

EHRENFRIED BULKA, FRIEDHELM SOMMER¹⁾ und HANS BEYER

1.2.4-Thiodiazolyl-(5)-hydrazine, 1-[1.2.4-Thiodiazolyl-(5)]-3-alkyl-pyrazolone-(5) und deren Azomethinfarbstoffe

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 2. Februar 1962)

Durch Hydrazinolyse von 5-Chlor-1.2.4-thiodiazolen entstehen in fast quantitativer Ausbeute 1.2.4-Thiodiazolyl-(5)-hydrazine, die sich mit β -Ketosäureestern zu 1-[1.2.4-Thiodiazolyl-(5)]-pyrazolonen-(5) cyclisieren lassen. Aus diesen erhält man mit *p*-Nitroso-dialkylanilinen gut kristallisierende, farbige Azomethine, deren Absorptionsmaxima bestimmt wurden.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über heterocyclische Hydrazine machten wir auch von der Möglichkeit Gebrauch, durch Hydrazinolyse von 5-Chlor-1.2.4-thiodiazolen zu der bisher unbekanntem Stoffklasse der 1.2.4-Thiodiazolyl-(5)-hydrazine zu gelangen. Zu diesem Zweck wurde zunächst gemäß der Vorschrift von J. GOERDELER und Mitarbb.²⁾ noch das 3-[*m*-Nitro-phenyl]-5-chlor-1.2.4-thiodiazol durch Kondensation von *m*-Nitro-benzamidin-hydrochlorid mit Perchlormethylmercaptan dargestellt.

Der nucleophile Austausch des Chloratoms im 3-Methyl-, 3-Phenyl- und 3-[*m*-Nitro-phenyl]-5-chlor-1.2.4-thiodiazol mit überschüss. Hydrazinhydrat führt unter geeigneten Bedingungen in bemerkenswert guten Ausbeuten zum 3-Methyl- (Ia), 3-Phenyl- (Ib) und 3-[*m*-Nitro-phenyl]-5-hydrazino-1.2.4-thiodiazol (Ic). In keinem Fall, selbst bei einem Unterschub an Hydrazinhydrat, wurde die bei der Hydrazinolyse fast stets als Nebenreaktion auftretende Bildung der entsprechenden Hydrazo-Verbindungen beobachtet.

Ia–c sind gut kristallisierende, beständige Verbindungen, die die typischen Eigenschaften von Hydrazinen besitzen; z. B. reduzieren sie in der Kälte ammoniakalische Silbernitratlösung und kondensieren in alkohol. Lösung mit Benzaldehyd zu den entsprechend substituierten Benzaldehyd-[1.2.4-thiodiazolyl-(5)-hydrazonen]. Zur weiteren Charakterisierung wurden Ia–c in alkohol. Lösung durch Zugabe von konz. Salzsäure bzw. Einleiten von Chlorwasserstoff in Hydrochloride, durch vorsichtiges Erwärmen mit Acetanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure in Diacetylverbindungen und durch längeres Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure und anschließendes Einengen i. Vak. in *N* ^{β} -Formyl-Derivate übergeführt. Ein Ringschluß der Formylverbindungen zu Triazol-Derivaten war unter den angewendeten Bedingungen nicht zu erreichen.

Die Hydrazine Ia–c lassen sich weiterhin der cyclisierenden Kondensation mit β -Ketosäureestern zu 1-[1.2.4-Thiodiazolyl-(5)]-3-alkyl-pyrazolonen-(5) unterwerfen; mit Acetessigester entstehen auf diese Weise die Pyrazolone IIa–c. Um im Hinblick

¹⁾ Vgl. F. SOMMER, Diplomarb. Univ. Greifswald 1958.

²⁾ J. GOERDELER, H. GROSCHOFF und U. SOMMERLAD, Chem. Ber. 90, 182 [1957].

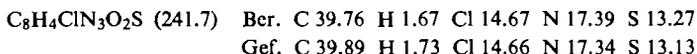
Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels erfolgt eine bathochrome Verschiebung des Hauptmaximums. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Annahme, daß der Grundzustand derartiger Farbstoffe vorwiegend durch einen unpolaren Charakter bestimmt wird.

Die Werte der Tab. lassen weiterhin erkennen, daß der Einfluß von Substituenten am 1.2.4-Thiodiazolring auf die Lage des Absorptionsmaximums sehr gering ist. Lediglich die *m*-Nitrophenyl-Gruppe bewirkt eine geringe bathochrome Verschiebung. Wie zu erwarten, macht sich der Austausch der Methylgruppe in IV a–c gegen den Heptadecylrest in Va–c auf die Lage des Hauptmaximums nicht bemerkbar⁴⁾, und die Diäthylamino-Derivate IV a–c zeigen eine etwas längerwellige Absorption als die entsprechenden Dimethylamino-Verbindungen VI a–c.

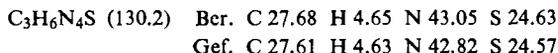
Für die Förderung dieser Arbeit durch den VEB FILMFABRIK AGFA WOLFEN möchten wir auch auf diesem Wege den Herren Prof. Dr.-Ing. habil. K. MEYER und Dr. H. PIETRZOK bestens danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3-[m-Nitro-phenyl]-5-chlor-1.2.4-thiodiazol: In einem 1-l-Dreihalskolben, versehen mit Rührwerk, Tropftrichter und Thermometer, werden 66 g (0.33 Mol) *m*-Nitro-benzamidin-hydrochlorid in 500 ccm Methylenchlorid suspendiert und 46 g (0.25 Mol) *Perchlormethylmercaptan* hinzugegeben. Unter Rühren und Kühlen läßt man langsam eine Lösung von 50 g (1.25 Mol) Natriumhydroxyd in 70 ccm Wasser zutropfen, wobei die Temperatur nicht über -5° ansteigen darf. Danach wird noch 2 Stdn. gerührt, der Niederschlag abgesaugt und die wäßr. Phase zweimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Methylenchloridlösungen werden mit Wasser alkalifrei gewaschen, über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und das Methylenchlorid bei Normaldruck abdestilliert. Die letzten Reste werden i. Vak. entfernt und der zähe Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.₃ 186–189°. Ausb. 25 g (42% d. Th.). Farblose, lange Nadeln (aus verd. Äthanol unter Zusatz von Tierkohle) vom Schmp. 110°.



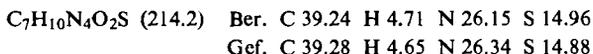
3-Methyl-5-hydrazino-1.2.4-thiodiazol (Ia): Einer Lösung von 7 g (0.08 Mol) *Hydrazinhydrat* (60-proz.) in 50 ccm Äthanol läßt man bei -5° unter Rühren eine Lösung von 2.7 g (0.02 Mol) *3-Methyl-5-chlor-1.2.4-thiodiazol*²⁾ in 20 ccm Äthanol langsam zutropfen. Nach 6 Stdn. wird die Lösung i. Vak. bei Raumtemperatur zur Trockne eingengt, der Rückstand vom anhaftenden Öl befreit, über konz. Schwefelsäure getrocknet und im Soxhlet mit Benzol extrahiert. Ausb. 2.5–2.6 g (93–96% d. Th.). Farblose Nadelchen vom Schmp. 164° (Zers.).



Hydrochlorid: Farblose Nadeln (aus Äthanol), die keinen scharfen Schmp. zeigen, sondern sich ab 165° langsam zersetzen.

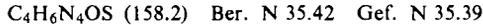


Diacetylverbindung: Farblose Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 187°.

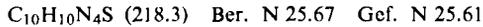


⁴⁾ K. MEYER und A. BETTESCH, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **45**, 228 [1950].

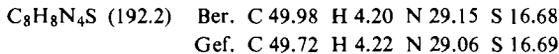
Formylverbindung: Feine, farblose Nadeln (aus Toluol) vom Schmp. 168° (Zers.).



Benzalverbindung: Farblose Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 225°.



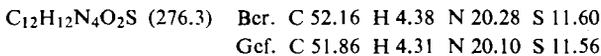
3-Phenyl-5-hydrazino-1.2.4-thiodiazol (Ib): 6 g (0.03 Mol) *3-Phenyl-5-chlor-1.2.4-thiodiazol*²⁾ werden, in 90 ccm Äthanol gelöst, mit 10.2 g (0.12 Mol) *Hydrazinhydrat* (60-proz.) versetzt, das mit 30 ccm Äthanol verdünnt wurde. Die Lösung bleibt 2–3 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, wobei sich ein krist. Niederschlag abscheidet. Ausb. 5.1–5.4 g (89–94% d. Th.). Durch Einengen der Mutterlauge i. Vak. bei Raumtemperatur können noch weitere 0.6–0.7 g gewonnen werden. Gesamtausb. nahezu quantitativ. Farblose Stäbchen (aus Äthanol) vom Schmp. 195° (Zers.).



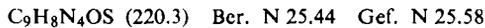
Hydrochlorid: Farblose Stäbchen (aus Äthanol), die keinen scharfen Schmp. zeigen, sondern sich ab 170° langsam zersetzen.



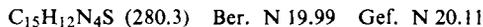
Diacetylverbindung: Farblose, rhombische Tafeln (aus Äthanol) vom Schmp. 189°.



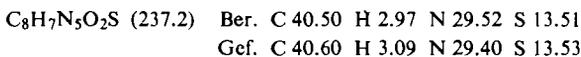
Formylverbindung: Farbloses, feinkrist. Pulver (aus Äthanol) vom Schmp. 209° (Zers.).



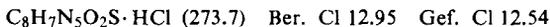
Benzalverbindung: Farblose, lange Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 191°.



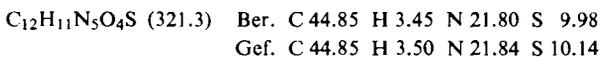
3-[m-Nitro-phenyl]-5-hydrazino-1.2.4-thiodiazol (Ic): 7.2 g (0.03 Mol) *3-[m-Nitro-phenyl]-5-chlor-1.2.4-thiodiazol* werden in 200 ccm siedendem Äthanol gelöst und mit 10.2 g (0.12 Mol) *Hydrazinhydrat* (60-proz.), verdünnt mit 20 ccm Äthanol, versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich ein hellgelber Kristallbrei aus. Ausb. 6.1 g (85% d. Th.). Blaßgelbe Nadelchen (aus Äthanol unter Zusatz von wenig Hydrazinhydrat) vom Schmp. 201–204° (Zers.).



Hydrochlorid: Blaßgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 197° (Zers.).



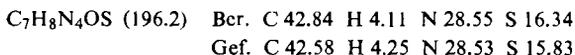
Diacetylverbindung: Farblose Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 208–209°.



Benzalverbindung: Blaßgelbe, unregelmäßige Kristalle (aus Äthanol/Pyridin) vom Schmp. 236°.



1-[3-Methyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-3-methyl-pyrazolon-(5) (IIa): 2.6 g (0.02 Mol) *Ia* und 2.6 g (0.02 Mol) *Acetessigester* werden in 5 ccm Eisessig und 5 ccm absol. Äthanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das sich beim Erkalten abscheidende gelbe Rohprodukt wird abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Ausb. 2.2 g (56% d. Th.). Farblose Blättchen (aus Äthanol/Pyridin) vom Schmp. 233° (Zers.).



1-[3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-3-methyl-pyrazolon-(5) (IIb): 5.8 g (0.03 Mol) *Ib* werden mit 3.9 g (0.03 Mol) *Acetessigester* in 30 ccm Eisessig 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dabei fällt teilweise schon ein Niederschlag aus. Ausb. 5.1 g (65% d. Th.). Farbloses, amorphes Pulver (aus Äthanol/Eisessig) vom Schmp. 226°.

$C_{12}H_{10}N_4OS$ (258.3) Ber. C 55.80 H 3.90 N 21.70 S 12.41
Gef. C 55.91 H 3.83 N 21.73 S 12.37

1-[3-(m-Nitro-phenyl)-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-3-methyl-pyrazolon-(5) (IIc): 1.2 g (0.005 Mol) *Ic* und 0.7 g (0.005 Mol) *Acetessigester* werden in 30 ccm Eisessig unter Rückfluß erhitzt, bis sich die ersten Kristalle abzuschneiden beginnen. Ausb. 1.2 g (80% d. Th.). Schwach braunes Kristallpulver (aus Äthanol/Pyridin) vom Schmp. 290–295° (Zers.).

$C_{12}H_9N_5O_3S$ (303.3) Ber. C 47.52 H 2.99 N 23.09 S 10.57
Gef. C 47.54 H 3.06 N 23.22 S 10.19

1-[3-Methyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-3-heptadecyl-pyrazolon-(5) (IIIa): 1.3 g (0.01 Mol) *Ia* und 3.4 g (0.01 Mol) *Stearoylessigsäure-methylester* werden mit 8 ccm Eisessig und 12 ccm Äthanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt und die Lösung heiß filtriert. Ausb. 1.6 g (38% d. Th.). Farbloses, amorphes Pulver (aus wäbr. Aceton) vom Schmp. 123°.

$C_{23}H_{40}N_4OS$ (420.6) Ber. C 65.67 H 9.59 N 13.32 S 7.62
Gef. C 65.66 H 9.37 N 13.35 S 7.54

1-[3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-3-heptadecyl-pyrazolon-(5) (IIIb): 1.9 g (0.01 Mol) *Ib* und 3.4 g (0.01 Mol) *Stearoylessigsäure-methylester* werden in 20 ccm Eisessig 30 Min. unter Rückfluß erhitzt und heiß filtriert. Ausb. 2.3 g (48% d. Th.). Farbloses, amorphes Pulver (aus n-Heptan) vom Schmp. 103–105°.

$C_{28}H_{42}N_4OS$ (482.7) Ber. C 69.66 H 8.77 N 11.61 S 6.64
Gef. C 69.50 H 8.72 N 11.37 S 6.47

1-[3-(m-Nitro-phenyl)-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-3-heptadecyl-pyrazolon-(5) (IIIc): 2.4 g (0.01 Mol) *Ic* und 3.4 g (0.01 Mol) *Stearoylessigsäure-methylester* werden in 25 ccm Eisessig 30 Min. unter Rückfluß erhitzt und heiß filtriert. Ausb. 3.4 g (64% d. Th.). Farblose Blättchen (aus Äthanol) vom Schmp. 106°.

$C_{28}H_{41}N_5O_3S$ (527.7) Ber. C 63.72 H 7.83 N 13.27 S 6.08
Gef. C 63.76 H 7.85 N 13.65 S 6.16

1-[3-Methyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-3-methyl-4-[p-diäthylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (IVa): 2 g (0.01 Mol) *Ia* werden in 140 ccm Äthanol heiß gelöst, eine heiße Lösung von 1.8 g (0.01 Mol) *p-Nitroso-diäthylanilin* in 20 ccm Äthanol hinzugefügt und 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren von 60–80 ccm Äthanol scheidet sich aus der kalten Lösung ein krist. Niederschlag ab. Ausb. 1.1 g (61% d. Th.). Säulen mit stahlblauem Oberflächenglanz (aus Toluol) vom Schmp. 216°.

$C_{17}H_{20}N_6OS$ (356.4) Ber. C 57.28 H 5.66 N 23.58 S 8.99
Gef. C 57.10 H 5.68 N 23.72 S 8.93

1-[3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-3-methyl-4-[p-diäthylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (IVb): 2.6 g (0.01 Mol) *Ib* werden in 200 ccm Äthanol in der Siedehitze gelöst, eine heiße Lösung von 1.8 g (0.01 Mol) *p-Nitroso-diäthylanilin* in 20 ccm Äthanol hinzugegeben und 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden 100 ccm Äthanol abdestilliert; aus der kalten Lösung scheidet sich ein krist. Niederschlag ab. Ausb. 2.4 g (57% d. Th.). Stäbchen mit grünrotem Oberflächenglanz (aus Toluol) vom Schmp. 207°.

$C_{22}H_{22}N_6OS$ (418.5) Ber. C 63.13 H 5.30 N 20.08 S 7.66
Gef. C 63.28 H 5.14 N 19.91 S 7.58

1-[3-(m-Nitro-phenyl)-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-3-methyl-4-[p-diäthylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (IVc): 1 g (0.003 Mol) *IIc* werden in 15 ccm siedendem Pyridin gelöst, mit einer Lösung von 0.6 g (0.003 Mol) *p-Nitroso-diäthylanilin* in 5 ccm Äthanol versetzt und 5 Min. zum Sieden erhitzt. Ausb. 1 g (65% d. Th.). Der in feinen, braunen Nadeln (aus Toluol) kristallisierende Farbstoff wird i. Vak. bei 130° (Xylo) über P₂O₅ getrocknet. Stäbchen mit goldgrünem Oberflächenglanz vom Schmp. 238–240°.

C₂₂H₂₁N₇O₃S (463.5) Ber. N 21.15 S 6.92 Gef. N 21.26 S 6.90

1-[3-Methyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-3-heptadecyl-4-[p-diäthylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (Va): 1 g (0.0025 Mol) *IIIa* werden in 20 ccm siedendem Äthanol gelöst, mit einer Lösung von 0.5 g (0.0025 Mol) *p-Nitroso-diäthylanilin* in 5 ccm Äthanol versetzt und 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Ausb. 0.7 g (50% d. Th.). Dunkelrotes, amorphes Pulver (aus Aceton) vom Schmp. 79°.

C₃₃H₅₂N₆OS (580.9) Ber. C 68.23 H 9.02 N 14.47 S 5.52
Gef. C 68.31 H 8.90 N 14.14 S 5.51

1-[3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-3-heptadecyl-4-[p-diäthylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (Vb): 1 g (0.002 Mol) *IIIb* werden in 10 ccm siedendem Pyridin gelöst, mit einer Lösung von 0.4 g (0.002 Mol) *p-Nitroso-diäthylanilin* in 5 ccm Äthanol versetzt und 5 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dann werden 50 ccm n-Heptan hinzugegeben und 30–50 ccm Lösungsmittel abdestilliert. In dem Maße, wie das Lösungsmittel abdestilliert, läßt man 50 ccm n-Heptan zutropfen. In der Kälte scheidet sich ein krist. Niederschlag ab. Ausb. 0.6 g (46% d. Th.). Blättchen mit grünem Oberflächenglanz (aus n-Heptan) vom Schmp. 111–113°.

C₃₈H₅₄N₆OS (642.9) Ber. C 70.98 H 8.47 N 13.07 S 4.99 Gef. C 70.87 H 8.34 N 13.19 S 5.22

1-[3-(m-Nitro-phenyl)-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-3-heptadecyl-4-[p-diäthylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (Vc): 1 g (0.002 Mol) *IIIc* werden in 10 ccm siedendem Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 0.4 g (0.002 Mol) *p-Nitroso-diäthylanilin* in 5 ccm Äthanol versetzt. Nach 5 Min. fällt ein Niederschlag aus der siedenden Lösung aus. Ausb. 1 g (77% d. Th.). Dunkelrotes, amorphes Pulver (aus Aceton) vom Schmp. 121°.

C₃₈H₅₃N₇O₃S (687.9) Ber. C 66.34 H 7.77 N 14.25 S 4.66 Gef. C 66.44 H 7.79 N 14.25 S 4.74

1-[3-Methyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-3-methyl-4-[p-dimethylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (VIa): 2 g (0.01 Mol) *IIa* werden in 20 ccm Äthanol und 10 ccm Pyridin in der Siedehitze gelöst, mit einer heißen Lösung von 1.5 g (0.01 Mol) *p-Nitroso-dimethylanilin* in 10 ccm Äthanol versetzt und 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Ausb. 1.4 g (43% d. Th.). Säulen mit grün-goldenem Oberflächenglanz (aus Toluol) vom Schmp. 252–253°.

C₁₅H₁₆N₆OS (328.4) Ber. N 25.60 Gef. N 25.39

1-[3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-3-methyl-4-[p-dimethylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (VIb): 2.6 g (0.01 Mol) *IIb* werden heiß in 200 ccm Äthanol gelöst, mit einer Lösung von 1.5 g (0.01 Mol) *p-Nitroso-dimethylanilin* in 20 ccm Äthanol versetzt und einige Min. am Sieden gehalten, dabei setzt Kristallisation ein. Ausb. 2.4 g (61% d. Th.). Blättchen mit moosgrünem Oberflächenglanz (aus Toluol) vom Schmp. 237–239°.

C₂₀H₁₈N₆OS (390.5) Ber. C 61.52 H 4.65 N 21.53 Gef. C 61.30 H 4.75 N 21.27

1-[3-(m-Nitro-phenyl)-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-3-methyl-4-[p-dimethylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (VIc): 1 g (0.003 Mol) *IIc* werden in 30 ccm siedendem Pyridin gelöst, mit einer heißen Lösung von 0.5 g (0.003 Mol) *p-Nitroso-dimethylanilin* in 5 ccm Äthanol versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Nach 10 Min. fällt bereits in der Hitze ein Niederschlag aus. Ausb. 1 g (69% d. Th.). Feine, mattbraune Nadeln (aus Pyridin) vom Schmp. 296°.

C₂₀H₁₇N₇O₃S (435.5) Ber. N 22.52 S 7.36 Gef. N 22.72 S 7.31