236 mg, 42% d. Th.). Zur Analyse wurde aus

wenig Chlorbenzol umkristallisiert: rote Blättchen mit goldgelbem Oberflächenglanz. Schmp. 229–232°, ab 190° Sublimation und Rekristallisation zu Drusen aus Nadeln.

$C_{14}H_{11}N_5S$  (281.3) Ber. C 59.71 H 3.91 N 24.88 Gef. C 60.02 H 3.88 N 24.67

β) Ansatz, Größe und Arbeitsweise wie vorstehend mit 375 mg *Anilin* (4 mMol). *Triazen*-Ausb. (nach chromatographischer Reinigung) 142 mg (25% d. Th.). *p*-*Amino-Azofarbstoff*-Ausb. 355 mg (63% d. Th.).

γ) Die Suspension von 552 mg *IVh* (2 mMol) in 5 ccm Acetonitril ließ man einer Lösung von 280 mg *Anilinium-tetrafluorborat* (3 mMol) in Acetonitril zutropfen. Es entstand sofort eine dunkelrote Lösung. Nach 24 Stdn. bei 20° wurden 100 ccm Wasser zugegeben: dunkelrote Flocken in fast farbloser Lösung. Der Niederschlag löste sich bis auf einen geringen blauschwarzen Rückstand in konz. Salzsäure. Nach Absaugen und gründlichem Waschen mit konz. Salzsäure wurde das Filtrat (etwa 50 ccm) mit Natronlauge neutralisiert. Der angefallene *p*-*Amino-Azofarbstoff* wog 446 mg (79.4% d. Th.).

d) *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der folgenden Triazene*

2 mMol *Thiodiazol-diazonium-tetrafluorborat* ließ man, in 1.5–2.5 ccm Acetonitril suspendiert, der Lösung oder Suspension von 4 mMol des *Amins* in 4 ccm Acetonitril zutropfen. Je nach Reaktionsverlauf wurde nach 1/2 Stde. oder nach der angegebenen Zeit auf 0° abgekühlt und 1–2 Stdn. später abgesaugt.

*3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-[diazol-(4-nitro-anilid)]-(5)*

α) Aus *IVh* und *4-Nitro-anilin*. Ausb. 578 mg (88.7% d. Th.). Aus Pyridin/Methanol (7+3) hellbräunlich gelbe, dünne Blättchen, Schmp. 234–235° (Zers.).

$C_{14}H_{10}N_6O_2S$  (326.3) Ber. N 25.74 Gef. N 25.60

β) Aus *4-Nitro-benzoldiazonium-tetrafluorborat* und *5-Amino-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol* nach 90 Stdn. Ausb. 463 mg (71% d. Th.) sehr reines Präparat.

*3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-[diazol-(2-nitro-anilid)]-(5)*

α) Wie vorstehend mit *2-Nitro-anilin*. Ausb. 503 mg (77.3% d. Th.). Aus Methanol/Pyridin (1+1), gelbe rechteckige Blättchen. Schmp. 210–211° (Zers.).

$C_{14}H_{10}N_6O_2S$  (326.3) Ber. N 25.74 Gef. N 25.80

β) Aus *2-Nitro-benzoldiazonium-tetrafluorborat* und *5-Amino-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol* in langsamer Reaktion nach 90 Stdn. Ausb. 571 mg (87.6% d. Th.) sehr reines Präparat.

*1.3-Bis-[3-phenyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-3-methyl-triazen-(1)*: Aus *IVh* und *5-Methylamino-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol*. Ausb. 652 mg (89.3% d. Th.), Schmp. 209°, identisch mit auf anderem Wege erhaltenem Präparat<sup>12)</sup>.

*1-[3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-3-[4-methyl-3-phenyl-Δ<sup>2</sup>-1.2.4-thiodiazolinylden-(5)]-triazen-(1)*: Aus *IVh* und *5-Imino-4-methyl-3-phenyl-1.2.4-thiodiazolin*. Ausb. 576 mg (76% d. Th.). Das Triazen fiel analysenrein in sattgelben Prismen an. Schmp. 174–174.5°.

$C_{17}H_{13}N_7S_2$  (379.5) Ber. C 53.85 H 3.43 N 25.85 Gef. C 53.87 H 3.58 N 25.90

*1-[3-Methyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-3-[3-phenyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-triazen-(1)*: Aus *IVb* und *5-Amino-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol*. Ausb. 558 mg (92% d. Th.). Schmp. 231° (Zers.). Identisch mit auf anderem Weg hergestelltem Präparat<sup>12)</sup>.

*1-[3-Methylmercapto-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-3-[3-phenyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-triazen-(1)*: Aus *IVk* und *5-Amino-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol*. Ausb. 635 mg (94.5% d. Th.). Schmp. 202° (Zers.).

e) *3-Methyl-1.2.4-thiodiazol-diazoanilid-(5)*: 575 mg *Ib*<sup>3)</sup> (5 mMol) wurden in 2 ccm 2 *N*  $H_2SO_4$  und 10 ccm Wasser gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 960 mg *Benzoldiazonium-*

tetrafluoroborat (5 mMol) in 10 ccm Wasser vereinigt. Es wurde langsam 2 *n* NaOH zugefügt, bis das Gemisch stark alkalisch war und kein weiterer Niederschlag ausfiel. Sodann wurde abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen. In dem bräunlichen Rohprodukt konnte kein Amin mehr nachgewiesen werden. Ausb. 681 mg (62% d. Th.). Aus 65 ccm Äthanol bräunlichgelbe Nadeln. Schmp. 175.0–175.5° (Zers.).

$C_9H_9N_5S$  (219.3) Ber. C 49.30 H 4.11 N 31.93 Gef. C 49.22 H 4.13 N 32.08

f) 3-Äthyl-1.2.4-thiodiazol-diazoanilid-(5): Analog e); Ausb. 1.12 g (96% d. Th.). Aus 25 ccm Äthanol bräunlichgelbe, vierkantige Nadeln. Schmp. 160–161° (Zers.).

$C_{10}H_{11}N_5S$  (233.3) Ber. N 30.03 Gef. N 30.14

g) 3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-diazoanilid-(5): Analog e); da sich eine Suspension des Aminsulfats bildete, wurde besonders langsam neutralisiert. Es bildete sich ein stark mit Amin verunreinigtes Rohprodukt (1.02 g), aus dem nach Umkristallisieren aus 100 ccm Äthanol 383 mg Triazen gewonnen wurden. Es wurde nochmals aus 70 ccm Äthanol umkristallisiert (248 mg). Bräunlichgelbe Kristalle, Schmp. 184–185° (Zers.).

$C_{14}H_{11}N_5S$  (281.3) Ber. N 24.88 S 11.37 Gef. N 25.18 S 11.26

### 5. 3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-[diazo-(3-phenyl-1.2.4-thiodiazolyl)-(5)]-thioäther)-(5) (?)

385 mg 5-Mercapto-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol<sup>26)</sup> (2 mMol) wurden in 3.5 ccm Acetonitril erhitzt und schnell auf 0° wieder abgekühlt. Ein großer Teil der in Lösung gegangenen Verbindung schied sich feinkristallin wieder aus. In diese Suspension wurden bei 0° 500 mg IVh (1.8 mMol) (suspendiert in 5 ccm Acetonitril) eingetragen. Der Diazothioäther schied sich als sattgelbe, flockige Fällung ab. Nach 6 Stdn. bei Raumtemperatur wurde abgesaugt (495 mg). Aus dem Filtrat wurde mit Wasser ein braunes Öl gefällt, das bald kristallisierte und beim Waschen mit 2 *n* NaOH einen weiteren Anteil Diazothioäther lieferte (156 mg). Durch Umkristallisieren aus 11 ccm Benzol wurde die Substanz analysenrein erhalten. Tiefgelbe Prismen mit schrägen Enden. Schmp. 146–154° (Zers.).

$C_{16}H_{10}N_6S_3$  (382.5) Ber. C 50.19 H 2.61 N 21.96 S 25.14  
Gef. C 50.34 H 2.72 N 21.76 S 25.00

### 6. S-[3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-5-diazo]-isothiuronium-tetrafluoroborat (VIII)

a) Darstellung: 228 mg Thioharnstoff (3 mMol) wurden in 6 ccm Acetonitril heiß gelöst und schnell auf 0° abgekühlt, wobei ein Teil feinkörnig wieder auskristallisierte. Unter Rühren wurde eine Suspension von 828 mg IVh (3 mMol) in 4 ccm Acetonitril eingetragen. Vorübergehend bildete sich eine gelbe Lösung, aus der alsbald das Diazoisothiuroniumsalz auskristallisierte. Das Reaktionsgemisch erstarrte zu einem dicken Brei. Nach 1/2 Stde. wurde abgesaugt. Aus dem Filtrat wurde durch das 8fache Vol. Äther nochmals etwa die gleiche Menge der Substanz in schönen, tiefgelben Kristallen abgeschieden. Ausb. 868 mg (82.7% d. Th.), sofort analysenrein.

Das Salz erfährt beim Erwärmen langsame Entfärbung bis Hellgelb, bei 134° deutlich beginnende Zersetzung (Zerfall der Kristalle), Schmelze ab 145°.

$C_9H_9N_6S_2BF_4$  (352.2) Ber. C 30.67 H 2.56 N 23.85 Gef. C 30.89 H 2.57 N 23.68

Das Diazoisothiuroniumsalz kuppelt in methanol. Lösung mit überschüss. Dimethylanilin langsam aber praktisch quantitativ zu [3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol]-<5 azo 4>-N,N-dimethylanilin].

<sup>26)</sup> F. TIEMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 369 [1891].

b) *Umsetzung zu 5-Mercapto-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol*

α) *Mit Thioharnstoff in Acetonitril*: 176 mg VIII (0.5 mMol) wurden in 4 ccm Acetonitril gelöst und 115 mg Thioharnstoff (1.5 mMol) zugegeben. Sogleich setzte eine stetige Stickstoffentwicklung ein. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wurde das nur noch schwach gasende Gemisch zum Sieden erhitzt. Die nun fast farblose Lösung wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 2 n NaOH aufgenommen, filtriert und mit konz. Salzsäure angesäuert. Die Mercaptoverbindung fiel als voluminöser farbloser Niederschlag schmelzpunktsrein aus. Ausb. 95.5 mg (97.5% d. Th.). Schmp. 163–164°, mit authent. Präparat keine Depression.

β) *Mit wäßr. Natronlauge*: 176 mg VIII (0.5 mMol) wurden in 3 ccm Wasser mit 1 ccm 2 n NaOH vereinigt. Das in Wasser schwer lösliche Salz ging darauf mit dunkelroter Farbe in Lösung. Schon bei 20°, schneller bei 40–50°, entwickelte sich Stickstoff. Nach etwa 10 Min. war die Lösung hellgelb geworden und die Gasentwicklung beendet. Es wurde kurz aufgeköcht, filtriert und mit konz. Salzsäure angesäuert. Ausb. 96.3 mg (98.5% d. Th.), Schmp. 164°.

7. *Diäthyl-[3-phenyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-sulfonium-tetrafluoroborat (IX)*

a) *Darstellung*: 1.66 g IVh (6 mMol) wurden, in 4 ccm Acetonitril suspendiert, in eine Lösung von 810 mg Diäthylsulfid (9 mMol) in 3 ccm Acetonitril eingetragen. Die Reaktion ging bei 25–30° ruhig und rasch vonstatten. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wurde kurz auf 50° erwärmt und dann auf 0° abgekühlt. Durch langsame Zugabe von 100 ccm Äther wurde das Sulfoniumsalz kristallin abgeschieden. Ausb. 1.14 g (56% d. Th.). Aus wenig Acetonitril (A-Kohlebehandlung) wurde mit Äther umgefällt. Ganz schwach gelbliche, sechseckige Blättchen. Schmp. 121–122° (Zers.).

$C_{12}H_{15}N_2S_2BF_4$  (338.7) Ber. C 42.52 H 4.43 N 8.27 Gef. C 42.64 H 4.48 N 8.33

b) *Hydrolyse*: 536 mg IX (1.58 mMol) wurden in 5 ccm Wasser gekocht. Zunächst ging das Salz in Lösung, dann schied sich feindispers ein Öl aus, wobei der Geruch von Diäthylsulfid auftrat. Nach etwa 5 Min. war die Umsetzung beendet. Das erkaltete Gemisch wurde mit 2 n NaOH alkalisch gemacht und das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Die wäßrig-alkalische Schicht wurde filtriert und mit konz. Salzsäure angesäuert: 5-Hydroxy-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol schied sich in farblosen, dicken Flocken aus. 51 mg (18% d. Th.). Schmp. 208–210°, keine Depression mit authent. Präparat<sup>27)</sup>.

Aus dem Ätherextrakt wurde nach Trocknen mit Calciumchlorid und Abdestillieren des Lösungsmittels ein beim Erkalten kristallisierender Rückstand gewonnen, der sich durch Vergleich mit einem nach c) dargestellten Präparat als 5-Äthylmercapto-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol erwies. Ausb. 231 mg (66% d. Th.). Schmp. 37–38° (aus Äthanol).

Die mit 1 n NaOH in gleicher Weise vorgenommene Hydrolyse des Sulfoniumsalzes lieferte 29% d. Th. der 5-Hydroxy- und 54% d. Th. der 5-Äthylmercapto-Verbindung.

c) *5-Äthylmercapto-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol*: 980 mg 5-Chlor-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol<sup>27)</sup> (5 mMol), 1.116 g S-Äthyl-isothiuronium-bromid (6 mMol) und 670 mg Kaliumhydroxyd (12 mMol) wurden 2 Stdn. in 10 ccm Methanol unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Äthanol bis auf 1–2 ccm abdestilliert, 30 ccm Wasser zugesetzt, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, die Ätherschicht mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Der ölige, z. T. durchkristallisierende Rückstand war halogenfrei. Ausb. 0.794 g (71.5% d. Th.). Das Rohprodukt wurde einmal aus 6–7 ccm Methanol umkristallisiert (Vervollständigung der Abscheidung bei –70°). Farblose Nadeln, Schmp. 37–38°.

$C_{10}H_{10}N_2S_2$  (222.3) Ber. C 53.98 H 4.50 N 12.60 Gef. C 54.04 H 4.63 N 12.54

<sup>27)</sup> J. GOERDELER, H. GROSCOPF und U. SOMMERLAD, Chem. Ber. 90, 182 [1957].

## 8. Halogenthiodiazole

a) *5-Brom-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol (Xa)*: In eine Lösung von 12 g Brom (0.15 g-At; 4.3 ccm) in 100 ccm Acetonitril wurden 18 g feingepulvertes Kaliumbromid (0.15 Mol) gegeben, und die Mischung auf 0° abgekühlt. Unter Rühren und Kühlen (offenes Gefäß mit Rührer) wurden langsam 27.6 g IVh (0.10 Mol) eingetragen. Die Reaktion setzte sofort unter Gasentwicklung und Erwärmung ein und wurde so geleitet, daß +10° nicht überschritten wurden. Nach 1/2 Stde. war die Umsetzung beendet. Anschließend wurde noch 1 Stde. bei Raumtemperatur weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 500 ccm Wasser versetzt, der Niederschlag (Kalium-tetrafluorborat und Bromverbindung) abgesaugt, in 150 ccm Methanol gelöst und heiß mit A-Kohle behandelt. Aus dem Filtrat hiervon wurde mit Wasser die Bromverbindung ausgefällt. Ausb. 21.0 g (87.5% d. Th.). Farblose kompakte Kristalle, Schmp. 63–63.5° (aus Methanol).

$C_8H_5BrN_2S$  (241.1) Ber. C 39.82 H 2.07 N 11.61 Gef. C 38.99 H 2.12 N 11.76

b) *5-Jod-3-methyl-1.2.4-thiodiazol (Xb)*: 332 mg feingepulvertes, trocknes Kaliumjodid (2 mMol) wurden in 2 ccm Acetonitril heiß gelöst und die Mischung auf 0° abgekühlt. In diese Suspension wurde langsam eine Lösung von 320 mg IVb (1.5 mMol) eingetragen. Die Reaktion trat unter stürmischer Stickstoffentwicklung und Braunfärbung der Lösung ein. Das Reaktionsgemisch blieb 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen, wurde dann filtriert, und das Filtrat bei vermindertem Druck zur Trockne gebracht (40°). Der von Jod dunkel gefärbte Rückstand wurde in 6 ccm Methanol/Wasser (1+1) heiß gelöst und mit A-Kohle behandelt. Aus der Lösung kristallisierte die Jodverbindung in noch bräunlichen, flachen Nadeln. Ausb. 208 mg (61.5% d. Th.). Aus 3.5 ccm Methanol/Wasser (1+1) farblose, kompakte Kristalle. Schmp. 72–72.5°.

$C_3H_3JN_2S$  (226.0) Ber. C 15.93 H 1.33 N 12.39 Gef. C 16.19 H 1.29 N 12.27

c) *3-Chlor-5-phenyl-1.2.4-thiodiazol (XI)*: Aus 531 mg V wurde, wie oben beschrieben, das Diazonium-tetrafluorborat VI dargestellt, und in 5 ccm Acetonitril bei –20° suspendiert. Die Suspension ließ man unter gutem Rühren in eine Lösung von 600 mg Kupfer(I)-chlorid und 600 mg Lithiumchlorid in 10 ccm Acetonitril eintropfen (0°), wodurch sofort eine stürmische Stickstoffentwicklung ausgelöst wurde; zugleich färbte sich die gelbbraune Katalysatorlösung dunkelgrün. Das Reaktionsgemisch blieb anschließend 2 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Durch Versetzen mit Eis und Ausschütteln mit 3 mal je 12 ccm Äther wurde die Chlorverbindung aus dem entstehenden Niederschlag aufgenommen (es ging nicht der gesamte Niederschlag in den Äther). Der über Calciumchlorid getrocknete Ätherextrakt hinterließ ein bräunliches, bald durchkristallisierendes Öl. Ausb. 213 mg (36% d. Th., bez. auf Amin). Das Rohprodukt wurde in Methanol mit A-Kohle gereinigt und durch Tiefkühlung (–70°) wieder abgeschieden. Die Verluste waren gering. Die Verbindung kristallisierte in farblosen, sehr dünnen Blättchen. Schmp. 61–62°.

$C_8H_5ClN_2S$  (196.7) Ber. C 48.79 H 2.54 N 14.23 Gef. C 48.91 H 2.68 N 14.21

d) *3-Brom-5-phenyl-1.2.4-thiodiazol*: Aus 1.1 g V (6.2 mMol) wurde das Diazonium-tetrafluorborat VI dargestellt und bei –20° in 10 ccm Acetonitril suspendiert. Die Suspension ließ man in die tief blauviolette, auf 0° gekühlte und gut gerührte Lösung von 1.79 g Kupfer(I)-bromid und 2.18 g Lithiumbromid in 15 ccm Acetonitril eintropfen. Das Diazoniumsalz reagierte sofort unter stürmischer Stickstoffentwicklung. Aufarbeitung wie vorstehend ergab 710 mg (47.5% d. Th., bez. auf Amin). Aus Methanol (A-Kohle) farblose, seidengänzende Blättchen, Schmp. 64.5–65°.

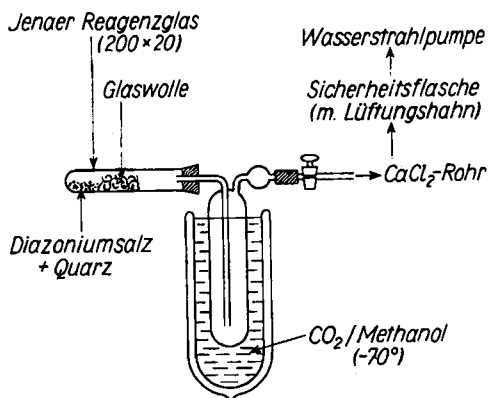
$C_8H_5BrN_2S$  (241.1) Ber. C 39.82 H 2.07 N 11.61 Gef. C 39.97 H 2.08 N 11.75



e) *3-Jod-5-phenyl-1.2.4-thiodiazol*: 531 mg V (3 mMol) wurden in das *Diazonium-tetrafluorborat VI* übergeführt und in 5 ccm Acetonitril bei  $-20^{\circ}$  suspendiert. Die Suspension trug man in eine auf  $0^{\circ}$  gekühlte Lösung von 700 mg *Kaliumjodid* und 140 mg *Jod* in 10 ccm Acetonitril ein, wonach die Reaktion sofort einsetzte. Anschließend wurde vom Ungelösten abgesaugt und die Jodverbindung durch Verdünnen mit Wasser als bald durchkristallisierendes, dunkelbraunes Öl abgeschieden. Das Rohprodukt wurde zweimal mit Wasser aus Methanol unter Zusatz von Kaliumjodid ausgefällt. Ausb. 365 mg (42% d. Th., bez. auf Amin). Aus wenig Methanol (mit A-Kohle) farblose Nadeln, Schmp.  $72.5-73^{\circ}$ .

$C_8H_5JN_2S$  (288.1) Ber. C 33.32 H 1.74 N 9.72 Gef. C 33.59 H 1.91 N 9.72

f) *5-Fluor-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol (XIII)*: Eine Mischung aus 45 g IVh (0.163 Mol) und 225 g Quarz (Merck, p. a. Körnung 0.5–1.5 mm) wurde auf 45 als Zersetzungsgefäße dienende Reagenzgläser verteilt. Die beschickten Zersetzungsgefäße wurden, eines nach dem anderen, wie folgt behandelt:



Apparatur zur thermischen Zersetzung von 3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-[diazonium-tetrafluorborat]-(5) (IVh)

Nach Anschluß an die abgebildete Apparatur wurde evakuiert und das Zersetzungsgefäß mit kleiner, entleuchteter Flamme (4–5 cm hoch) vom Glaswollpfropfen an fächernd so erhitzt, daß in dem freien Teil des Reagenzglases ein ruhiger BF<sub>3</sub>-Strom sichtbar wurde. Zunächst bildete sich vor dem ebenfalls miterhitzten Glaswollpfropfen ein Beschlag feiner, farbloser Tröpfchen, der bald mit weiterem Fortschreiten der Zersetzung zu einem Flüssigkeitsfilm zusammenlief und schließlich schnell zu einer fast farblosen Masse durchkristallisierte. Dieser Kristallbelag (BF<sub>3</sub>-Addukt der Fluorverbindung) mußte so gut, wie unter den Versuchsbedingungen möglich, vor Erhitzung geschützt werden. Die Zersetzung war beendet, wenn die braune Reaktionsmischung zu schäumen begann und kaum noch BF<sub>3</sub>-Nebel abzogen. Anschließend wurde durch Öffnen des Lüftungshahnes langsam für Druckausgleich gesorgt, der Hahn an der Apparatur geschlossen, das Reagenzglas abgenommen und verschlossen. Ohne Verzug wurde das nächste Zersetzungsgefäß angeschlossen und wie beschrieben behandelt. In 1 Stde. konnten etwa 7–8 Portionen verarbeitet werden.

Die Reagenzgläser wurden von der Glaswolle an mit je 2 ccm Methanol ausgespült, ebenfalls die Kühlfalle. Die vereinigten Waschflüssigkeiten versetzte man mit dem doppelten Vol. Wasser und schüttelte mehrfach mit Chloroform aus. Der Extrakt wurde mit wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat

getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels schied sich wenig 5-Hydroxy-3-phenylthiodiazol<sup>27)</sup> ab, vollständiger nach Zugabe des doppelten Vol. Petroläther. Man filtrierte nach Stehenlassen über Nacht und destillierte. Nach dem Petroläther ging zwischen 90 und 110°/17 Torr die Fluorverbindung über. Ausb. 7.1 g.

Das Rohprodukt wurde in 50 ccm Methanol bei Raumtemperatur gelöst und abgekühlt. Bei  $-10$  bis  $-20^\circ$  ließ man die Fluorverbindung durchkristallisieren, kühlte dann auf  $-70^\circ$  und saugte nach 1 Stde. ab. Ausb. 3.68 g. Farblose, dünne, fettglänzende Blättchen, Schmp.  $29.5-30^\circ$ .

$C_8H_5FN_2S$  (180.2) Ber. C 53.27 H 2.77 N 15.53 Gef. C 53.40 H 3.03 N 15.55

g) 3-Fluor-5-phenyl-1.2.4-thiodiazol (XII): 723 mg VI (2.62 mMol) wurden ätherfeucht mit 3.5 g Quarz (Merck p. a., Körnung 0.5–1.5 mm) gemischt und in einem offenen weithalsigen 50-ccm-Rundkolben in einem Wasserbad langsam erwärmt. Bei  $45^\circ$  Badtemperatur zersetzte sich das Salz unter  $BF_3$ - und Stickstoffentwicklung. Es wurde noch auf  $80^\circ$  weiter erwärmt, der Kolben einige Minuten evakuiert (Wasserstrahlpumpe) und nach Erkalten der bräunliche Zersetzungsrückstand zweimal mit Äther und Wasser durchgearbeitet. Nach Abtrennen der stark sauren, wäbr. Schicht wurde die äther. Lösung neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Die rohe Fluorverbindung verblieb als hellgelbes Öl, das bald durchkristallisierte. Ausb. 317 mg (67.2% d. Th.). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol (A-Kohle-Behandlung, Abscheidung bei  $-30^\circ$ ) farblose, dünne Blättchen, Schmp.  $64.5-65.5^\circ$ .

$C_8H_5FN_2S$  (180.2) Ber. C 53.27 H 2.77 N 15.53 Gef. C 53.41 H 2.90 N 15.58

## GÜNTER KRESZE, WOLFGANG SCHRAMM und GERHARD CLEVE

Zur Struktur von Organoschwefelverbindungen, V<sup>1)</sup>

### Oxydationskinetik einiger Arylsulfide und -sulfoxyde

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg  
(Eingegangen am 25. Januar 1961)

Aus der Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit der Arylsulfide und -sulfoxyde von der Art des Kernsubstituenten werden Rückschlüsse auf die Konjugationsmöglichkeiten der S-haltigen Gruppe mit dem Arylrest gezogen.

Von den Fragen, welche Struktur die Bindungen um ein S-Atom besitzen, ist für den organischen Chemiker die nach den Konjugationsmöglichkeiten und der Konjugationsart dieser Bindungen, speziell der SO-Bindung in Sulfoxyden und Sulfonen, eine der interessantesten. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse auf diesem Gebiet hat kürzlich G. CILENTO<sup>2)</sup> gegeben. Diese Ergebnisse wurden meist durch Untersuchung physikalischer Eigenschaften von Organoschwefelverbindungen oder durch qualitativen Reaktivitätsvergleich erzielt; kinetische Messungen wurden relativ selten

<sup>1)</sup> IV. Mittel.: G. KRESZE und A. MASCHKE, Chem. Ber. 94, 450 [1961].

<sup>2)</sup> Chem. Reviews 60, 147 [1960].