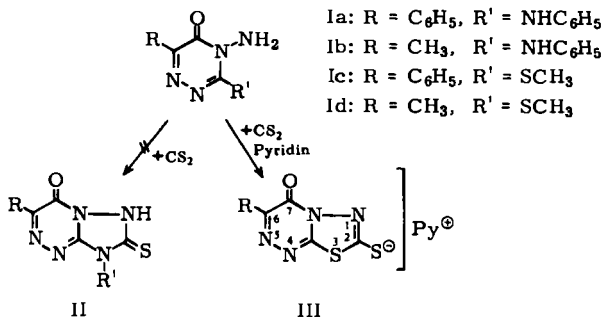


ALFRED DORNOW und PAUL MARX¹⁾Synthesen stickstoffhaltiger Heterocyclen, XXX²⁾Über 1.2.4-Triazine, IV²⁾Zur Darstellung von [1.3.4]Thiadiazolo[2.3-*c*]-*as*-triazinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover
(Eingegangen am 2. Mai 1964)

3,4-Diamino-*as*-triazine und 4-Amino-3-methylmercapto-*as*-triazine setzen sich mit Schwefelkohlenstoff in Pyridin unter Abspaltung von Amin bzw. Methylmercaptan zum Pyridiniumsalz des 2-Mercapto-[1.3.4]thiadiazolo[2.3-*c*]-*as*-triazins um.

Bei der Umsetzung des 4-Amino-3-anilino-5-oxo-6-phenyl-4,5-dihydro-1.2.4-triazins³⁾ (Ia) mit Schwefelkohlenstoff in Pyridin entsteht nicht etwa unter Schwefelwasserstoffabspaltung das entsprechende 2-Thioxo-*s*-triazolo[3.2-*c*]-*as*-triazin II, sondern unter *Anilinabspaltung quantitativ* das Pyridiniumsalz des 2-Mercapto-[1.3.4]thiadiazolo[2.3-*c*]-*as*-triazins III.



Die freie biheterocyclische Verbindung IV ist durch Ansäuern mit Salzsäure aus dem Salz leicht zugänglich.

Die Bildung des Pyridiniumsalzes ist nicht allein auf das 3-Anilino-triazin Ia beschränkt; auch die entsprechenden 3-Benzylamino-, 3-Morpholino-, 3-Hydrazino-, 3-Butylamino- sowie 3-Amino-Verbindungen³⁾ liefern unter Abspaltung des Aminrestes die gleiche Verbindung. Lediglich Reaktionsdauer und Ausbeuten sind unterschiedlich. Es scheint, daß alle 3,4-Diamino-*as*-triazine dieser Reaktion zugänglich sind. Sogar die 3-Methylmercapto-Verbindungen³⁾ setzen sich zu über 80% unter Abspaltung von Methylmercaptan zum Pyridiniumsalz des Thiadiazolo-*as*-triazins um. Die 3-Mercapto-Verbindungen reagieren unter den gleichen Bedingungen nicht.

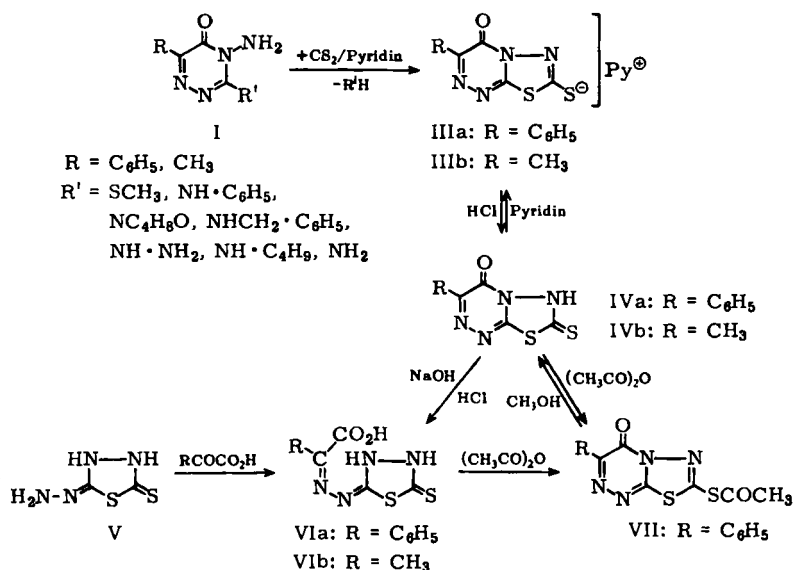
¹⁾ vgl. Dissertat. P. MARX, Techn. Hochschule Hannover 1964.

²⁾ XXIX. Mittel.: A. DORNOW, H. MENZEL und P. MARX, Chem. Ber. 97, 2185 [1964].

³⁾ XXVII. Mittel.: A. DORNOW, H. MENZEL und P. MARX, Chem. Ber. 97, 2173 [1964].

Die biheterocyclische Verbindung IV ist sowohl säure- als auch alkaliempfindlich. Durch Lösen in Natronlauge oder durch längeres Erhitzen mit Säuren tritt hydrolytische Ringspaltung ein (VI).

Auf die besonders leichte Spaltbarkeit von 4-Alkyl-as-triazinonen wies zuerst R. H. HALL⁴⁾ hin. A. DORNOW und H. MENZEL⁵⁾ beobachteten auch bei der Alkylierung von 4-Amino-as-triazinonen in wäßrigem Natriumhydroxyd Ringöffnung. Tatsächlich verläuft auch in diesem Fall die Ringspaltung nach HALL⁴⁾, wie eine unabhängige Synthese aus 5-Hydrazono-2-thioxo-1.3.4-thiadiazolidin (V)^{6,7)} und einer α -Ketosäure zeigt. Das Hydrolyseprodukt kann mit Acetanhydrid unter gleichzeitiger S-Acetylierung wieder cyclisiert werden (VII). Dieser Thioessigsäureester ist durch Erhitzen mit Methanol sehr leicht zum freien Thiadiazolo-triazin IV verseifbar, das mit Acetanhydrid ebenfalls zur S-Acetyl-Verbindung reagiert.



In kalter Natriumcarbonatlösung ist der Ring des Thiadiazolo-triazins IV beständig. Es bilden sich die entsprechenden Natriumsalze IX. Diese sind bei Raumtemperatur in wäßriger Lösung zu XI methylierbar. In warmer Natriumcarbonatlösung und verd. Natronlauge erfolgt jedoch neben der Alkylierung Ringöffnung zum entsprechenden α -Ketosäurehydrazon des Thiadiazols (XII).

Weiterhin gelingt auch die Alkylierung von IX mit Benzylchlorid zu X und mit Chloressigsäure. Mit wäßriger Chloressigsäure reagiert die freie Thiadiazolo-triazin-Verbindung IV unter gleichzeitiger Ringspaltung (VIII). Die Natriumsalze dagegen setzen sich in Dimethylformamid unter Bildung von Natriumchlorid zu den entspre-

4) J. Amer. chem. Soc. **80**, 1145 [1958].

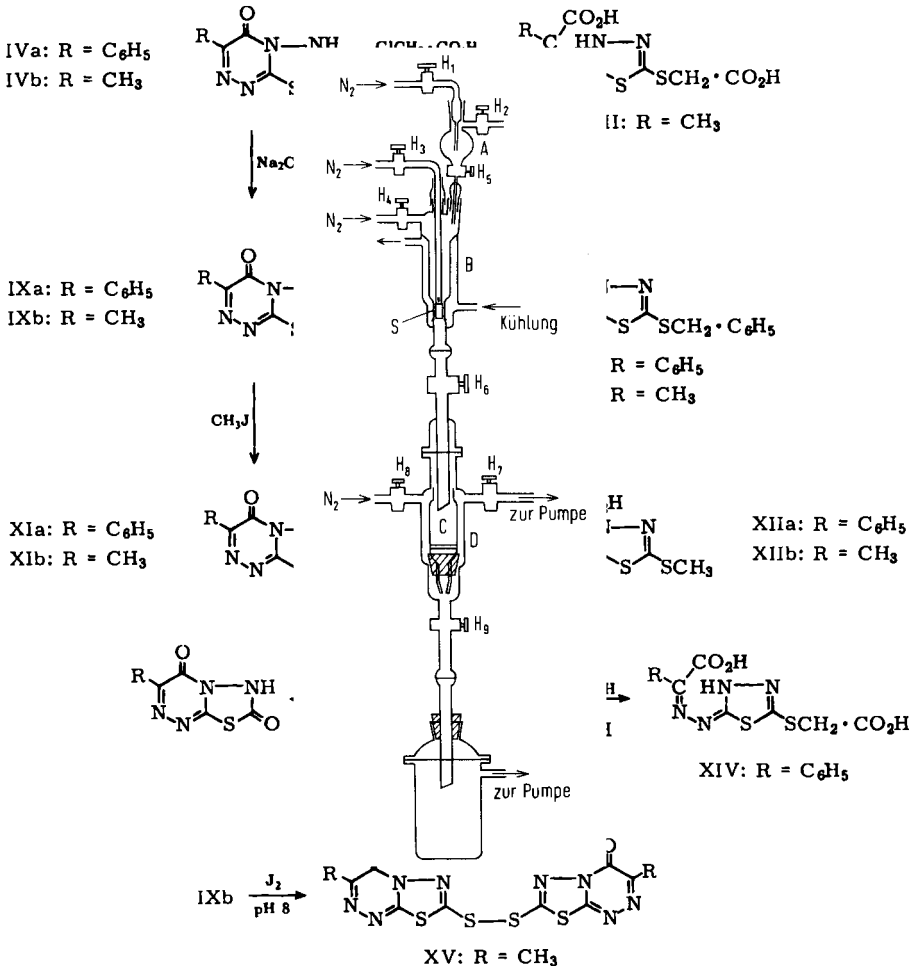
5) H. MENZEL, Dissertat. Techn. Hochschule Hannover 1962.

6) SOC. DES USINES CHIM. RHÔNE-POULENC (R. J. HORCLOIS und J. METEVIER), Amer. Pat. 2 808 670, C. A. **50**, 5037 [1956].

7) R. STOLLÉ und K. FEHRENBACH, J. prakt. Chem. [2] **122**, 307 [1929].

chenden Thioglykolsäuren XIII um. Derartige Verbindungen spalten im allgemeinen mit Wasser oder mit wäßrigem Natriumhydroxyd den Thioglykolsäurerest leicht ab, wodurch Oxo-Verbindungen^{8,9)} zugänglich werden. Hier jedoch tritt bei der Umsetzung mit Natriumhydroxyd wiederum nur Ringspaltung ein (XIV).

Das Natriumsalz des Thiadiazolo-triazins ist schließlich mit Jod zum Disulfid XV oxydierbar.



Wir danken dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Unterstützung der Arbeit.

⁸⁾ J. GUT und Mitarbb., Chem. Listy **51**, 1947 [1957].

⁹⁾ W. ABEL, Diplomarb., Techn. Hochschule Hannover 1961.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Pyridiniumsalz des 2-Mercapto-7-oxo-6-phenyl-7H-[1.3.4]thiadiazolo[2.3-c]-as-triazins (IIIa)

a) *Aus 4-Amino-3-anilino-5-oxo-6-phenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazin³⁾ (Ia)*: 5.0 g *Ia* wurden in 30 ccm trockenem *Pyridin* gelöst und 15 ccm *Schwefelkohlenstoff* zugegeben. Nach 1 Stde. schieden sich feine gelbe Kristalle ab, nach einer weiteren Stde. war die Lösung zu einem Brei erstarrt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und das restliche noch gelöste Reaktionsprodukt aus der Mutterlauge durch Zusatz von Äther gefällt. Die vereinigten abgesaugten Niederschläge wurden mit Äther gewaschen. Ausb. 6.1 g (100%) bereits reines Produkt, Schmp. 230° (Wasser).

$C_{10}H_5N_4OS_2[C_5H_6N]$ (341.3) Ber. C 52.79 H 3.24 N 20.52 S 18.75

Gef. C 52.89 H 3.01 N 20.81 S 18.75

b) *Aus 4-Amino-3-methylmercapto-5-oxo-6-phenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazin³⁾ (Ic)*: 5.0 g *Ic* wurden mit 50 ccm *Pyridin* und 10 ccm *Schwefelkohlenstoff* 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Unter Mercaptanabspaltung begann nach 1½ Stdn. die Abscheidung des gelben Reaktionsproduktes. Man ließ 12 Stdn. bei Raumtemperatur, saugte ab und wusch mit Äther: 5.7 g. Aus der Mutterlauge fielen durch Zusatz von Äther noch 0.5 g. Gesamtausb. 6.2 g (84%). Der Misch-Schmp. mit der nach a) hergestellten Substanz zeigte keine Depression.

7-Oxo-2-thioxo-6-phenyl-1.2-dihydro-7H-[1.3.4]thiadiazolo[2.3-c]-as-triazin (IVa): 5.0 g *IIIa* wurden in 500 ccm siedendem Wasser gelöst und mit konz. *Salzsäure* bis pH 1 versetzt. Der ausfallende orangefarbene Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser und Methanol gewaschen. Ausb. 3.8 g (100%). Schmp. 245° (Zers.) (Dimethylformamid/Methanol, 1 : 10).

$C_{10}H_6N_4OS_2$ (262.2) Ber. C 45.81 H 2.31 N 21.37 S 24.43

Gef. C 45.38 H 2.43 N 21.19 S 23.92

Pyridiniumsalz des 2-Mercapto-7-oxo-6-methyl-7H-[1.3.4]thiadiazolo[2.3-c]-as-triazins (IIIb)

a) *Aus 4-Amino-3-anilino-5-oxo-6-methyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazin³⁾ (Ib)*: 5.0 g *Ib* wurden unter leichtem Erwärmen in 60 ccm trockenem *Pyridin* gelöst und mit 15 ccm *Schwefelkohlenstoff* versetzt. Das anfänglich ausfallende Triazin ging allmählich wieder in Lösung, während sich das Reaktionsprodukt in derben, hellgelben Kristallen abschied. Nach 12 Stdn. bei Raumtemperatur wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen: 5.5 g. Aus der Mutterlauge fiel Äther noch 0.5 g, Gesamtausb. 6.0 g (93.5%). Schmp. 216° (Zers.) (Methanol).

$C_5H_3N_4OS_2[C_5H_6N]$ (279.2) Ber. C 43.01 H 3.25 N 25.09 Gef. C 42.94 H 3.32 N 24.90

b) *Aus 4-Amino-3-methylmercapto-5-oxo-6-methyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazin³⁾ (Id)*: 5 g *Id* wurden mit 40 ccm *Pyridin* und 10 ccm *Schwefelkohlenstoff* versetzt und 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach 1 Stde. erschienen derbe gelbe Kristalle, die nach 12 Stdn. abgesaugt wurden. Ätherzusatz zur Mutterlauge erhöhte die Ausbeute etwas: 6 g (74%).

Der Misch-Schmp. mit der nach a) hergestellten Substanz zeigte keine Depression.

7-Oxo-2-thioxo-6-methyl-1.2-dihydro-7H-[1.3.4]thiadiazolo-[2.3-c]-as-triazin (IVb): 5.0 g *IIIb* wurden in 50 ccm siedendem Wasser gelöst und mit konz. *Salzsäure* bis pH 1 versetzt. Nach dem Abkühlen wurden die ausfallenden dunkelroten Kristalle abgesaugt und mit Wasser, Methanol und Äther gewaschen. Ausb. 3.6 g (100%). Schmp. 240–241° (Zers.) (Wasser).

$C_5H_4N_4OS_2$ (200.1) Ber. C 30.01 H 2.01 N 28.00 Gef. C 30.18 H 2.07 N 28.09

Benzoylameisensäure-[2-thioxo-2.3-dihydro-1.3.4-thiadiazolyl-(5)-hydrazon] (VIa)

a) *Durch alkalische Hydrolyse von IVa*: IVa wurde in verd. *Natronlauge* gelöst und kurze Zeit erwärmt. Beim Ansäuern fiel ein gelber Niederschlag aus, der aus Methanol/Wasser umkristallisiert wurde. Ausb. quantitativ. Schmp. 234° (Zers.) (Methanol/Wasser 1 : 1).

$C_{10}H_8N_4O_2S_2$ (280.2) Ber. C 42.80 H 2.86 N 20.00 Gef. C 43.03 H 3.16 N 20.01

b) *Aus 5-Hydrazono-2-thioxo-1.3.4-thiadiazolidin (V)^{6,7)} und Benzoylameisensäure*: Unter leichtem Erwärmen wurde das *Hydrochlorid* von V in Wasser gelöst und die zur Neutralisation erforderliche Menge Natriumcarbonatlösung zugegeben. Der farblose, flockig ausfallende Niederschlag erwies sich als die freie *Hydrazonverbindung V*, die sich bei weiterem Zusatz von Wasser in der Hitze wieder löste. Nun wurde langsam die äquivalente Menge *Benzoylameisensäure* zugegeben. Das ausfallende gelbe *Hydrazon VIa* wurde abgesaugt und aus Methanol/Wasser (1 : 1) umkristallisiert. Ausb. quantitativ. Schmp. 234° (Zers.) (Methanol/Wasser 1 : 1). Der Misch-Schmp. mit der nach a) hergestellten Substanz zeigte keine Depression.

Brenztraubensäure-[2-thioxo-2.3-dihydro-1.3.4-thiadiazolyl-(5)-hydrazon] (VIb)

a) *Durch alkalische Hydrolyse von IVb*: IVb wurde in verd. *Natronlauge* gelöst. Beim Ansäuern fiel ein farbloser Niederschlag aus, der aus Wasser umkristallisiert wurde. Ausb. quantitativ. Schmp. 216—218° (Wasser).

$C_5H_6N_4O_2S_2$ (218.1) Ber. C 27.50 H 2.75 N 25.68 Gef. C 27.60 H 3.06 N 25.52

b) *Durch saure Hydrolyse von IVb*: IVb wurde 1 Stde. mit verd. *Salzsäure* unter Rückfluß erhitzt. Das intensiv rote Thiadiazolo-triazin ging allmählich mit gelber Farbe in Lösung. Beim Abkühlen schieden sich farblose Kristalle ab, die aus Wasser umkristallisiert wurden. Ausb. quantitativ. Schmp. 217° (Wasser). Der Misch-Schmp. mit der nach a) hergestellten Substanz war ohne Depression.

c) *Aus 5-Hydrazono-2-thioxo-1.3.4-thiadiazolidin (V)^{6,7)} und Brenztraubensäure*: Zu der heißen, wäßr. Lösung von V wurde tropfenweise *Brenztraubensäure* gegeben. Das auskristallisierte farblose *Hydrazon VIb* wurde abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. quantitativ. Schmp. 217—218° (Wasser). Der Misch-Schmp. mit der nach a) hergestellten Substanz blieb ohne Depression.

2-Acetylmercapto-7-oxo-6-phenyl-7H-[1.3.4]thiadiazolo[2.3-c]-as-triazin (VII): 2 g VIa wurden mit 15 ccm *Acetanhydrid* 5 Min. zum Sieden erhitzt. Die Substanz ging zunächst mit roter Farbe in Lösung. Nach dem Abkühlen wurde die auskristallisierte Verbindung abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Acetanhydrid umkristallisiert. Ausb. 2 g (92%). Schmp. 215° (Zers.) (Acetanhydrid).

$C_{12}H_8N_4O_2S_2$ (304.2) Ber. C 47.37 H 2.65 N 18.42 Gef. C 46.92 H 2.89 N 18.30

Diese Verbindung erhielt man auch aus IVa und *Acetanhydrid*.

Verseifung des Thiolessigsäureesters VII: 1.00 g VII wurde mit 15 ccm *Methanol* 15 Min. zum Sieden erhitzt. Zunächst ging die Substanz mit roter Farbe in Lösung, während sich allmählich orangefarbene Kristalle abschieden. Sie wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.85 g (98%). Schmp. 242°. Der Misch-Schmp. mit IVa zeigte keine Depression.

Natriumsalz des 2-Mercapto-7-oxo-6-phenyl-7H-[1.3.4]thiadiazolo[2.3-c]-as-triazins (IXa): 1.5 g IVa wurden mit einer kalten Lösung von 1.2 g *Natriumcarbonat* in 7 ccm Wasser versetzt. Das orangefarbene Thiadiazolo-as-triazin ging zunächst in Lösung. Nach kurzer Zeit schied sich das gelbe *Natriumsalz IXa* ab. Es wurde abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Ausb. 1.5 g. Schmp. 192° (Zers.) (Wasser).

Analog wurde das blaßgelbe IXb dargestellt. Schmp. 265° (Zers.) (Wasser).

Beide Salze lassen sich gut aus Wasser umkristallisieren. *Heiße* Natriumcarbonatlösung bewirkt Hydrolyse.

2-Methylmercapto-7-oxo-6-phenyl-7H-[1.3.4]thiadiazolo[2.3-c]-as-triazin (XIa): Zu 2.5 g (8.8 mMol) *IXa*, gelöst in 250 ccm kaltem *Wasser*, tropfte man langsam unter Rühren 1.4 g (10 mMol) *Methyljodid* und rührte noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach 12 Stdn. wurde der Niederschlag abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (62%). Schmp. 165° (Benzol/Petroläther).

$C_{11}H_8N_4OS_2$ (276.2) Ber. C 47.83 H 2.92 N 20.29 Gef. C 47.66 H 3.32 N 20.24

2-Methylmercapto-7-oxo-6-methyl-7H-[1.3.4]thiadiazolo[2.3-c]-as-triazin (XIb): 2.0 g *IXb* wurden in 200 ccm kaltem *Wasser* gelöst und allmählich unter Rühren 1.7 g *Methyljodid* zugegeben. Es wurde noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur weiter gerührt. Nach 12 Stdn. wurde abgesaugt und aus *Wasser* unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (65.5%). Schmp. 195–196° (*Wasser*).

$C_6H_6N_4OS_2$ (214.1) Ber. C 33.65 H 2.82 N 26.17 Gef. C 33.67 H 3.19 N 26.28

Benzoylameisensäure-[2-methylmercapto-1.3.4-thiadiazolyl-(5)-hydrizon] (XIIa): 2.0 g *IVa* wurden mit 150 ccm *Natriumcarbonatlösung* versetzt und das zum Teil ausfallende Natriumsalz durch Erwärmen auf 80–90° wieder in Lösung gebracht. Dann wurde langsam unter Rühren 2.0 g *Methyljodid* zugetropft und anschließend noch 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen bildeten sich blaßgelbe Kristalle, die abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert wurden. Durch Ansäuern der Mutterlauge mit Eisessig konnte die Ausbeute wenig erhöht werden. Ausb. 1.9 g (85%). Schmp. 218–219° (Eisessig).

$C_{11}H_{10}N_4O_2S_2$ (294.2) Ber. C 44.83 H 3.40 N 19.08 Gef. C 44.81 H 3.57 N 18.96

Brenztraubensäure-[2-methylmercapto-1.3.4-thiadiazolyl-(5)-hydrizon] (XIIb): 1.5 g *IVb* wurden in 20 ccm 4-proz. *Natronlauge* gelöst und mit 1.2 g (8.5 mMol) *Methyljodid* geschüttelt. Nach 1 stdg. Stehenlassen wurde mit Salzsäure bis pH 3 versetzt, der ausfallende farblose Niederschlag abgesaugt und aus *Wasser* umkristallisiert. Ausb. 1.4 g (81%). Schmp. 217 bis 218° (*Wasser*).

$C_6H_8N_4O_2S_2$ (232.1) Ber. C 31.00 H 3.44 N 24.17 Gef. C 31.18 H 3.69 N 24.35

2-Benzylmercapto-7-oxo-6-phenyl-7H-[1.3.4]thiadiazolo[2.3-c]-as-triazin (Xa): 1.0 g *IXa* in 10 ccm *Dimethylformamid* wurde mit 0.5 g (4.0 mMol) *Benzylchlorid* versetzt, dann wurde 5 Min. zum Sieden erhitzt, wobei sich *Natriumchlorid* abschied. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt mit *Wasser* gefällt, abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 1.15 g (93%). Schmp. 180° (Benzol/Petroläther).

$C_{17}H_{12}N_4OS_2$ (352.3) Ber. C 57.95 H 3.43 N 15.90 Gef. C 57.95 H 3.44 N 15.92

2-Benzylmercapto-7-oxo-6-methyl-7H-[1.3.4]thiadiazolo[2.3-c]-as-triazin (Xb): 1.0 g *IXb* in 6 ccm *Dimethylformamid* wurde mit 0.7 g (5.5 mMol) *Benzylchlorid* versetzt und einige Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt mit *Wasser* gefällt, abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.25 g (96%). Schmp. 171° (Methanol).

$C_{12}H_{10}N_4OS_2$ (290.2) Ber. C 49.66 H 3.47 N 19.31 Gef. C 49.54 H 3.80 N 19.27

Brenztraubensäure-[2-(carboxymethyl-mercapto)-1.3.4-thiadiazolyl-(5)-hydrizon] (VIII): 1.0 g *IVb* wurde in 10 ccm 10-proz. *Chloressigsäure* 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dabei schieden sich farblose Nadeln ab, die nach dem Abkühlen abgesaugt und aus *Wasser* umkristallisiert wurden. Ausb. 1.3 g (94.2%). Schmp. 219–220° (Zers.) (*Wasser*).

$C_7H_8N_4O_4S_2$ (276.2) Ber. C 30.40 H 2.90 N 20.30 Gef. C 30.62 H 3.06 N 20.46

2-[Carboxymethyl-mercapto]-7-oxo-6-phenyl-7H-[1.3.4]thiadiazolo[2.3-c]-as-triazin (XIIIa): 1.0 g IXa in 10 ccm Dimethylformamid wurde mit 0.5 g (5.2 mMol) krist. Chloressigsäure versetzt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Es trat bald Reaktion ein unter Natriumchloridabspaltung. Nach dem Abkühlen wurde das Umsetzungsprodukt durch Wasser gefällt, abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 0.85 g (73%). Schmp. 220° (Methanol).

$C_{12}H_8N_4O_3S_2$ (320.2) Ber. C 45.01 H 2.52 N 17.50 Gef. C 44.92 H 2.85 N 17.50

2-[Carboxymethyl-mercapto]-7-oxo-6-methyl-7H-[1.3.4]thiadiazolo[2.3-c]-as-triazin (XIIIb): 1.0 g IXb in 6 ccm Dimethylformamid wurde mit 0.5 g krist. Chloressigsäure versetzt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden zu dem Reaktionsgemisch 150 ccm Wasser gegeben. Nach 48 Stdn. bei 0° hatten sich farblose Nadeln gebildet, die abgesaugt und aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert wurden. Ausb. 0.75 g (65% d. Th.). Schmp. 207° (Wasser).

$C_7H_6N_4O_3S_2$ (258.2) Ber. C 32.57 H 2.34 N 21.71 Gef. C 32.30 H 2.54 N 21.46

Benzoylameisensäure-[2-(carboxymethyl-mercapto)-1.3.4-thiadiazolyl-(5)-hydrazon] (XIV): 1 g XIIIa wurde mit 30-proz. Natronlauge 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Unter Eiskühlung wurde mit Salzsäure angesäuert, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 1 g (95%). Schmp. 197° (Zers.) (Eisessig).

$C_{12}H_{10}N_4O_4S_2$ (338.2) Ber. C 42.60 H 2.96 N 16.56 Gef. C 42.70 H 3.33 N 16.67

2,2'-Dithio-bis-[7-oxo-6-methyl-7H-[1.3.4]thiadiazolo[2.3-c]-as-triazin] (XV): 1.0 g IXb wurde unter gelindem Erwärmen in 40 ccm Wasser gelöst und langsam eine methanol. Jodlösung zugetropft, bis die Lösung deutlich Jodfärbung annahm. Es kristallisierten farblose Nadeln aus, die abgesaugt, mit Methanol sorgfältig gewaschen und getrocknet wurden. Ausb. 0.8 g (90%). Schmp. 200° (Zers.).

$C_{10}H_6N_8O_2S_4$ (398.2) Ber. C 30.18 H 1.51 N 28.15 Gef. C 30.05 H 1.52 N 28.19
