

JOACHIM GOERDELER, HEINZ GROSCHOPP und URSULA SOMMERLAD

Über 1.2.4-Thiodiazole, VIII<sup>1)</sup>

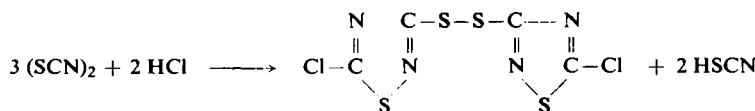
SYNTHESЕ VON 5-CHLOR-1.2.4-THIODIAZOLEN  
AUS PERCHLORMETHYLMERCAPTAN UND AMIDINEN

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 14. November 1956)

Die Umsetzung von Perchlormethylmercaptan mit aliphatischen oder aromatischen Amidinen führt zu 5-Chlor-3-alkyl- oder aryl-thiodiazolen. Eine Reihe dieser neuen Verbindungen wird beschrieben und die hohe Reaktionsfähigkeit ihres Halogenatoms an einigen Austauschreaktionen gezeigt.

Halogenderivate von aromatischen Heterocyclen werden im allgemeinen durch direkte Halogenierung, durch Umsetzung von Hydroxy-Verbindung mit Phosphorhalogeniden oder durch Sandmeyer-Reaktion der Amine erhalten. Im Bereich des 1.2.4-Thiodiazols verspricht die erste Methode wegen des stark „negativen“ Charakters des Kerns wenig, die zweite scheidet zunächst aus, da bisher keine Synthese für monofunktionelle Hydroxy-Verbindungen des Systems bekannt ist. Die Sandmeyer-Reaktion scheint dagegen grundsätzlich anwendbar zu sein, ein Beispiel hierfür bildet die Umwandlung von Aminothiodiazol in Chlor- und Bromthiodiazol<sup>2)</sup>; umfassende Versuche stehen hier allerdings noch aus. Unabhängig davon erhebt sich die Frage, ob die Halogenverbindungen des genannten Ringsystems auch unmittelbar durch Synthese zu erhalten sind. Ein Fall dieser Art ist von E. SÖDERBÄCK beschrieben worden<sup>3)</sup>. Er fand, daß Chlorwasserstoff mit ätherischer Rhodanlösung im Verlauf von einigen Tagen zu einem chlorierten Thiodiazolydisulfid reagiert:



Daraus wird mit Quecksilber das entsprechende Mercaptid und weiter mit Bromcyan 3-Rhodan-5-chlor-1.2.4-thiodiazol gewonnen. Abgesehen von ihrer Undurchsichtigkeit ist diese Synthese naturgemäß nicht verallgemeinerungsfähig und nicht in der Lage, monofunktionelle Halogenthiodiazole auf einfache Weise zu schaffen.

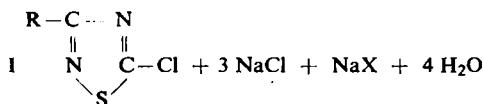
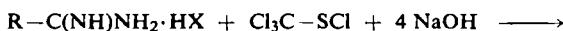
Wir fanden einen anderen Weg, der diese Forderungen erfüllt: Setzt man Amidinsalze mit Perchlormethylmercaptan und Alkali bei etwa 0° um, so lassen sich aus

<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: J. GOERDELER und P. LINDEN, Chem. Ber. **89**, 2742 [1956].

<sup>2)</sup> J. GOERDELER, J. OHM und O. TEGTMAYER, Chem. Ber. **89**, 1534 [1956].

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. **465**, 184 [1928].

den Reaktionsgemischen die 5-Halogen-thiodiazole in Ausbeuten von 40–70% isolieren:



Im Versuchsteil werden zwei Ausführungsformen (in wäbr. Emulsion und im Zweiphasensystem Wasser-Methylenchlorid) beschrieben. Es kommt hierbei anscheinend weniger auf die Natur des Mediums als auf eine sehr gute Durchmischung an. Die Synthese läßt sich auch durch Zutropfen von Perchlormethylmercaptan zu überschüssigem freiem Amidin in Äther oder Benzol durchführen; diese Variante bietet aber keine Vorteile.

Unseres Wissens liegt hier der erste Fall vor für eine Reaktion des Perchlormethylmercaptans, bei der *ein* Chloratom am Kohlenstoff bleibt. Normalerweise treten bei den Umsetzungen dieser Substanz entweder ein Halogenatom oder aber sämtliche (dann unter gleichzeitiger Eliminierung des Schwefels) aus<sup>4)</sup>. Bildung des 5-Ringes und Aromatisierung lassen offenbar bis zu einem gewissen Grade die mannigfachen Möglichkeiten nicht in Erscheinung treten, die sich aus der Kombination des tetrafunktionellen Sulfonylchlorides mit dem mehrfach substituierbaren Amidin ergeben.

In welcher Reihenfolge die Kondensation erfolgt (zuerst S–N- oder zuerst C–N-Verknüpfung) läßt sich aus den Versuchen nicht herauslesen, da keine Zwischenverbindungen gefaßt wurden. Die bei anderen Reaktionen beobachtete Bevorzugung des Halogens am Schwefel<sup>4)</sup> legt aber die Vermutung nahe, daß im vorliegenden Fall zunächst Trichlormethansulfonylamidin entsteht. Ein isoliertes Nebenprodukt, das seiner Analyse nach ein Tris-[trichlormethan-sulfonyl]-benzamidin vorstellt, deutet ebenfalls in diese Richtung.

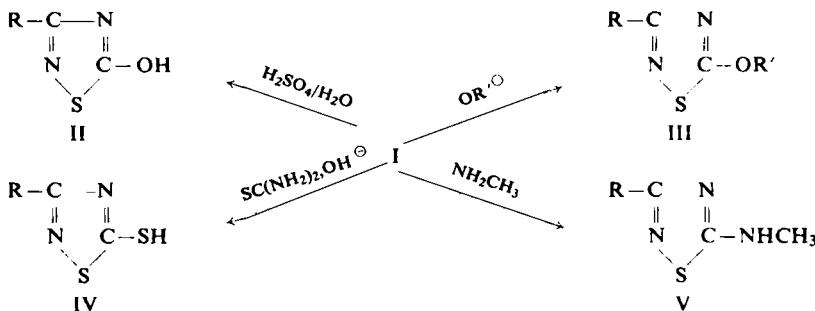
Die Struktur der erhaltenen Verbindungen wurde durch ihre Umwandlung in die bekannten 5-Amino-thiodiazole mittels Ammoniaks bestätigt.

Die 5-Chlor-thiodiazole sind farblose, längere Zeit haltbare Flüssigkeiten oder feste Stoffe, von einem eigenartigen, etwas süßlichen Geruch. Besondere pharmakologische Wirkungen wurden nicht beobachtet. Sie lassen sich unter verminderter Druck oder mit Wasserdampf destillieren. Von den meisten organischen Medien einschließlich Tetrachlormethan und Petroläther werden sie reichlich gelöst. Gegen Brom oder Kaliumpermanganat in Eisessig sind sie bei Raumtemperatur weitgehend beständig; mit Zink und Salzsäure tritt jedoch bald Zerstörung unter Schwefelwasserstoffbildung ein.

Wie es die Analogie zum 4-Chlor-pyrimidin und zum 2,4-Dinitro-chlorbenzol erwarten läßt, ist das Chloratom in diesen Verbindungen gegen nucleophile Reste leicht austauschbar. Mit Alkoholat oder Methylamin tritt schon bei Raumtemperatur exotherme Reaktion ein. Die Hydroxy-thiodiazole (die wie bei manchen anderen Heterocyclen möglicherweise weitgehend als Lactame vorliegen) erhält man am einfachsten durch saure Hydrolyse, z. B. durch Erwärmen in Schwefelsäure, in der

<sup>4)</sup> J. M. CONNOLLY und G. M. DYSON, J. chem. Soc. [London] 1935, 679; C. S. ARGYLE und G. M. DYSON, J. chem. Soc. [London] 1937, 1629.

die Chlorverbindungen löslich sind<sup>5)</sup>. Zur Umsetzung mit Thioharnstoff ist Erhitzen angebracht, bei der alkalischen Zersetzung der intermediären Isothiuroniumsalze spielen Erhitzungsdauer und -höhe für die Ausbeute eine Rolle. Mercapto- und



Hydroxythiodiazole reagieren deutlich sauer. Für das Äthyl-hydroxy-thiodiazol (II, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) wurde ein  $p_{K_a}$ -Wert von 6.89 (25°) ermittelt; es ist also eine etwas stärkere Säure als *p*-Nitrophenol ( $p_{K_a}$  7.2)<sup>6)</sup> und 4-Hydroxy-pyrimidin ( $p_{K_a}$  8.6)<sup>7)</sup>, aber erheblich schwächer als 2,4-Dinitro-phenol ( $p_{K_a}$  4.0)<sup>6)</sup>. — Methyl-mercaptop-thiodiazol (IV, R = CH<sub>3</sub>) besitzt die Aciditätskonstante 5.18 (25°).

Den aufgeführten glatten Reaktionen stehen ergebnislose Versuche, das Halogen gegen den Cyanrest auszutauschen, gegenüber. Beim Erhitzen mit Kaliumcyanid in wäßrigem Äthanol wurde in einem Beispiel lediglich Äthoxythiodiazol erhalten; mit Kupfer- oder Silbercyanid trat keine Umsetzung ein. Das erinnert an Anomalien im Verhalten des 2,4-Dinitro-chlorbenzols gegenüber Cyanid. Auch dort findet kein Halogenaustausch statt, sondern die Cyangruppe tritt unter Wasserstoffsubstitution und Austausch einer Nitrogruppe gegen den Alkoxyrest in den Kern<sup>8)</sup>.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, sei für materielle Unterstützung der Arbeiten verbindlich gedankt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>9)</sup>

Für die Herstellung der 5-Chlor-thiodiazole ist ein intensives Durchmischen bzw. Emulgieren des Reaktionsansatzes mit einem wirksamen mechanischen Rührer wesentlich.

*5-Chlor-3-methyl-1,2,4-thiodiazol (I, R = CH<sub>3</sub>):* In einem mit Rührvorrichtung, Tropftrichter und Thermometer versehenen Dreihalskolben wurden 47 g *Acetamidin-hydrochlorid* (0.5 Mol) in 500 ccm Methylenchlorid suspendiert und mit 83 g *Perchlormethylmercaptan* (0.45 Mol) vereinigt. Unter Kühlung mit Eis-Kochsalz und Rühren ließ man eine Lösung von 100 g Natriumhydroxyd (2.5 Mol) in 150 ccm Wasser so zutropfen, daß die Temperatur –8° nicht überschritt. Nachdem etwa die Hälfte der Lauge zugegeben war, rief jeder weitere Trop-

<sup>5)</sup> Die katalytische Wirkung von H<sup>⊕</sup>-Ionen bei der Hydrolyse N-heterocyclischer Chlorverbindungen ist schon früher beobachtet worden (A. J. TOMISEK und B. E. CHRISTENSEN, J. Amer. chem. Soc. **67**, 2112 [1945]), sie hängt mit der verstärkten Carbeniumaktivität des halogentragenden Kohlenstoffatoms bei Protonisierung des Ringstickstoffs (Immoniumsalzstruktur) zusammen (C. K. BANKS, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1127 [1944]).

<sup>6)</sup> D. C. MARTIN und J. A. V. BUTLER, J. chem. Soc. [London] **1939**, 1366.

<sup>7)</sup> A. ALBERT, D. J. BROWN und G. CHEESEMAN, J. chem. Soc. [London] **1951**, 474.

<sup>8)</sup> W. J. VAN HETEREN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **20**, 107 [1901].

<sup>9)</sup> Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop bestimmt und sind korrigiert.

fen eine Farbänderung von Rot über Orange nach Gelb hervor. Nach beendeter Zugabe (ca. 7 Std.) wurde vom abgeschiedenen NaCl abgesaugt und mit Methylenchlorid gewaschen. Man trennte die organische Phase vom Wasser ab, schüttelte letzteres dreimal mit je 30ccm Methylenchlorid aus, wusch die vereinigte Methylenchloridlösung mit Wasser bis zur Neutralität und trocknete sie über Natriumsulfat. Nach Verjagen des Lösungsmittels auf dem Wasserbad ging die gewünschte Substanz bei 45°/18 Torr als farbloses Öl über. Ausb. 36 g (60% d. Th.). Sdp.<sub>21</sub> 51°,  $n_D^{22.5}$  1.52075,  $d_4^{20}$  1.355.

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>CIS (134.6) Ber. C 26.76 H 2.24 N 20.81 Gef. C 26.93 H 2.25 N 20.60

*5-Chlor-3-äthyl-1.2.4-thiodiazol (I, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)*: Analog voranstehender Verbindung aus *Propionamidin-hydrochlorid*. Ausb. 68% d. Th.; farbloses Öl, Sdp.<sub>17</sub> 60°,  $n_D^{24}$  1.5129,  $d_4^{20}$  1.203.

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>CIS (148.6) Ber. C 32.32 H 3.39 N 18.84 Gef. C 32.02 H 3.47 N 18.57

*5-Chlor-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol (I, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*: 1.8 g *Benzamidin-hydrochlorid-hydrat* (0.01 Mol) wurden in 50ccm Wasser gelöst, mit ein wenig Natriumdodecylsulfat (als Emulgator) und 1.8 g *Perchlormethylmercaptan* (0.01 Mol) versetzt. Unter Eiskühlung und mechanischem Rühren ließ man eine Lösung von 1.6 g Natriumhydroxyd (0.04 Mol) in 50ccm Wasser so zutropfen, daß die Temperatur nicht über 10° anstieg. Danach wurde noch weitere 15 Min. gerührt und anschließend der orangegelbe feste Bodenkörper von der Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausb. 1.6 g (80% d. Th.). Der Schmelzpunkt dieses Rohprodukts lag zwischen 49–51°. Die Reinigung geschah entweder durch Vakuumdestillation oder durch Umkristallisieren aus währ. Äthanol (1:1) unter Zusatz von Aktivkohle. Bei größeren Ansätzen arbeitet man besser wie bei der Methylverbindung beschrieben. Farblose Prismen, Schmp. 52°, Sdp.<sub>3</sub> 115°, Sdp.<sub>12</sub> 136°.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>CIS (196.6) Ber. C 48.86 H 2.56 N 14.25 Cl 18.03 S 16.30

Gef. C 48.64 H 2.73 N 14.28 Cl 18.11 S 16.47

Mol.-Gew. (Campher) 188, 191

*5-Chlor-3-benzyl-1.2.4-thiodiazol (I, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>)*: Analog voranstehender Verbindung aus *Phenacetamidin-hydrochlorid*. Das abgeschiedene rotbraune Öl wurde nach dem Abtrennen vom Wasser unter verminderter Druck destilliert. Ausb. 45% d. Th.; farbloses Öl, Schmp. 3–4°, Sdp.<sub>1,5</sub> 105–107°, Sdp.<sub>3</sub> 122–123°,  $n_D^{19}$  1.5904,  $d_4^{16}$  1.305.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>CIS (210.7) Ber. C 51.31 H 3.35 N 13.28 Gef. C 51.79 H 3.45 N 13.16

*5-Hydroxy-3-äthyl-1.2.4-thiodiazol (II, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)*: 4.5 g I (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), in 20ccm konz. Schwefelsäure gelöst, wurden bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf dem Wasserbad erwärmt (ca. 90 Min.). Das Reaktionsgemisch goß man in Eiswasser (100ccm) und extrahierte es 4 mal mit je 20ccm Äther. Nach dem Trocknen des Äthers über Calciumchlorid und Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus ca. 40ccm Ligroin unter Zusatz von etwas Benzol umkristallisiert. Ausb. 3.3 g (85% d. Th.). Farblose Nadeln, Schmp. 89°. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, Äthanol, Aceton, Tetrachlormethan, mäßig in Benzol und Äther, sehr wenig in Ligroin.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>S (130.2) Ber. C 36.89 H 4.64 N 21.51 Gef. C 36.74 H 4.69 N 21.28

*5-Hydroxy-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol (II, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*: 1 g I (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) wurde in 10ccm Schwefelsäure wie oben umgesetzt. Beim Eingießen in Eiswasser schied sich die gewünschte Substanz als fester, farbloser Niederschlag ab, der aus währ. Äthanol umkristallisiert wurde. Ausb. 0.8 g (90% d. Th.). Farblose Stäbchen, Schmp. 204–206° (Zers.). Leicht löslich in Methanol, Äther, Aceton, Benzol und Petroläther, schwer löslich in Wasser.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>S (178.2) Ber. C 53.92 H 3.39 S 17.99 Gef. C 54.21 H 3.59 S 18.15

*5-Hydroxy-3-benzyl-1.2.4-thiodiazol (II, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>)*: Analog voranstehender Verbindung. Ausb. 0.9 g (94 % d. Th.). Farblose Blättchen, Schmp. 106–107°.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>S (192.2) Ber. C 56.23 H 4.20 N 14.57 Gef. C 56.21 H 4.40 N 14.25

*5-Methoxy-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol (III, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'=CH<sub>3</sub>)*: 1.96 g I, (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (0.01 Mol), in 50ccm Methanol gelöst, wurden mit einer Lösung von 0.23 g Natrium in 25ccm Methanol versetzt. Nach einigen Sekunden erwärmte sich das Gemisch, es schied sich NaCl ab. Nach 15 Min. wurde filtriert, das Lösungsmittel auf dem Wasserbad verjagt und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die mit Calciumchlorid getrocknete Lösung hinterließ beim Abdampfen die gewünschte Substanz, die aus Methanol-Wasser (1:1) umkristallisiert wurde. Ausbeute quantitativ; farblose Blättchen von schwach süßlichem Geruch. Schmp. 32.5°. Mischbar mit Methanol, Äther, Benzol und Petroläther, nicht mischbar mit Wasser.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>S (192.2) Ber. C 56.23 H 4.20 S 16.68 Gef. C 56.60 H 4.09 S 16.60

*5-Methoxy-3-benzyl-1.2.4-thiodiazol (III, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>, R'=CH<sub>3</sub>)*: Analog voranstehender Verbindung. Nach Verdampfen des Äthers verblieb ein Öl, das bei 124–125°/2 Torr überging. Ausbeute annähernd quantitativ. Flüssigkeit von schwach süßlichem Geruch.  $n_D^{20}$  1.5713,  $d_4^{16}$  1.213.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>S (206.3) Ber. N 13.58 Gef. N 13.35

*5-Äthoxy-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol (III, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)*: Analog mit Natriumäthylat in Äthanol. Ausbeute annähernd quantitativ. Farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>1.5</sub> 120–121°,  $n_D^{20}$  1.5910,  $d_4^{16}$  1.206.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>S (206.3) Ber. C 58.23 H 4.89 N 13.58 Gef. C 57.79 H 5.08 N 13.69

*5-Äthoxy-3-benzyl-1.2.4-thiodiazol (III, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)*: Analog voranstehender Verbindung. Farblose, schwach süßlich riechende Flüssigkeit, Ausb. 90 % d. Th.; Sdp.<sub>1.5</sub> 118–120°,  $n_D^{20}$  1.5584,  $d_4^{16}$  1.168.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S (220.3) Ber. N 12.72 Gef. N 12.71

*5-Äthoxy-3-methyl-1.2.4-thiodiazol (III, R=CH<sub>3</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)*: Die Substanz fiel bei der Umsetzung von I, R=CH<sub>3</sub> in Äthanol-Wasser mit Kaliumcyanid an (36%). Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, Sdp.<sub>19</sub> 71°,  $n_D^{22.5}$  1.4898,  $d_4^{20}$  1.1521. Mischbar mit Methanol, Äther, Benzol und Ligroin, nicht mischbar mit Wasser.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>S (144.2) Ber. C 41.64 H 5.59 N 19.43 Gef. C 41.25 H 5.55 N 19.60

*5-Mercapto-3-methyl-1.2.4-thiodiazol (IV, R=CH<sub>3</sub>)*: 5.4 g I (R=CH<sub>3</sub>) (0.04 Mol), in 8ccm Äthanol gelöst, wurden mit 3 g Thioharnstoff (0.04 Mol) 90 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, bis der Thioharnstoff verschwunden war. Das Gemisch wurde dann mit 50ccm Wasser und 5ccm 33-proz. Kalilauge versetzt und 5 Min. auf freier Flamme gekocht. Nach Abkühlen filtrierte man, säuerte das Filtrat mit konz. Salzsäure an und schüttelte 4 mal mit je 50ccm Äther aus. Der mit Calciumchlorid getrocknete Ätherextrakt hinterließ nach Verdampfen die gewünschte Substanz, die aus Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert wurde. Ausb. 4 g (75 % d. Th.). Schwach gelbliche Kristalle von unangenehmen Geruch. Schmp. etwa bei 151° (Zers.). Die Verbindung ist leicht löslich in Methanol und Aceton, mäßig in Äther, sehr wenig in Wasser, Benzol und Ligroin.

C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (132.2) Ber. C 27.26 H 3.05 N 21.21 Gef. C 27.35 H 3.12 N 20.83

*5-Mercapto-3-äthyl-1.2.4-thiodiazol (IV, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)*: 4.5 g I (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (0.03 Mol) wurden in 12ccm Äthanol mit 2.5 g Thioharnstoff 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die schwach gelbliche Lösung wurde mit 50ccm Wasser verdünnt, mit 5ccm 33-proz. Kalilauge geschüttelt, bis der abgeschiedene Niederschlag zum größten Teil in Lösung gegangen war, und dann 3 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Aufarbeitung wie voranstehend. Ausb. 3.3 g (72 %

d. Th.). Farb- und geruchlose Kristalle, die bei etwa 149° unter Zersetzung schmelzen. Löslichkeiten wie voranstehend.

$C_4H_6N_2S_2$  (146.2) Ber. N 19.16 Gef. N 18.88

*5-Methylamino-3-methyl-1,2,4-thiodiazol* ( $V, R=CH_3$ ): 2.7 g I ( $R=CH_3$ ) (0.02 Mol) wurden in 5 ccm Äthanol gelöst und unter Kühlung zu 25 ccm einer äthanolischen *Methylamin-Lösung* (Methylamin im Überschuss) gegeben. Nach 2 Std. verdampfte man das Lösungsmittel und extrahierte den Rückstand 3 mal mit je 20 ccm Äther. Der Extrakt hinterließ farblose Nadelchen, die aus Ligroin umkristallisiert wurden. Ausb. 2.5 g (97% d. Th.), Schmp. 96°. Die entfernt pyridinähnlich riechende Verbindung ist leicht löslich in Methanol, Aceton, Äther und Benzol, mäßig in Wasser, schwer in Ligroin.

$C_4H_7N_3S$  (129.2) Ber. N 32.52 Gef. N 32.23

*5-Methylamino-3-äthyl-1,2,4-thiodiazol* ( $V, R=C_2H_5$ ): Analog voranstehender Verbindung. Farblose Nadeln von pyridinartigem Geruch, Schmp. 70°. Löslichkeiten wie voranstehend.

$C_5H_9N_3S$  (143.2) Ber. N 29.36 Gef. N 29.13

*Bestimmung der Aciditätskonstanten:* 0.01 m wäßr. Lösungen von II ( $R=C_2H_5$ ) und IV ( $R=CH_3$ ) wurden bei 25° mit 1 Äquiv. 0.1 n NaOH stufenweise titriert. Die jeweils mit Glas- und Kalomelektrode ermittelten  $p_H$ -Werte wurden nach

$$p_{K_a} = p_H + \log \frac{c_{AH} - c_{H^+}}{c_{A^-} + c_{H^+}} \quad \text{ausgewertet.}$$

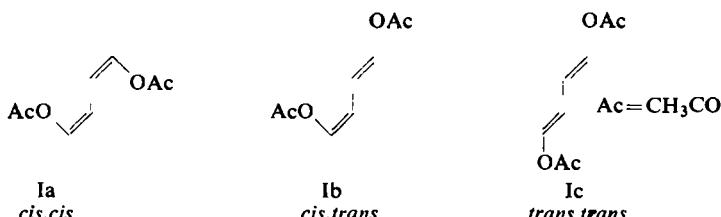
HANS HERLOFF INHOFFEN, JOST HEIMANN-TROSIEN,  
HANS MUXFELDT und HANS KRÄMER

## ÜBER DIE STEREOISOMEREN 1,4-DIACETOXY-BUTADIENE-(1,3)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig  
(Eingegangen am 20. November 1956)

Darstellung und Eigenschaften des *cis,cis*- und *cis,trans*-1,4-Diacetoxy-butadiens-(1,3) (Ia und Ib) werden beschrieben.

Im Rahmen von Untersuchungen über den Aufbau teilhydrierter substituierter Tetracene waren wir an einem einfachen und ergiebigen Verfahren zur Darstellung von 1,4-Diacetoxy-butadienen-(1,3) (Ia–c) interessiert. Von den drei möglichen Stereoisomeren Ia, Ib und Ic ist eines bereits von R. CRIEGEE, W. HÖRAUF und W. D.



SCHELLENBERG<sup>1)</sup> beschrieben. Es lässt sich nach W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLÄGER und T. TOEPPEL<sup>2)</sup> gewinnen, indem man an 7,8-Diacetoxy-bicyclo-[0.2.4]-octadien-(2,4)

<sup>1)</sup> Chem. Ber. 86, 126 [1953].

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 560, 1 [1948].