

## Über einige Umsetzungen von 2,5-Diamino-1,3,4-thiadiazol mit $\beta$ -Ketocarbonsäureestern und mit Diketen<sup>1</sup>

Von

Heinz Paul und Adolf Sitte

Aus der Sektion Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin

(Eingegangen am 23. November 1970)

*Some Reactions of 2,5-Diamino-1,3,4-thiadiazole with  $\beta$ -Ketoesters and with Diketene*

**1** reacts under various conditions with methyl or ethyl acetoacetate to **4**, which is also obtained by reaction of **1** with diketene in water via the endocyclic acylated  $\alpha$ -amino-N-heterocycle **8**. In contrast, **1** reacts with dimethyl malonate, *tert.*-butyl acetoacetate or diketene to **6** and **7**, which show no tendency to cyclise.

2,5-Diamino-1,3,4-thiadiazol (**1**) reagiert unter verschiedenen Bedingungen mit Acetessigsäure-methyl bzw. -äthylester zum 2-Amino-5-oxo-7-methyl-5*H*-1,3,4-thiadiazolo[3,2- $\alpha$ ]pyrimidin (**4**), das auch aus **1** und Diketen in Wasser über 5-Amino-2-imino-3-acetoacetyl-1,3,4-thiadiazolin (**8**) — einen endocyclisch acylierten  $\alpha$ -Amino-N-heterocyclus — erhalten wird. Dagegen setzt sich **1** mit Malonsäuredimethylester, Acetessigsäure-*tert.*-butylester oder Diketen zu den 2,5-Bis-[acylamino]-1,3,4-thiadiazolen **6** und **7** um, die keine Tendenz zu Ringschlüssen zeigen.

2,5-Diamino-1,3,4-thiadiazol (**1**)<sup>2</sup> könnte auf Grund der Amino—Imino-Tautomerie seiner beiden semicyclischen Amidinsysteme<sup>3-6</sup> mit  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern oder Malonester zu zweimaligen, voneinander unabhängigen Ringschlüssen in der Lage sein, wobei sich Verbindungen mit zwei C,N-Brücken bilden sollten. Der zweite Ringschluß erschien

<sup>1</sup> Teil der Dissertation A. Sitte, Humboldt-Universität Berlin 1968. 5. Mitt. über Heterocyclen; 4. Mitt.: A. Sitte und H. Paul, Chem. Ber. **102**, 615 (1969).

<sup>2</sup> E. Fromm, Ann. Chem. **433**, 1 (1923).

<sup>3</sup> R. Stollé und K. Fehrenbach, J. prakt. Chem. [2] **122**, 289 (1929).

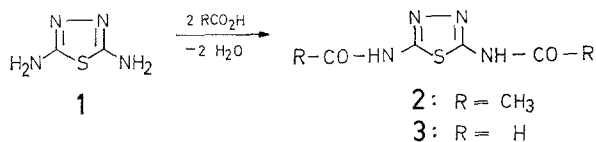
<sup>4</sup> E. Testa, G. G. Gallo, F. Fava und G. Weber, Gazz. chim. ital. **88**, 812 (1958).

<sup>5</sup> B. Stanovnik und M. Tišler, J. org. Chem. **25**, 2234 (1960).

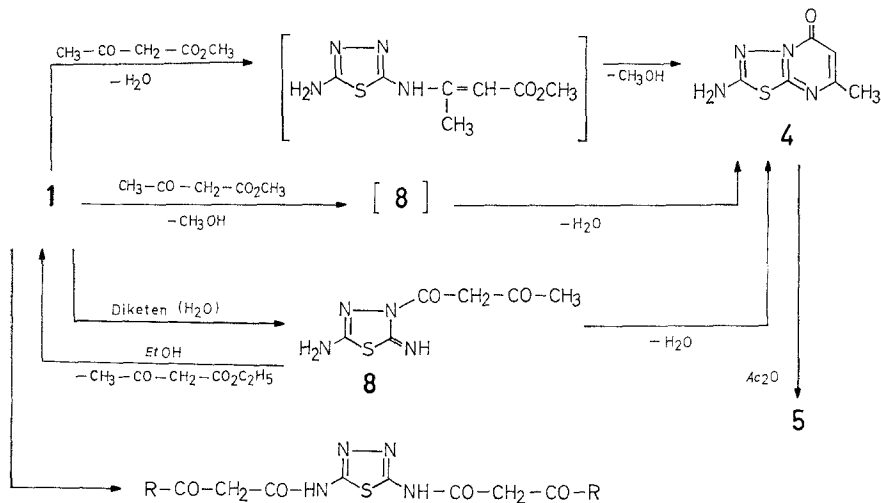
<sup>6</sup> J. Menin, J. F. Giudicelli und H. Najer, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **259**, 3563 (1964).

uns möglich, da sich auch N-monosubstituierte, nicht heteroaromatische, offenkettige Amidine mit Acylessigsäureestern zu Pyrimidonen kondensieren<sup>7</sup>.

Bei kurzem Erhitzen von **1** mit Acetessigester in Eisessig entsteht jedoch nur das bereits früher<sup>8</sup> u. a. aus **1** und Essigsäureanhydrid dargestellte 2,5-Bis-[acetylamino]-1,3,4-thiadiazol (**2**). Analog bildet sich aus **1** und Ameisensäure das 2,5-Bis-[formylamino]-1,3,4-thiadiazol (**3**); weitergehende Acylierungen wurden nicht beobachtet.



Zweistündiges Kochen von **1** mit Acetessigester in Äthanol führt praktisch nicht zur Reaktion; es läßt sich erst nach 80 Stdn. das einseitig ringgeschlossene Produkt **4** in 19% Ausbeute isolieren. Beim Erhitzen der Reaktionspartner ohne zusätzliches Lösungsmittel erhält man **4** (90% Ausbeute), das aber auch nach mehrmonatigem Stehen von



1. Diketen
2.  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$
3.  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$  (tert.)

<sup>7</sup> A. Sitte und H. Paul, Chem. Ber. **102**, 615 (1969).

<sup>8</sup> P. C. Guha und D. R. Mehta, J. Indian Inst. Sci. A **21**, 41 (1938); Chem. Zbl. **1938** II, 2932.

**1** mit Acetessigsäuremethylester in Methanol gebildet wird, wie ein Vergleich der IR-Spektren der nach beiden Verfahren erhaltenen Substanzen eindeutig zeigt.

**4** liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat (**5**).

In Analogie zur Reaktion zwischen monoalkylierten Benzamidinen und Acylessigestern<sup>7</sup> dürfte die Umsetzung zwischen **1** und Acetessigsäuremethylester in Methanol beim langen Stehen mit einem nucleophilen Angriff der Aminogruppe von **1** an der Ketocarbonylgruppe beginnen und über einen N-substituierten  $\beta$ -Aminocrotonsäureester verlaufen, der wie bei den acyclischen Amidinen sofort Methanol abspaltet und den Ring unter Bildung von **4** schließt. Derartige  $\beta$ -Aminocrotonate sind zuweilen bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Amino-N-heterocyclen mit Acetessigester isoliert worden; sie lassen sich unter sehr milden Bedingungen cyclisieren<sup>9-14</sup>. Beim Kochen von **1** mit Acetessigester ist aber auch ein primärer Angriff der Estercarbonylgruppe am Ringstickstoff mit der höchsten Elektronendichte unter intermediärer Bildung von **8** denkbar, das bei diesen Bedingungen sofort unter Wasserabspaltung in **4** übergeht. Derartige am endocyclischen Stickstoff acetoacetylierte  $\alpha$ -Amino-N-heterocyclen sind bereits von *Kato* u. a.<sup>15, 16</sup> als Zwischenprodukte bei Ringschlußreaktionen angenommen worden. Ein solcher Reaktionsverlauf wird besonders dadurch verständlich, daß beim Kochen von **1** mit Acetessigester in Äthanol nur eine unvollständige Umsetzung stattfindet, wohl weil dann das Gleichgewicht auf der Seite des Zerfalls der endocyclischen Acetoacetylverbindung **8** liegt. Unter solchen Bedingungen ist auch die Bildung eines sich leicht cyclisierenden  $\beta$ -Aminocrotonats nicht beobachtet worden.

Dreistündiges Rühren von **1** mit Malonsäuredimethylester bei 140—150° ergibt ein Bis-[carbäthoxyacetylamino]-1,3,4-thiadiazol (**6**). Analog entsteht aus **1** und überschüssigem Diketen beim Erwärmen in ziemlich heftiger Reaktion ein Bis-[acetoacetylamino]-1,3,4-thiadiazol (**7**), das eine violette Eisen(III)-chlorid-Reaktion zeigt und das bisher durch verschiedene Verfahren weder zu einem Bi- noch zu einem Tri-

<sup>9</sup> *W. F. Kutscherow*, J. obschtsch. Chem. **20**, 1890 (1950), **21**, 1145 (1951); Chem. Abstr. **45**, 2951 (1951), **46**, 5043 (1952).

<sup>10</sup> *H. Dorn* und *A. Zubek*, Z. Chem. **7**, 343 (1967).

<sup>11</sup> *H. Gehlen* und *B. Simon*, Z. Chem. **8**, 142 (1968).

<sup>12</sup> *M. Shur* und *S. S. Israelstam*, J. org. Chem. **33**, 3015 (1968).

<sup>13</sup> *G. T. T. Galasko* und *S. S. Israelstam*, J. south african Chem. Inst. **22**, 121 (1969).

<sup>14</sup> Z. B. wurde auch N-[Benzthiazolyl-(2)]- $\beta$ -aminocrotonsäureäthylester (Schmp. 103—104°) aus 2-Aminobenzthiazol und Acetessigester durch kurzzeitiges Erhitzen neben 2-Acetoacetylamino-benzthiazol erhalten. *H. Paul*, unveröffentlicht.

<sup>15</sup> *T. Kato*, *H. Yamanaka* und *H. Moriya*, J. pharmac. Soc. Japan **84**, 1201 (1964); Chem. Abstr. **62**, 7750 (1965).

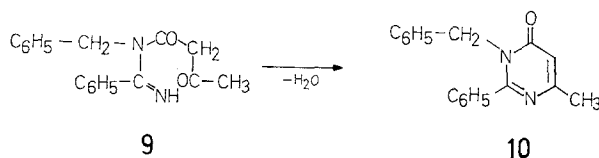
<sup>16</sup> *T. Kato*, *H. Yamanaka*, *T. Niitsuma*, *K. Wagatsuma* und *M. Oizumi*, Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] **12**, 910 (1964); Chem. Abstr. **63**, 2949 (1965).

cyclus kondensiert werden konnte. Interessanterweise bildet sich **7** auch beim Kochen von **1** mit Acetessigsäure-*tert.*-butylester, während sich **1** unter gleichen Bedingungen mit Acetessigsäure-methyl- oder -äthylester — wie wir zeigen konnten — zum Ringschlußprodukt **4** umsetzt, wobei **7** nicht auftritt. Bei **2**—**7** handelt es sich um hoch und meist unter Zersetzung schmelzende farblose Substanzen, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur wenig löslich sind.

Läßt man **1** mit Diketen dagegen in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1 : 1 reagieren, so fällt nach kurzer Zeit als farbloses Monoacetoacetylderivat von **1** das 5-Amino-2-imino-3-acetoacetyl-1,3,4-thiadiazolin (**8**) aus, das keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt und beim Erhitzen in Wasser, Toluol oder Dimethylformamid glatt und quantitativ in **4** übergeht, wie sich durch Vergleich der IR-Spektren zeigen läßt.

Kocht man **8** mit Äthanol, so tritt Alkohololyse zu **1** und Acetessigsäureäthylester ein. Der Acetessigester wurde durch verschiedene charakteristische Reaktionen identifiziert.

Die Alkohololyse von **8** erinnert an das Verhalten der von *Staab* untersuchten Azolide<sup>17</sup>, die gleichfalls glatt durch Alkohol gespalten werden. Vor allem aber verhält sich **8** wie das von uns aus *N*-Benzyl-benzamidin und Diketen erhaltene *N*-Benzyl-*N*-acetoacetylbenzamidin (**9**), das beim Erhitzen in Toluol oder Wasser ebenfalls in ein Pyrimidon (**10**) übergeht und mit Methanol oder Äthanol Alkohololyse zum Ausgangsamidin und Acetessigsäureester erleidet<sup>7</sup>. Wie **9** zeigt auch **8** keine charakteristische Eisen(III)-chlorid-Reaktion. In **8** und **9** liegt die gleiche Bindungsanordnung vor.



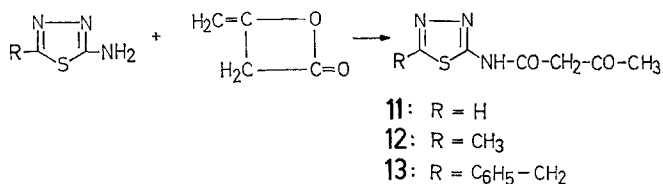
Diese Feststellungen lassen den Schluß zu, daß hier der Acetoacetylrest am Ringstickstoff gebunden ist. Wegen der glatt und quantitativ verlaufenden Bildung von **4** aus **8** kommt ersterem die Struktur des 2-Amino-5-oxo-7-methyl-5*H*-1,3,4-thiadiazolo[3,2-*a*]pyrimidins zu. **4** enthält das gleiche Pyrimidonsystem mit durchgehender Konjugation der Doppelbindungen, wie die aus *N*-monoalkylierten Benzamidinen und Acylessigsäureestern entstehenden 6-Pyrimidone<sup>7</sup>.

Dieses Bindungssystem mit einer zum Ringstickstoff benachbarten Carbonylgruppe findet sich auch in anderen aus  $\alpha$ -Amino-*N*-hetero-

<sup>17</sup> H. A. *Staab*, *Angew. Chem.* **74**, 407 (1962).

cyclen mit Diketen oder Acetessigester hergestellten Heterobicyclen<sup>15, 16, 18-21</sup>.

Zum Unterschied von **8** sind die Verbindungen **6** und **7** gegen Äthanol durchaus beständig und zeigen keinerlei Neigung zur Ringbildung. Dasselbe gilt für die aus 2-Amino-, 2-Amino-5-methyl-<sup>18</sup> und 2-Amino-5-benzyl-1,3,4-thiadiazol mit Diketen dargestellten Monoacetoacetyl-derivate **11**, **12** und **13**.



Neben diesem charakteristischen Verhalten gegenüber Alkohol gibt es, wie bei den Acylderivaten der 2-Amino- bzw. 2,5-Diamino-1,3,4-thiadiazole und anderen 2-Amino-N-heterocyclen, meist nur spektroskopische Beweise dafür, daß der exocyclische Stickstoff acyliert wird<sup>18</sup>.

Mit diesem Befund ist über den Mechanismus der Acylierung noch nichts ausgesagt. Das thermodynamisch bevorzugte Produkt ist die am exocyclischen Stickstoff acylierte Form, da in ihr die Heteroaromatizität nicht gestört wird. Es ist u. W. nur ein Beispiel bekannt, wo an  $\alpha$ -Amino-N-heterocyclen, den 2-Amino-4-aryl-thiazolen, unter bestimmten Bedingungen eine Acylierung am Ringstickstoff (endocyclisch) nachgewiesen wurde<sup>22, 23</sup>.

Das experimentelle Material läßt bisher den Schluß zu, daß man offenbar maximal drei der vier Wasserstoffatome beider Amidinsysteme von **1** bei Acylierungen bzw. Umsetzung mit Acetessigester beanspruchen kann. Auch eine Umsetzung von **1** mit Tosylchlorid in Pyridin liefert nur wenig eines Tritosylderivates unbekannter Struktur.

Beidseitige Ringschlüsse an den semicyclischen Amidinsystemen sind also im Gegensatz zu unseren ersten Annahmen nicht ohne weiteres

<sup>18</sup> M. Ohta, A. Mifune, T. Higashijima und S. Nagato, J. pharmac. Soc. Japan **71**, 1481 (1951); Chem. Abstr. **46**, 8095 (1952).

<sup>19</sup> R. Adams und I. J. Pachter, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5491 (1952).

<sup>20</sup> C. F. H. Allen, H. R. Beilfuss, D. M. Burness, G. A. Reynolds, J. F. Trinker und J. A. Van Allan, J. org. Chem. **24**, 779 (1959).

<sup>21</sup> G. Schrader und W. Zerweck, DRP 603 623; Chem. Zbl. **106**, 308 (1935).

<sup>22</sup> I. Y. Postowskii und I. B. Lundina, J. obschtsch. Chem. **29**, 608 (1959); Chem. Abstr. **54**, 1499<sup>e</sup> (1960).

<sup>23</sup> G. Martin, M. Sélim und M. Sélim, Bull. Soc. chim. France **1968**, 3270.

möglich, eine Tatsache, die auch in der Literatur einige Parallelen findet<sup>24, 25</sup>.

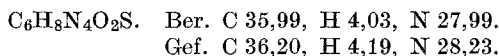
### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind mit dem Mikroschmelzpunktapparat nach *Boëtius* bestimmt worden.

*2,5-Diamino-1,3,4-thiadiazol* (**1**) wird nach *Fromm*<sup>2</sup> aus *Hydrazo-bis-[thiocarbonsäureamid]*<sup>26</sup> mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 80% dargestellt.

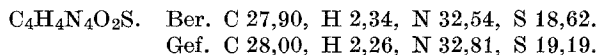
#### *2,5-Bis-[acetylamino]-1,3,4-thiadiazol* (**2**)

1,0 g **1** wird in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Ausb. 1,65 g (96%) **2**; farblose Kristalle aus Eisessig, Schmp. 358—360° (Zers.), Lit.<sup>26</sup>, Schmp. 315°.



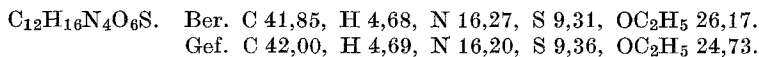
#### *2,5-Bis-[formylamino]-1,3,4-thiadiazol* (**3**)

2,0 g **1** werden in 10 cm<sup>3</sup> HCOOH 1 Stde. gekocht und ausgefallenes **3** aus Wasser umkristallisiert. 2,62 g (89%) **3**, farblose Nadelchen, Schmp. 278—280° (Zers.).



#### *2,5-Bis-[carbäthoxy-acetylamino]-1,3,4-thiadiazol* (**6**)

1,0 g **1** wird mit 30 cm<sup>3</sup> Malonester 3 Stdn. bei 140—150° (Metallbad) gerührt, wobei der größte Teil von **1** in Lösung geht. Nach 15stdg. Stehen werden durch Abgießen und Absaugen von wenig braunen Harzen, die sich am Kolbenboden abscheiden, 1,2 g (41%) farblose Nadeln (**6**) erhalten. Aus *n*-Propanol oder Malonester Schmp. 355° bei allmählichem Erhitzen. Beim Einbringen des Schmelzpunktröhrchens in ein 210° heißes Bad findet dagegen augenblickliche Zersetzung von **6** unter Aufschäumen statt.



#### *2,5-Bis-[acetoacetylamino]-1,3,4-thiadiazol* (**7**)

1,16 g **1** werden in 15 cm<sup>3</sup> *Diketen* zum Sieden erhitzt, wobei unter heftiger Reaktion das Gemisch zu farblosen Mikrokristallen erstarrt. Überschüssiges *Diketen* wird durch Kochen mit Wasser und Entzünden der aus dem Kolben tretenden Dämpfe entfernt, die Kristalle abgesaugt und mit

<sup>24</sup> *P. Papini, S. Checchi* und *M. Ridi*, Gazz. chim. ital. **87**, 931 (1957); Chem. Zbl. **1958**, 13 494.

<sup>25</sup> *W. Kunze*, DBP 947 971; Chem. Zbl. **1957**, 208; DBP 951 993; Chem. Zbl. **1957**, 5654; *W. Zerweck* und *W. Kunze*, DBP 951 992; Chem. Zbl. **1957**, 2560.

<sup>26</sup> *M. Freund* und *H. Imgart*, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 946 (1895).

Wasser gewaschen. Ausb. 2,54 g (89%) **7**, aus *DMF*/Wasser oder Acetessigester farblose Nadeln, Schmp. 246—247° (Zers.). Unlöslich in Äthanol, *n*-Propanol, Dioxan; löslich in Methylglykol und Eisessig. **7** zeigt eine violette  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ . Ber. C 42,24, H 4,25, N 19,71, S 11,28.  
Gef. C 42,50, H 4,44, N 19,69, S 11,53.

#### 5-Amino-2-imino-3-acetoacetyl-1,3,4-thiadiazolin (**8**)

Die Lösung von 1,16 g **1** in 150 cm<sup>3</sup> Wasser wird bei Raumtemp. unter kräftigem Rühren mit 1,0 g *Diketen* versetzt. Nach 30 Sekunden fällt ein farbloser, voluminöser Niederschlag, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Ausb. 1,46 g (73%) **8**, das sich ab 170° unter teilweisem Schmelzen dunkel färbt und zersetzt.

**8** zeigt keine  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion und läßt sich nicht umkristallisieren, da mit Alkoholen Solvolyse zu **1** und entsprechenden Acetessigsäure-estern, beim Kochen in anderen Lösungsmitteln Ringschluß zu **4** eintritt.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ . Ber. C 35,99, H 4,03, N 27,99, S 16,01.  
Gef. C 36,06, H 3,92, N 27,80, S 16,59.

#### 2-Amino-5-oxo-7-methyl-5H-1,3,4-thiadiazolo[3,2-a]pyrimidin (**4**)

a) 2,3 g **1** werden 2 Stdn. mit 15 cm<sup>3</sup> *Acetessigsäure-äthylester* gekocht, nach Abkühlen 3,3 g (90%) **4** abgesaugt und aus Eisessig zu farblosen Kristallen umkristallisiert; Schmp. 340—345° (Zers.).

b) Man läßt 1,0 g **1** in 25 cm<sup>3</sup> Methanol mit 3 cm<sup>3</sup> *Acetessigsäure-methylester* einige Monate bei Raumtemp. stehen und saugt dann 0,85 g (54%) **4** ab. Aus Eisessig oder *DMF* Schmp. 340—343° (Zers.).

c) Eine Probe von **8** wird in Wasser oder *DMF*/Wasser 30 Min. gekocht; nach dem Abkühlen wird farbloses **4** abgesaugt; Ausb. quantitativ, Schmp. 340—344° (Zers.).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ . Ber. C 39,55, H 3,32, N 30,75, S 17,60.  
Gef. C 39,55, H 3,35, N 30,61, S 17,75.

d) 1,0 g **1** wurde 80 Stdn. mit 7 cm<sup>3</sup> *Acetessigsäure-äthylester* in 45 cm<sup>3</sup> Äthanol gekocht. Nach 25 Stdn. fiel langsam **4** als feiner Niederschlag. Ausb. 300 mg (19%), Schmp. 340—345° (Zers.).

#### Monoacetylderivat von **4** (**5**)

Aus 900 mg **4** in 10 cm<sup>3</sup>  $\text{Ac}_2\text{O}$  fallen beim Abkühlen nach 3stdg. Kochen 1,05 g (95%) **5**; aus *DMF* oder Eisessig verfilzte Nadelchen, die bei 355° schmelzen.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ . Ber. C 42,85, H 3,60, N 24,99, S 14,31.  
Gef. C 42,59, H 3,68, N 25,19, S 14,59.

#### 2-Acetoacetyl-amino-1,3,4-thiadiazol (**11**)

2,0 g *2-Amino-1,3,4-thiadiazol* werden in 100 cm<sup>3</sup> trockenem Aceton mit 5,0 g *Diketen* eine Stde. unter Rückfluß erhitzt; nach dem Abkühlen wird

**11** abgesaugt, die Mutterlauge eingeengt: 2,58 g (71%) **11**; aus Wasser farblose Nadeln, Schmp. 180—182° (Zers.). Violette FeCl<sub>3</sub>-Reaktion.

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 38,91, H 3,81, N 22,69, S 17,31.

Gef. C 38,96, H 3,78, N 23,07, S 17,49.

#### 2-Acetoacetylamino-5-methyl-1,3,4-thiadiazol (**12**)

1,0 g 2-Amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazol wird mit 5 cm<sup>3</sup> Diketen erwärmt, wobei unter Aufsieden der Kolbeninhalt halbfest erstarrt. Nach Zerstören des überschüss. Diketens erhält man 1,34 g (78%) **12**; farblose glänzende Blättchen, die aus Äthanol bei 203—206° (Zers.) schmelzen (Lit.<sup>16</sup> Schmp. 200—201°); violette FeCl<sub>3</sub>-Reaktion. — Der Mischschmelzpunkt mit einer Probe **12** aus 2-Amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazol und Acetessigester<sup>16</sup> zeigt keine Depression.

#### 2-Acetoacetylamino-5-benzyl-1,3,4-thiadiazol (**13**)

1,9 g 2-Amino-5-benzyl-1,3,4-thiadiazol werden mit 5 cm<sup>3</sup> Diketen erhitzt und nach Abklingen der heftigen Reaktion mit Wasser versetzt. Nach Zersetzen überschüss. Diketens, Absaugen, Waschen mit Wasser und Äthanol erhält man 2,3 g (85%) **13**. Aus viel Äthanol (150 cm<sup>3</sup>/g) farblose Kristalle, Schmp. 202—203°; violette FeCl<sub>3</sub>-Reaktion.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 56,71, H 4,76, N 15,26, S 11,65.

Gef. C 56,55, H 4,98, N 15,40, S 11,65.

Mit Acetessigester reagiert 2-Amino-5-benzyl-1,3,4-thiadiazol in unübersichtlicher Weise.

#### Tritosylderivat von **1**

1,2 g **1** wurden mit 8 g Tosylchlorid in 20 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst und nach 24 Stdn. noch einige Stdn. auf 80—90° erwärmt, abgekühlt und in überschüss. verd. HCl gegossen; der Niederschlag wurde auf Ton abgepreßt, erneut mit HCl behandelt, getrocknet und zur Entfernung von etwas Tosylchlorid mit Benzol geschüttelt. Danach verbleiben 5,5 g bräunliche Substanz, die nach Umkristallisieren aus Eisessig (Aktivkohle) wenig farbloses, kristallines Tritosyl-2,5-diamino-1,3,4-thiadiazol, Schmp. 203—204°, liefert.

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>4</sub>. Ber. C 47,74, H 3,83, N 9,68, S 22,16.

Gef. C 48,15, H 4,17, N 9,23, S 21,81.