

JOACHIM GOERDELER und HANS WERNER HAMMEN

Über 1.2.4-Thiodiazole, XVIII¹⁾5-Methyl-thiodiazole²⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

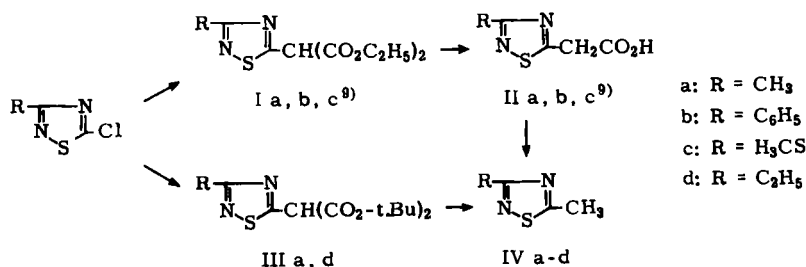
(Eingegangen am 3. Dezember 1963)

Einige 5-Methyl-1.2.4-thiodiazole wurden auf zwei Wegen aus entsprechenden Thiodiazolyl-malonestern hergestellt. Die hohe Reaktionsfähigkeit ihrer Methylgruppe ermöglichte Umsetzungen mit Aldehyden, Carbonsäure- und Salpeterminsäureestern. 3,5-Dimethyl-thiodiazol reagierte nur an der 5-Methylgruppe; kernalkylierte Methylthiodiazole ergaben Cyanine.

Die 5-Stellung des 1.2.4-Thiodiazol-Ringes prägt in besonderem Maße die Eigenheiten dieses Heterocyclus; 5-Substituenten zeigen ungewöhnliche Eigenschaften (hohe Reaktivität des Halogens³⁻⁵⁾, der Diazonium-⁶⁾, Azo-¹⁾, und Azomethin-⁷⁾ Gruppe, Stabilität von primärem Nitrosamin⁸⁾ u. a.). Daher interessierte es uns, den Einfluß dieser Position auf eine Methylgruppe kennenzulernen.

A. SYNTHESE

Von 5-Chlor-thiodiazolen^{3, 4)} ausgehend, wurden auf folgenden Wegen die 5-Methylthiodiazole IV a–d hergestellt:



Zu diesen Schritten ist folgendes zu bemerken:

1. Die Synthese der Thiodiazolyl-malonester I und III (in Benzol) gibt gute Ausbeuten (75–95%), wenn ein doppelter bis dreifacher Überschuß an Natrium-malonester verwendet wird. Andernfalls bleibt ein Teil des Chlorthiodiazols unumgesetzt,

¹⁾ XVII. Mittel.: J. GOERDELER und K. H. HELLER, Chem. Ber. 97, 238 [1964].

²⁾ Auszug aus der Dissertat. H. HAMMEN, Univ. Bonn 1959.

³⁾ J. GOERDELER, H. GROSCHOPP und U. SOMMERLAD, Chem. Ber. 90, 182 [1957].

⁴⁾ J. GOERDELER und G. SPERLING, Chem. Ber. 90, 892 [1957].

⁵⁾ J. GOERDELER und K. H. HELLER, Chem. Ber. 97, 225 [1964].

⁶⁾ J. GOERDELER und H. HAUBRICH, Chem. Ber. 93, 397 [1960]; A. GINSBERG und J. GOERDELER, ebenda 94, 2043 [1961].

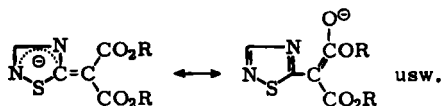
⁷⁾ J. GOERDELER und H. RUPPERT, Chem. Ber. 96, 1630 [1963].

⁸⁾ J. GOERDELER und K. DESELAERS, Chem. Ber. 91, 1025 [1958].

⁹⁾ Bereits früher von J. GOERDELER und G. SPERLING⁴⁾ hergestellt.

weil Natrium-malonester teilweise durch Protonenaufnahme desaktiviert wird (und andererseits das entstandene Natriumsalz des Thiodiazolyl-malonesters mit dem Chlorthiodiazol nicht reagiert¹⁰⁾).

2. Eine alkalische Verseifung der Thiodiazolyl-malonester erwies sich als undurchführbar; auch nach mehrstündigem Erhitzen mit verd. oder konz. Natronlauge wurde der Ester fast quantitativ zurückgewonnen. Diese hohe Alkali-Resistenz sowohl der Ester-Gruppen als auch des gegen Hydroxyl-Ionen im allgemeinen recht empfindlichen Thiodiazolringes fällt auf. Ursache ist vermutlich (neben sterischer Hinderung), daß der Ester bereits bei mäßig alkalischem pH vollständig als stabilisiertes Salz vorliegt (der acidifizierende Einfluß der Thiodiazolyl-Gruppe wird weiter unten genauer beleuchtet):

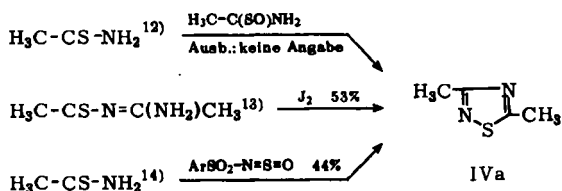


3. Die an sich mögliche saure Hydrolyse⁴⁾ ist heikel, da bereits ein geringfügiges Überschreiten der „richtigen“ Erhitzungsdauer zur Zersetzung der Thiodiazolyl-essigsäure (über das Methyl-thiodiazol hinweg) führt. Durch Reihenversuche wurde bei der Verbindung I c ermittelt, daß ein kurzfristiges Erwärmen mit 60-proz. Schwefelsäure auf 100–110° die besten Ausbeuten (über 80%) ergibt. Verwendung von Salzsäure, Phosphorsäure und *p*-Toluolsulfonsäure blieb völlig wirkungslos. Die gleichen Reaktionsbedingungen ergaben bei I b ebenfalls gute Ergebnisse, bei dem instabileren I a jedoch selbst bei Variation nur eine mäßige Ausbeute.

4. Die Decarboxylierung der Thiodiazolyl-essigsäuren erfolgt recht glatt bereits bei 140–150°.

5. Der Weg über die tert.-Butylester III, deren Zersetzung nach G. S. FONKEN und W. S. JOHNSON¹¹⁾ in wasserfreiem Eisessig mit *p*-Toluolsulfonsäure vorgenommen wurde, erspart die Isolierung der Thiodiazolyl-essigsäure. Vor allem ist er schonend genug, um auch bei den empfindlichen Thiodiazolen mit R = Methyl und Äthyl die Herstellung der gewünschten Endverbindungen in etwa 60-proz. Ausbeute zu erlauben. Ob in den anderen Fällen dieser oder der erste Weg vorteilhafter ist, hängt von der Zugänglichkeit der Malonsäure-tert.-butylester ab.

3.5-Dimethyl-thiodiazol (IV a) ist inzwischen auch auf andere Weise erhalten worden:



¹⁰⁾ Ein Bis-thiodiazolyl-malonester konnte auch unter gezielten Bedingungen in Benzol nicht erhalten werden.

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 831 [1952].

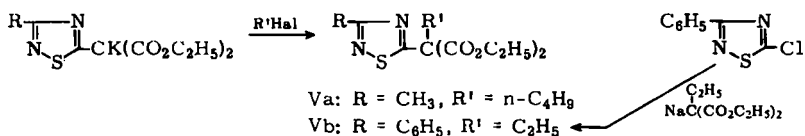
¹²⁾ W. WALTER, Liebigs Ann. Chem. **633**, 49 [1960].

¹³⁾ J. GOERDELER und H. PORRMANN, Chem. Ber. **95**, 627 [1962].

¹⁴⁾ G. KRESZE und Mitarbb., Angew. Chem. **74**, 135 [1962].

Diesen drei Synthesen ist gemeinsam der Ausgang vom Thioacetamid, die Imidoylierung mit einem $\text{CH}_3-\overset{\text{C}}{\parallel}=\text{NH}$ -Rest und die Dehydrierung¹⁵⁾. Es handelt sich also um einen grundsätzlich anderen (und z. T. bequemeren) Zugang zur Dimethylverbindung. Zur gezielten Synthese unsymmetrisch substituierter Alkylthiodiazole dürfte er sich jedoch kaum eignen (vgl. l. c.¹³⁾). — In diese Gruppe gehört höchstwahrscheinlich auch ein Patentsanspruch¹⁶⁾, demzufolge die Einwirkung von Dioxan/Brom auf Thioacetamid zu 4-Amino-2-methyl-thiazol führen soll. Die Nacharbeitung ergab nach mehrfachem Destillieren eine bei 39–40°/10 Torr bzw. 61–62°/34 Torr siedende Fraktion, deren IR-Spektrum in seinen fünf Hauptbanden mit dem von IV a vollständig übereinstimmte, jedoch zusätzlich schwache Banden bei 1742, 1110, 1060 und 865/cm enthielt; NH-Banden fehlten. Die in dem Patent beschriebenen Folgeprodukte (Quartärsalze und Cyanine) dürften daher Derivate des 1.2.4-Thiodiazols, nicht des Thiazols sein.

In Nebenversuchen befaßten wir uns mit der Alkylierung der Thiodiazolylmalonester:



Sie gelang nur in mäßigen Ausbeuten. Die Alkylierung an der Seitenkette (nicht am Ringstickstoff) wurde durch die unabhängige Synthese von Vb bewiesen.

B. EIGENSCHAFTEN UND REAKTIONEN

Die vier dargestellten Methylthiodiazole sind bei Raumtemperatur farblose, bewegliche Flüssigkeiten von charakteristischem Geruch und erheblicher Flüchtigkeit. Die Dimethyl-Verbindung IV a ist mit Wasser unbegrenzt mischbar, das homologe IV d nur noch partiell.

Im IR-Spektrum finden sich 7 gemeinsame Bandengruppen unterhalb von 2000/cm:

- | | |
|-------------------|------------------|
| 1. 1480–1500 s–ss | 5. 1175–1180 m–s |
| 2. 1430–1450 m–s | 6. 950–985 w |
| 3. 1370–1375 w–m | 7. 780–820 w–m |
| 4. 1220–1295 s–ss | |

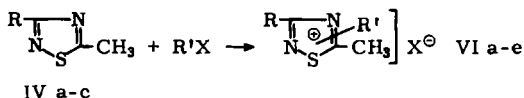
Die Gruppen 2 und 3 sind vermutlich CH-Deformationsschwingungen; die Gruppen 1, 4 und 7 ordnen wir dem Ringsystem zu, da sie auch bei anders substituierten Thiodiazolen auftreten.

Das 60 MHz-NMR-Spektrum von IV a in CCl_4 zeigt das Signal der 3- CH_3 -Gruppe bei $\delta = 2.56$, das der 5- CH_3 -Gruppe bei $\delta = 2.72$ (diese Zuordnung wurde auf Grund des NMR-Spektrums von IV b getroffen). Es demonstriert den starken, jedoch in den Positionen deutlich differenzierten Einfluß des Ringes.

¹⁵⁾ Diese Auffassung ist früher¹³⁾ näher ausgeführt worden. Es spricht vieles dafür, daß auch die Synthese von G. KRESZE¹⁴⁾ mit einer Reaktion am Schwefel des Thioamids beginnt.

¹⁶⁾ SPERRY RAND CORP. (G. DE STEVENS und R. H. SPRAGUE), Amer. Pat. 2892834 v. 30. 6. 1959, C. A. 54, 1139c [1960].

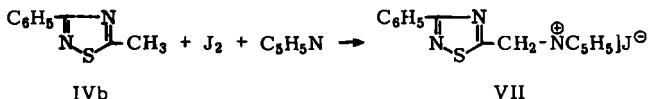
Die Verbindungen sind thermisch verhältnismäßig stabil (z. B. beim Erhitzen auf 100–150°). In 50-proz. Schwefelsäure oder in konz.-wässriger oder äthanolischer Salzsäure (nicht mit Pikrinsäure) tritt Salzbildung ein. Die Hydrochloride spalten bei Raumtemperatur spontan Chlorwasserstoff ab. Bortrifluorid und Antimon(V)-chlorid geben in Äther 1 : 1-Additionsverbindungen, die an der Luft einige Zeit beständig sind. Alkylierung gelang nur mit Methyljodid und Trialkyloxonium-Salzen; auch dann wenig befriedigend (vgl. auch l. c. 17)).



	a	b	c	d	e
R	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H ₃ CS	H ₃ CS
R'	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
X	J	BF ₄	SbCl ₆	J	SbCl ₆

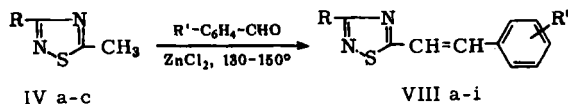
Der Sitz des Alkyls (am N-2 oder N-4) wurde nicht bestimmt; die Alkylierungsergebnisse bei 5-Amino-thiodiazolen¹⁸⁾ machen die Struktur mit quartärem N-4 wahrscheinlich. Die Salze zersetzen sich irreversibel bereits mit schwachen, wässrigen Basen.

Die KING-Reaktion verläuft mit den Methylthiodiazolen nicht glatt; z. B. erhielt man aus IVb das Pyridin-Derivat VII nur in ca. 35-proz. Ausbeute. Beim Dimethylthiodiazol überwogen die Nebenreaktionen gänzlich.



Starke Basen, wie Phenyllithium oder Natriumamid, reagieren mit den Methylthiodiazolen selbst bei -70° noch unter Zerstörung des Ringes.

Die 5-Methyl-Gruppe ist zu Kondensationen befähigt. Die folgende Übersicht zeigt die Ergebnisse mit aromatischen Aldehyden:



	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H ₃ CS
R'	(p)NO ₂	H	(p)NO ₂	(m)NO ₂	(p)CH ₃	(p)OH	(p)N(CH ₃) ₂	(p)CH=CH-Td ^{*)}	(p)NO ₂

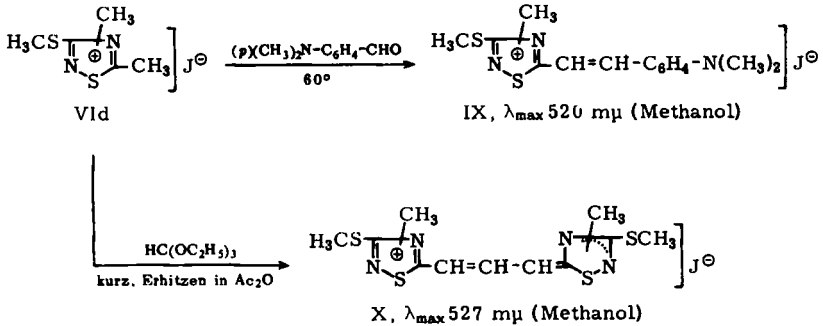
*) Td = [3-Phenyl-thiodiazolyl-(5)]

Basische Katalyse oder Fortlassen des Zinkchlorids führte nicht zum Ziel; mit aliphatischen Aldehyden und mit Ketonen bildeten sich dunkle Schmierer.

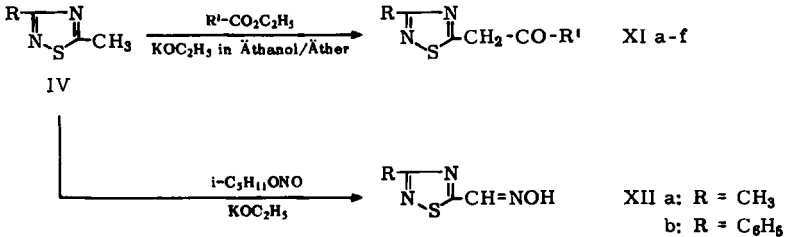
17) J. GOERDELER und W. ROTH, Chem. Ber. 96, 534 [1963].

18) J. GOERDELER, A. HUPPERTZ und K. WEMBER, Chem. Ber. 87, 68 [1954].

Naturgemäß sind die Alkylthiodiazolium-Salze VI wesentlich reaktiver. Mit Leichtigkeit verliefen die beiden folgenden Umsetzungen:



Auch Carbonsäure- und Salpetrigsäureester setzen sich entsprechend um:



XI	a	b	c	d	e	f
R	CH ₃	C ₆ H ₅	H ₃ CS	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
R'	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅

Die Äthoxalyl-Verbindungen XIa–c lösen sich bereits in wäßrigem Natriumhydrogencarbonat, die Oxime XII in Natriumcarbonat (mit gelber Farbe), die Ketone XI d–e in 2*n* NaOH. Die Besonderheit der Äthoxalyl-Verbindungen geht auch aus den IR-Spektren (starke Banden bei 3050–3120 und 1715/cm im festen Zustand, bei 3450 und 1725/cm in Chloroform) und den Farbreaktionen, die sie mit Eisen(III)-chlorid zeigen, hervor. Sie sind demnach als Enole oder (wahrscheinlicher) als Enamine (NH im Ring) aufzufassen.

Interessant, wenn auch nicht unerwartet, ist die gegenüber der 3-Methyl-Gruppe wesentlich höhere Reaktionsfähigkeit der 5-Methyl-Gruppe im Dimethylthiodiazol: Auch bei Reagensüberschuß wurde am 3-CH₃ in keinem Fall eine Umsetzung eindeutig festgestellt¹⁹⁾. Das ergänzt das Bild der bereits früher beobachteten, sehr unter-

¹⁹⁾ 3-Methyl-thiodiazol (J. GOERDELER und O. TEGTMEYER, Chem. Ber. 89, 1534 [1956]) gab mit *p*-Nitro-benzaldehyd sowie Oxalsäureester unter Bedingungen, bei denen IV glatt reagierte, nur völlig uneinheitliche, dunkle Schmierer.

schiedlichen Reaktivitäten entsprechender Halogen-⁵⁾, Diazo-⁶⁾ und Benzalmino⁷⁾-thiodiazole. Ein Vergleich mit dem Pyrimidin-System²⁰⁾ zeigt, daß die 5-Methyl-thiodiazole hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe dem 4-Methyl-pyrimidin ähneln, die 3-Methyl-thiodiazole jedoch mehr dem 5-Methyl-pyrimidin als dem formal analogen 2-Methyl-pyrimidin.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf, danken wir für verständnisvolle Förderung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Zersetzungspunkte oberhalb von 60° wurden auf einer Kofler-Heizbank bestimmt (3 Sek. nach Aufbringen der Substanz). Die übrigen Schmelzpunkte wurden mit Hilfe des Kofler-Heiztischmikroskops bzw. -Kühltischmikroskops ermittelt. Alle Substanzen wurden, sofern nicht ausdrücklich anders beschrieben, stets i. Vak. über P₂O₅/NaOH getrocknet. Die Dichten der Flüssigkeiten wurden mit Präzisions-Wägebipetten nach Pregl, die Brechungsindizes mit einem Zeiss-Abbe-Refraktometer bestimmt. Die IR-Spektren nahm man in flüssiger Phase auf, die NMR-Spektren mit einem Varian-Gerät bei 60 MHz gegen TMS als inneren Standard.

1. Thiodiazolyl-(5)-malonester Ia—c und IIIa, d

3.45 g (0.15 g-Atom) Natrium wurden unter Xylol geschmolzen und durch Schütteln fein verteilt (Korndurchmesser 0.6—1 mm). Das Xylol wurde abgegossen und durch 110 ccm absol. Benzol ersetzt. Unter Rühren fügte man vorsichtig 26 g (0.16 Mol) Malonsäure-diäthylester bzw. 35 g Malonsäure-di-tert.-butylester hinzu und erhitzte nach Beendigung der stürmischen Reaktion kurz zum Sieden, bis kein metallisches Natrium mehr vorhanden war.

Die Natriumverbindung des Malonsäure-diäthylesters lag danach als dickflüssiger, gelber Brei vor, die des Malonsäure-di-tert.-butylesters als trübe, gelbe Lösung. Das Erhitzen wurde unterbrochen und unter weiterem Rühren wurden 0.05 Mol 5-Chlor-3-R-1.2.4-thiodiazol zu dem noch heißen Kolbeninhalt gegeben. Dann ließ man unter Rühren weitere 8—10 Stdn. sieden. (Bei III d mußten nach wenigen Min. noch 50 ccm Benzol zugefügt werden, um den entstandenen sehr dicken Brei rührbar zu halten.)

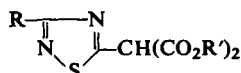
Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde 2 mal mit je 200 ccm Wasser (bei den Diäthylestern) bzw. 100 ccm Wasser (bei den Di-tert.-butylestern) unter Zusatz von jeweils 15 ccm 2n NaOH ausgeschüttelt. Die vereinigten, trüben, wäßr. Lösungen behandelte man kalt mit Aktivkohle, filtrierte und fällte aus der klaren, gelblichen Lösung den Thiodiazolyl-malonester unter Rühren mit 2n HCl (90—100 ccm). Der farblose, flockige Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Nach dieser Vorschrift wurden die Thiodiazolyl-malonsäure-diäthylester in bis zu 10-fachen, die Thiodiazolyl-malonsäure-di-tert.-butylester in bis zu doppelten Ansätzen dargestellt.

Zur Rückgewinnung der überschüss. Malonester wurde die Benzol-Lösung 3 mal mit je 30 ccm Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. destilliert.

Die dargestellten Thiodiazolyl-malonester sind ziemlich leicht löslich in Benzol, Äther und Aceton, mäßig in Methanol und Tetrachlormethan, schwer in Ligroin.

²⁰⁾ D. J. BROWN und S. F. MASON, The Pyrimidines, S. 124 ff., Interscience Publishers, New York, London 1962.

Tab. 1. 1.2.4-Thiodiazolyl-(5)-malonester



	R	R'	Ausb. (%)	Kristallform/ Schmp. (Zers.)		N	S
Ia	CH ₃	C ₂ H ₅	85	verfilzte, feine Nadeln/ 112°	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₄ S (258.3)	Ber. 10.85 Gef. 10.74	12.41 12.37
Ib	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	92	verfilzte, lange Nadeln/ 130°	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₄ S (320.4)	Ber. 8.74 Gef. 8.91	10.01 10.09
Ic	H ₃ CS	C ₂ H ₅	95	verfilzte Nadeln/153° (Lit. ⁴⁾ : 143° (Zers.)			
IIIa	CH ₃	C(CH ₃) ₃	75	Stäbchen/142°	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₄ S (314.4)	Ber. 8.91 Gef. 9.01	10.20 10.24
III d	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃	81	Stäbchen/122°	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O ₄ S (328.4)	Ber. 8.53 Gef. 8.63	9.76 9.70

2. Thiodiazolyl-(5)-essigsäuren IIa-c

In einem 750-ccm-Erlenmeyer-Kolben mit möglichst großer Bodenfläche wurden 20 g feingepulverter *Thiodiazolyl-malonester* mit der 110° heißen Mischung von 100 ccm Wasser und 150 g konz. Schwefelsäure übergossen und auf dem Drahtnetz unter ständigem Schütteln schnell auf 100–110° (bei der *3-Methylmercapto*-Verbindung) bzw. 110–115° (bei der *3-Phenyl*-Verbindung) erhitzt. Die Hydrolyse und Decarboxylierung setzten nun unter starker Gasentwicklung ein. Der Kolbeninhalt mußte durch geschicktes Umschütteln stets gut gemischt und das angegebene Temperaturintervall genau eingehalten werden. Der Einsatz eines mechanischen Rührers war nutzlos, da der Ester infolge der Gasentwicklung stets an der Oberfläche schwamm. Die gelbe Lösung wurde spätestens 8 Min. nach Erreichen der Reaktionstemperatur auf 200 g Eis gegossen, auch wenn noch nicht alles gelöst war. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und in eine Lösung von 50 g Natriumhydrogencarbonat in 500 ccm Wasser eingetragen. Die Säure löste sich unter starkem Schäumen (!). Der zurückbleibende unverseifte Ester (1–6 g) wurde abgesaugt und wieder zur Verseifung eingesetzt.

Aus der klaren Lösung fällt man die *Thiodiazolyl-essigsäure* unter Rühren durch langsames Ansäuern mit 2*n* HCl (150–200 ccm) (starkes Schäumen!). Der abgesaugte, mit wenig Wasser gewaschene Niederschlag wurde auf der Tonplatte an der Luft oder i. Vak. über P₂O₅/NaOH getrocknet. Die so erhaltenen Produkte waren für die Weiterverarbeitung genügend rein.

Die oben angegebene Größe des Ansatzes wurde nicht überschritten, da sonst eine wirksame Durchmischung bei der heterogenen Reaktion nicht mehr gewährleistet war.

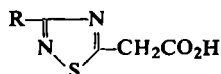
Die Darstellung der *3-Methyl-thiodiazolyl-(5)-essigsäure* erfolgte ebenfalls nach vorstehender Methode bei 105°, jedoch mit 50-proz. Schwefelsäure (150 ccm Wasser + 150 g konz. Schwefelsäure). Die nach Aufgießen auf Eis vom unverseiften Ester abgesaugte Lösung wurde 10mal mit je 150 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Ätherextrakte wurden mit Natriumsulfat getrocknet und bei Raumtemperatur i. Vak. bis zur Kristallabscheidung eingeeengt, die durch Zugabe von Petroläther vervollständig wurde.

Die Säuren sind gut löslich in Methanol und Aceton, weniger in Benzol, schwer in Ligroin.

3. 5-Methyl-1.2.4-thiodiazole IVa-d

a) *Durch Decarboxylierung der Thiodiazolyl-essigsäuren II*: Die trockenen, gepulverten *Thiodiazolyl-essigsäuren* wurden unter Stickstoff in einem mit Rückflußkühler versehenen

Tab. 2. 1.2.4-Thiodiazolyl-(5)-essigsäuren



R	Ausb. %	Kristallform/ Schmp. (Zers.)		N	S
IIa	CH ₃	18	kristall. Pulver/144° (Äther)	C ₅ H ₆ N ₂ O ₂ S (158.2)	Ber. 17.71 20.27 Gef. 17.30 19.82
IIb	C ₆ H ₅	82	verfilzte Nadeln/160° (Benzol)	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂ S (220.3)	Ber. 12.72 14.56 Gef. 12.71 14.24
IIc	H ₃ CS	85	Stäbchen/146° (Aceton) (Lit. ⁴): 150–160° (Zers.)		

Kolben auf 140–150° erhitzt. Die Säuren schmolzen unter starker CO₂-Entwicklung. Nach Beendigung (20 Min.) und Erkalten destillierte man die gelbe oder grüne Flüssigkeit i. Vak. Die so erhaltenen, farblosen Produkte waren schon verhältnismäßig rein.

b) *Durch thermische Spaltung der Thiodiazolyl-malonsäure-di-tert.-butylester III*: 0.4 g *p*-Toluolsulfonsäure · H₂O wurden in einer Mischung von 20 ccm Eisessig und 4 ccm Acetanhydrid 15 Min. gekocht, nach Erkalten 6 g *Thiodiazolyl-malonsäure-di-tert.-butylester* zugefügt, dann wurde weitere 30–40 Min. zum Sieden erhitzt. Die anfangs starke Gasentwicklung war danach beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch ließ man unter Eiskühlung und Rühren in 220 ccm 2*n* NaOH einfließen. Die Lösung blieb 1/2 Sde. stehen (Verseifung des Acetanhydrids) und wurde dann 5 mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt und der Extrakt mit Natriumsulfat getrocknet. Die Hauptmenge des Äthers destillierte man bei Normaldruck ab (dies mußte langsam geschehen, da 3.5-Dimethyl- und 3-Äthyl-5-methyl-1.2.4-thiodiazol mit Äther in geringem Maße flüchtig sind), anschließend den Rückstand i. Vak.

Die Reinigung der 5-Methyl-thiodiazole zur Analyse erfolgte über die *Hydrochloride*: Durch Einleiten von trockenem *Chlorwasserstoff* in die Ätherlösungen wurden die Hydrochloride gefällt. Man saugte ab, schlammte in Äther auf und zerlegte mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die abgetrennte äther. Lösung wurde mit Al₂O₃ getrocknet (2 Wochen) und i. Vak. destilliert.

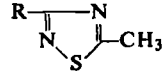
4. Thiodiazolyl-alkyl-malonester

[3-Methyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-*n*-butyl-malonsäure-diäthylester (Va): 1.6 g (41 mMol) *Kalium* wurden in 50 ccm absol. Äthanol gelöst, 11.5 g (45 mMol) [3-Methyl-thiodiazolyl-(5)]-malonester (Ia) zugegeben. Unter Rühren wurde zum Sieden erhitzt, wobei sich nicht alles löste. Nun fügte man 7.0 g (51 mMol) *n*-Butylbromid hinzu und erhitzte 7 Stdn. unter Rühren und Rückfluß. Es bildete sich allmählich eine hellrote Lösung, zu der nach 2 Stdn. nochmals 3.0 g (22 mMol) Butylbromid gegeben wurden.

Nach Erkalten wusch man den in großer Menge gebildeten Niederschlag (hauptsächlich nicht umgesetzter 3-Methyl-thiodiazolyl-malonester) mit Äther und engte die vereinigten äthanol. und äther. Lösungen auf dem Wasserbad so weit wie möglich ein. Der Rückstand, ein rotes, viskoses Öl, wurde in 20 ccm Äther aufgenommen und die Lösung mit 2*n* NaOH gewaschen, bis beim Ansäuern der Waschlösung kein Niederschlag mehr fiel. Nach Trocknen mit Natriumsulfat erfolgte Vakuumdestillation. Ausb. 4.15 g (32% d. Th.) farbloses, viskoses Öl, Sdp._{0.15} 104–106°.

C₁₄H₂₂N₂O₄S (314.4) Ber. N 8.91 S 10.20 Gef. N 8.69 S 10.40

Tab. 3. 5-Methyl-1.2.4-thiodiazole



R	Ver- fahren Ausb.*) (%)	Sdp./Torr	n_D^{25}	Dichte (20°)		C	H	S	Mol.- Gew. **)
CH ₃ (IV a)	b) 60	42°/13; 92°/125 Schmp. -18 bis -17°	1.4962	1.1211	C ₄ H ₆ N ₂ S (114.2)	Ber. 42.07 Gef. 41.52	5.30 5.56	28.08 27.78	120
C ₆ H ₅ (IV b)	a) 93	98°/3; 139°/10 Schmp. 14°	1.6133	1.1937	C ₉ H ₈ N ₂ S (176.2)	Ber. N 15.90 Gef. N 16.04	18.20 18.27		173
H ₃ CS (IV c)	a) 85	60°/3; 108°/15 Schmp. 13.5°	1.5785	1.2653	C ₄ H ₆ N ₂ S ₂ (146.2)	Ber. N 19.16 Gef. N 19.04	43.86 43.34		
C ₂ H ₅ (IV d)	b) 65	106°/120	1.4942	1.0836	C ₅ H ₈ N ₂ S (128.2)	Ber. 46.84 Gef. 46.72	6.29 6.30	25.01 24.78	

* Bei Verfahren a) sind die Ausbeuten bezogen auf die entsprechende Thiodiazolyl-essigsäure, bei b) auf den entsprechenden Thiodiazolyl-malonsäure-di-tert.-butylester.

** Kryoskopisch in Äthylbromid.

[3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-äthyl-malonsäure-diäthylester (Vb)

a) 0.4 g (10 mMol) *Kalium* wurden in 20 ccm absol. Äthanol gelöst und 3.5 g (11 mMol) *Ib* zugegeben, das sich zunächst löste, dann aber zum großen Teil als Kaliumsalz ausfiel. Nach Zugabe von 2.0 g (13 mMol) *Äthyljodid* wurde unter Rühren erhitzt, wobei das Malonester-Salz in Lösung ging. Da nach 2 Stdn. die rotgelbe Lösung noch immer alkalisch reagierte, gab man noch 1.0 g (6.4 mMol) Äthyljodid zu und erhitzte weiter. Gesamtreaktionszeit 5 Stdn. Nach Erkalten wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen: 1.2 g Kaliumjodid (72% des eingesetzten Kaliums).

Die vereinigten organischen Lösungen engte man ein und zog den hellbraunen, schmierigen Rückstand mit 20 ccm Äther aus. Die Ätherlösung wurde mit 2*n*NaOH und 2*n*HCl gewaschen, mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. destilliert. Ausb. 1.8 g (52% d. Th.) schwach gelbliches, viskoses Öl, Sdp._{0.2} 150–152°.

C₁₇H₂₀N₂O₄S (348.4) Ber. N 8.04 S 9.20 Gef. N 8.31 S 9.16

b) Aus 5-Chlor-3-phenyl-thiodiazol und Natrium-äthyl-malonester: 1.15 g (50 mMol) *Natrium* wurden in 25 ccm Benzol mit 10 g (53 mMol) *Äthyl-malonester* in der üblichen Weise gelöst und nach Zugabe von 9.8 g (50 mMol) 5-Chlor-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten und Zugabe von 25 ccm Äther wurde die Ätherlösung 5 mal mit je 15 ccm verd. Natronlauge, dann mit 2*n* HCl gewaschen, mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. destilliert. Nach einem beträchtlichen Vorlauf (53–73°) ging die Verbindung zwischen 159–165°/0.25 Torr über. Ausb. 6.3 g (36% d. Th.).

5. Kernalkylierungen der Methylthiodiazole

2.3.5- oder 3.4.5-Trimethyl-thiodiazolium-jodid (VIa): Das Gemisch von 1.15 g (10 mMol) *IVa*, 3.0 g (21 mMol) *Methyljodid* und 1 g Nitromethan blieb 6 Tage bei Raumtemperatur stehen. Das Kristallisat wurde isoliert und mit Äther gewaschen. Ausb. 0.4 g (15% d.Th.) farblose Nadeln, Schmelzbereich 240–255° (Zers.) (aus Methanol), leicht löslich in Wasser, mäßig in Methanol.

C₅H₉N₂SJ (256.1) Ber. N 10.94 S 12.52 Gef. N 11.00 S 12.41

5-Methyl-2- oder 4-äthyl-3-phenyl-1.2.4-thiodiazolium-fluoroborat (VIb): 0.30 g (1.7 mMol) *IVb* und 0.40 g (2.1 mMol) *Triäthylxonium-fluoroborat* wurden in 0.5 ccm trockenem Methylenchlorid gelöst, wobei sich 2 Schichten bildeten. Unter häufigem Umschütteln hatten sich nach 5 Tagen Kristalle abgesetzt. Nach 14 Tagen wurde das Reaktionsprodukt mit Methanol verrieben und mit viel Äther und Benzol gewaschen. Ausb. 0.25 g (50% d. Th.) farbloses Pulver, Schmp. 147° (Zers.), schwer löslich in allen Lösungsmitteln.

$C_{11}H_{13}N_2S_2BF_4$ (292.1) Ber. N 9.59 S 10.98 Gef. N 9.50 S 10.74

5-Methyl-2- oder 4-äthyl-3-phenyl-1.2.4-thiodiazolium-hexachloroantimonat (VIc): 0.4 g (2.3 mMol) *IVb* und 1.0 g (2.3 mMol) *Triäthylxonium-hexachloroantimonat* wurden in 2 ccm trockenem Methylenchlorid kurz zum Sieden erhitzt und das Gefäß verschlossen 14 Tage stehengelassen. Danach ließ man das Lösungsmittel verdunsten und kristallisierte den Rückstand aus Methanol um. Ausb. 0.4 g (33% d. Th.) farblose Blättchen, Schmp. 134° (Zers.) (aus Methanol).

$C_{11}H_{13}N_2S_2SbCl_6$ (539.8) Ber. N 5.19 S 5.94 Gef. N 5.32 S 6.58

3-Methylmercapto-2.5- oder 4.5-dimethyl-1.2.4-thiodiazolium-jodid (VI d): Die Mischung von 1.45 g (10 mMol) *IVc*, 3.0 g (21 mMol) *Methyljodid* und 1 g Nitromethan blieb entweder 6 Tage bei Raumtemperatur stehen oder wurde 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das auskristallisierte Salz wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 0.45 g (16% d. Th.) farblose Nadeln, Schmp. 210–215° (Zers.) (aus Methanol), leicht löslich in Wasser, mäßig in Methanol.

$C_5H_9N_2S_2J$ (288.2) Ber. N 9.72 Gef. N 9.55

3-Methylmercapto-5-methyl-2- oder 4-äthyl-1.2.4-thiodiazolium-hexachloroantimonat (VI e): Analog *VIc* aus je 3.4 mMol *IVc* und *Triäthylxonium-hexachloroantimonat* in 2 ccm Methylenchlorid (Reaktionszeit 5 Tage), Ausb. 0.45 g (26% d. Th.) kleine, gelbe Kristalle, Schmp. 175–180° (Zers.) (aus Methanol); mäßig löslich in Methanol, schwer in Wasser.

$C_6H_{11}N_2S_2SbCl_6$ (509.8) Ber. N 5.49 Gef. N 5.59

6. King-Reaktion

N-[3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)-methyl]-pyridinium-jodid (VII): 1.75 g (10 mMol) *IV b* wurden in 3 ccm trockenem Pyridin gelöst und 2.55 g (10 mMol) *Jod* zugegeben. Man rührte bis alles gelöst war, wobei sich das Gemisch schwach erwärmte. Die braune Lösung wurde 7 Stdn. auf 100° erhitzt. Bereits nach 2 Stdn. setzte Kristallisation ein. Nach Erkalten verrieb man das Reaktionsgemisch 5 mal mit je 25 ccm Äther, saugte ab und kristallisierte unter Zusatz von Aktivkohle aus 70 ccm heißem Wasser um. Es blieb eine erhebliche Menge teerartiger Substanz zurück. Die klare, gelbe Lösung trübte sich beim Abkühlen durch Emulsionsbildung, beim Reiben mit dem Glasstab setzte alsbald Kristallisation ein, die durch Eiskühlung vervollständigt wurde. Ausb. 1.4 g (36% d. Th.) goldgelbe Blättchen, Schmp. 169° (Zers.) (aus Äthanol).

$C_{14}H_{12}N_3S_2J$ (381.3) Ber. N 11.02 S 8.41 Gef. N 11.18 S 8.60

7. Kondensation der 5-Methyl-thiodiazole mit aromatischen Aldehyden zu den 5-Styryl-1.2.4-thiodiazolen VIII a–i

2–5 mMol *3-R-5-Methyl-1.2.4-thiodiazol* wurden mit dem *Aldehyd* im Verhältnis 1:1 (meist bei geringerem Aldehydüberschuß) und 0.05 g (0.37 mMol) wasserfreiem Zinkchlorid 4–12 Stdn. auf 130–150° erhitzt, anfangs unter gelegentlichem Umrühren, bis das Zinkchlorid gelöst war. Meistens begann nach 1–2 Stdn. Wasser im Steigrohr zu kondensieren. Die meist kristallinen Reaktionsprodukte wurden im geeigneten Lösungsmittel (s. Tab. 4) umkristallisiert.

VIII e wurde aus dem Reaktionsprodukt (dunkelrotes, zähes Öl) durch Lösen in 8 ccm Methanol, Filtrieren der heißen Lösung mit Aktivkohle und langsames Abkühlen isoliert.

VIII f wurde aus der dunkelroten, zähen Masse mit 3 ccm Eisessig wie VIII e abgetrennt, zur weiteren Reinigung in 2*n* NaOH gelöst und mit HCl gefällt.

VIII g fällt man aus dem Reaktionsprodukt (dunkelbraunes Öl) durch vorsichtige Zugabe von 2—3 ccm Methanol. Ein Methanolüberschuß mußte wegen der Löslichkeit der Verbindung vermieden werden.

Die 5-Styryl-1.2.4-thiodiazole sind beständige Substanzen, die unzersetzt schmelzen. Sie sind schwer löslich in Ligroin, gut bis mäßig löslich in Methanol, Äther und Benzol, außer den Nitrostyryl-Verbindungen und 1.4-Bis-[β-(3-phenyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5))-vinyl]-benzol (VIII h), die in allen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich sind.

8. Cyanine

3-Methylmercapto-2- oder 4-methyl-5-[*p*-dimethylamino-styryl]-1.2.4-thiodiazolium-jodid (IX): 0.2 g (0.7 mMol) VI d wurden in 2 ccm Methanol heiß gelöst und mit der heißen Lösung von 0.12 g (0.8 mMol) *p*-Dimethylamino-benzaldehyd in 1 ccm Methanol vereinigt. Das Gemisch hielt man 1 Stde. auf 60°. Bereits nach wenigen Min. begann die Abscheidung von dunklen, glänzenden Kristallen. Sie wurden nach Beendigung der Reaktion abgesaugt, mit wenig Methanol, dann mit viel Äther gewaschen. Ausb. 0.29 g (99% d. Th.) schwarzgrüne Kristalle, Schmp. 230—235° (Zers.), λ_{\max} 520 m μ , log ϵ 4.39 (in Methanol), schwer löslich in Wasser. C₁₄H₁₈N₃S₂J (419.4) Ber. N 10.02 S 15.29 Gef. N 9.74 S 15.35

Bis-[3-methylmercapto-2- oder 4-methyl-1.2.4-thiodiazol-(5)]-trimethincyaninjodid (X): 0.2 g (0.7 mMol) VI d und 0.1 g (0.7 mMol) Orthoameisensäure-triäthylester wurden in 2 ccm Acetanhydrid zum Sieden erhitzt. Sofort bildete sich der rote Farbstoff, der z. T. schon während des Siedens ausfiel. Nach ca. 3 Min. wurde abgekühlt, 1 Stde. in Eis stehengelassen, abgesaugt und mit Acetanhydrid, zum Schluß mit Äther gewaschen. Ausb. 0.1 g (62% d. Th.) schwarzgrüne Kristalle, Schmp. 240—245° (Zers.), λ_{\max} 527 m μ , log ϵ 5.16 (in Methanol), schwer löslich in allen Lösungsmitteln.

C₁₁H₁₅N₄S₄J (458.4) Ber. N 12.22 S 27.97 Gef. N 12.09 S 27.57

9. Esterkondensationen

Allen Ansätzen lag eine Lösung von 0.8 g (20 mMol) Kalium in 5 ccm Äther und 3.5 ccm absol. Äthanol zugrunde.

3-Methyl-5-äthoxalymethyl-1.2.4-thiodiazol (XI a): Zur eisgekühlten Kalium-Lösung wurden 1.6 g (11 mMol) Oxalsäure-diäthylester gegeben. Nach 20 Min. erfolgte unter Eiskühlung Zugabe von 1.14 g (10 mMol) IV a. Wenige Min. nach Entfernen der Kühlung begann die Lösung sich unter starker Selbsterwärmung (kann bis zum Aufsieden führen) zu trüben; sie erstarrte binnen 5 Min. völlig zu einem hellgelben Brei. 1 Tag später wurde mit 70 ccm Wasser und 20 ccm Äther versetzt, gut durchgeschüttelt und aus der abgetrennten, wäbr.-alkalischen Lösung XI a mit 2*n* HCl gefällt. Ausb. 1.6 g (75% d. Th.) zitronengelbe Kristalle, Schmp. 190—200° (Zers.) (aus Äthanol), löslich in Methanol, Essigester, schwer löslich in Benzol, Äther.

C₈H₁₀N₂O₃S (214.2) Ber. N 13.08 S 14.97 Gef. N 13.02 S 14.78

5-Äthoxalymethyl-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol (XI b): Aus IV b analog vorstehender Verbindung, jedoch wurden zur Aufarbeitung 200 ccm Wasser und 50 ccm Äther benutzt. Ausb. 2.4 g (87% d. Th.) gelbes Pulver, Schmp. 170—180° (Zers.) (aus 2*n* NaOH mit HCl gefällt), löslich in Methanol, Äthanol, schwer löslich in Benzol, Äther, Essigester.

C₁₃H₁₂N₂O₃S (276.3) Ber. N 10.14 S 11.60 Gef. N 10.44 S 11.40

Tab. 4. 5-Styryl-1.2.4-thiodiazole



R	R'	mMol IV Aldehyd Stdn./Temperatur	Ausb. %	Kristallform/Schmp.	N	S
CH ₃	(p)NO ₂ (VIIIa)	4.4 4.6 6/140°	61	gelbe Stäbchen/155° (Methanol)	Ber. 17.00 Gef. 17.01	12.97 12.65
C ₆ H ₅	H (VIIIb)	3.1 3.3 5/135°	70	farbl. Blättchen/104° (Methanol)	Ber. 10.60 Gef. 10.42	12.13 12.24
C ₆ H ₅	(p)NO ₂ (VIIIc)	4.0 4.0 6/135°	68	gelbe Kristalle/180° (Essigester)	Ber. 13.58 Gef. 13.52	10.37 10.10
C ₆ H ₅	(m)NO ₂ (VIIId)	4.0 4.0 6/135°	57	bläßgelbe Kristalle/173° (Nitromethan)	Ber. 13.58 Gef. 13.34	10.37 10.36
C ₆ H ₅	(p)CH ₃ (VIIIe)	2.9 3.0 5/135°	45	farblose, dicke Plättchen/ 93° (Methanol)	Ber. 10.06 Gef. 9.94	11.52 11.70
C ₆ H ₅	(p)OH (VIIIf)	3.1 3.3 5/140°	44	hellgelbe Kristalle/178° (Eisessig)	Ber. 10.00 Gef. 10.12	11.44 11.72
C ₆ H ₅	(p)N(CH ₃) ₂ (VIIIg)	3.4 3.7 12/145°	25	gelbe Kristalle/141° (Benzol/Ligroin 1:3)	Ber. 13.67 Gef. 13.37	10.43 10.38
C ₆ H ₅	(p)CH=CH-Td** (VIIIh)	3.1 1.5 4/150°	40	verflzte, gelbe Nadeln/216° (Eisessig)	Ber. 12.44 Gef. 12.35	14.23 14.20
H ₃ CS	(p)NO ₂ (VIIIi)	4.1 4.3 6/145°	53	hellgelbe Stäbchen/178° (Methanol)	Ber. 15.04 Gef. 15.05	22.96 23.13

*) Gef. 251 (Kryoskopisch in Benzol). **) Td = [3-Phenyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)].

3-Methylmercapto-5-äthoxalylmethyl-1.2.4-thiodiazol (XIc): Analog XIa mit IVc. Ausb. 2.0 g (81% d. Th.) gelbe Kristalle, Schmp. 137–138° (Zers.) (aus Äthanol), löslich in Methanol, Aceton, Äther, schwer löslich in Benzol, Chloroform.

$C_8H_{10}N_2O_3S_2$ (246.3) Ber. N 11.37 S 26.04 Gef. N 11.55 S 26.02

3-Phenyl-5-acetonyl-1.2.4-thiodiazol (XI d): Bei Raumtemperatur wurde zur Kaliumäthylat-Lösung die Mischung von 1.76 g (10 mMol) IVb und 1.1 g (12.5 mMol) Essigsäure-äthylester gegeben. Unter schwacher Selbsterwärmung entstand in wenigen Min. eine tiefrotbraune Lösung. Nach einem Tag hatte sich wenig gelartiger Niederschlag gebildet, nach 6 Tagen war alles zu einem dicken Brei erstarrt. Nach insgesamt 10 Tagen setzte man 10 ccm Äther zu, saugte ab, löste in 60 ccm Wasser und fällte aus der filtrierten Lösung mit 2*n* HCl. Ausb. 0.3 g (14% d. Th.) farblose Blättchen, Schmp. 106° (aus Ligroin); leicht löslich in Methanol, Äthanol, Aceton, mäßig in Äther, Ligroin.

$C_{11}H_{10}N_2OS$ (218.3) Ber. N 12.84 S 14.69 Gef. N 12.92 S 15.01

5-Propionylmethyl-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol (XI e): Analog vorstehender Verbindung hatten sich aus IVb mit Propionsäure-äthylester nach 14 Tagen einige rötliche Kristallklumpen gebildet. Sie wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen und in 40 ccm Wasser gelöst. Wie vorstehend gewann man 0.3g (13%) farblose, flache Stäbchen, Schmp. 101° (aus Ligroin).

$C_{12}H_{12}N_2OS$ (232.3) Ber. N 12.06 S 13.80 Gef. N 12.27 S 13.49

3-Phenyl-5-phenacyl-1.2.4-thiodiazol (XI f): Analog XI d mit Benzoesäure-äthylester und IVb. Unter schwacher Selbsterwärmung entstand sofort ein grünlich-grauer Niederschlag in der rotbraunen Lösung. Nach 4 Tagen wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Aus 70 ccm Wasser wurden mit HCl 0.85 g (30% d. Th.) hellgelbe Kristalle gefällt, Schmp. 128° (aus Äthanol). Löslich in Methanol, Aceton, schwer löslich in CCl_4 , Ligroin.

$C_{16}H_{12}N_2OS$ (280.3) Ber. N 10.00 S 11.44 Gef. N 10.06 S 11.56

3-Methyl-1.2.4-thiodiazol-aldehyd-(5)-oxim (XII a): Bei -5° wurde zur Kaliumäthylat-Lösung die Mischung von 1.3 g (11 mMol) Isoamylnitrit und 1.14 g (10 mMol) IVa gegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur setzte unter Aufsieden des Äthers die Reaktion ein, die anfangs durch entsprechende Kühlung geregelt werden mußte. Nach wenigen Min. hatte sich viel gelber Niederschlag gebildet, der nach 2 Tagen abgesaugt, mit Äther gewaschen und in 10 ccm Wasser gelöst wurde. Aus der filtrierten Lösung fällte man das Oxim mit 2*n* HCl. Die saure Mutterlauge wurde wegen der Wasserlöslichkeit des Oxims ausgeäthert, die äther. Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Ausb. 0.8g (56% d. Th.) farblose, verfilzte Nadelchen, Schmp. 147° (aus Chlf.), die ab 125° beträchtlich sublimieren und leicht löslich in Methanol, Äther, Eisessig, mäßig in Wasser, Chloroform, schwer in Ligroin, Benzol sind.

$C_4H_5N_3OS$ (143.2) Ber. N 29.35 S 22.40

Gef. N 29.18 S 22.05 Mol.-Gew. 133 (kryoskop. in Eisessig)

3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-aldehyd-(5)-oxim (XII b): Aus IVb analog vorstehender Verbindung, jedoch wurde zur Aufarbeitung 200 ccm Wasser genommen. Das Ausäthern erübrigte sich. Ausb. 1.1 g (54%) farblose, verfilzte Nadelchen, Schmp. 196° (aus Methanol/Wasser 1:1); leicht löslich in Methanol, Äther, mäßig in Essigester, Chloroform, schwer in Wasser, Ligroin.

$C_9H_7N_3OS$ (205.2) Ber. N 20.48 S 15.62 Gef. N 20.42 S 15.71