

Styroidimercaptan: In gleicher Weise aus 2.5 g (12 mMol) *Phenyläthylen-trithiocarbonat* und 3.0 g Lithiumaluminiumhydrid dargestellt. Sdp._s 98–100°. Ausb. 1.8 g (90.5% d. Th.).

$C_8H_{10}S_2$ (170.2) Ber. S 37.64 Gef. S 37.86

Tetralin-2,3-trithiocarbonat: Zu einer Mischung von 32 ccm *Schwefelkohlenstoff*, 24 g Kaliumhydroxyd und 104 ccm Methanol gab man langsam unter Rühren 24 g *1,4-Dihydronaphthalinoxyd*. Das anfänglich sich bildende Öl kristallisierte langsam durch. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und aus Benzol/Alkohol umkristallisiert. Ausb. 31.1 g (79.5% d. Th.). Schmp. 192–194.5°.

$C_{11}H_{10}S_3$ (238.3) Ber. S 40.34 Gef. S 40.56

Phenyläthylen-trithiocarbonat: 10 ccm *Schwefelkohlenstoff*, 14 g Kaliumhydroxyd, 50 ccm Methanol und 15 g *Styrol* wurden wie oben, jedoch unter Eis-Kühlung zusammengegeben. Ausb. 10.8 g (77% d. Th.) vom Schmp. 86–88° (aus Benzol/Alkohol).

$C_9H_8S_3$ (212.2) Ber. S 45.28 Gef. S 45.54

JOACHIM GOERDELER und HEINZ RACHWALSKY

Über 1.2.4-Thiodiazole, XII¹⁾

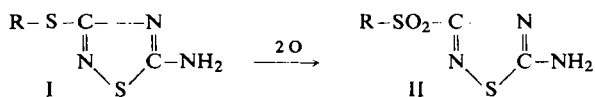
Darstellung und Umsetzungen, insbesondere Diazotierung, der 3-Alkylsulfonyl-5-amino-1.2.4-thiodiazole²⁾

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 24. Mai 1960)

3-Alkylsulfonyl-5-amino-1.2.4-thiodiazole wurden aus entsprechenden 3-Alkylmercapto-Verbindungen durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd oder mit Chlor dargestellt. Die Reaktion ließ sich auf der Sulfoxyd-Stufe festhalten. — Die Amine fallen auf durch Acidität und schwierige Acylierbarkeit. Mit salpetriger Säure bilden sie relativ stabile Nitrosamine, die erst mit konzentrierten Mineral- oder Lewis-Säuren in sehr reaktive Diazoniumsalze übergehen.

Der fast amidartige Charakter der 5-Amino-1.2.4-thiodiazole³⁾ müßte durch stark elektronenaffine Gruppen in der 3-Stellung des Ringes gesteigert werden. Zur Herstellung solcher Verbindungen hielten wir die 3-Alkylmercapto-5-amino-thiodiazole (I)⁴⁾ wegen ihrer leichten Zugänglichkeit und ihrer Oxydierbarkeit für besonders geeignet.



¹⁾ XI. Mitteil.: J. GOERDELER, K. DESELAERS und A. GINSBERG, Chem. Ber. 93, 963 [1960].

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

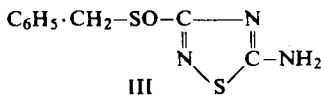
³⁾ J. GOERDELER, Chem. Ber. 87, 57 [1954].

⁴⁾ Chem. Ber. 89, 2742 [1956].

J. GOERDELER und P. LINDEN hatten mit M. BUDNOWSKI^{4,5)} bei I, $R = C_2H_5$, bereits gezeigt, daß eine unmittelbare Oxydation des exocyclischen Schwefels mittels Phthalmonopersäure ohne Maskierung der Aminogruppe möglich ist. Auf der Suche nach einfacheren Verfahren wurde gefunden, daß die beiden folgenden die gleichen Dienste leisten:

1. OXYDATION MIT WASSERSTOFFPEROXYD

Diese häufig angewendete Methode erforderte im gegebenen Fall die Überwindung von zwei Schwierigkeiten: Das „Steckenbleiben“ auf der Sulfoxyd-Stufe, bedingt durch die Schwerlöslichkeit, und der stark exotherme Charakter der Reaktion. Durch Anwendung eines Überschusses an Peroxyd (ein zu großer führt jedoch zum Abbau), Durchführung bei erhöhter Temperatur, sorgfältige Temperaturkontrolle und Vermeiden von Kristallisationsanregung (solange noch hauptsächlich Sulfoxyd vorliegt) ließen sich die Ausbeuten auf 50–80 % d. Th. bringen.



Die Darstellung der Sulfoxyde haben wir auf diesem Wege nur bei I, $R = C_6H_5 \cdot CH_2$, näher untersucht; 3-Benzylsulfinyl-5-amino-1.2.4-thiodiazol (III) wurde in fast theoretischer Menge gewonnen.

2. OXYDATION MIT CHLOR

Die Umsetzung geschah durch Einleiten von Chlor in die wäßrige Suspension von I, $R = C_2H_5$. Die Dosierung des Chlors muß recht sorgfältig vorgenommen werden, da sonst weitergehende Reaktionen, bzw. schwer trennbare Sulfoxyd-Sulfon-Gemische auftreten. Die Ausbeute lag bei 74 % d. Th.

In Essigsäure laufen andersartige Umsetzungen ab. Aus I, $R = C_6H_5 \cdot CH_2$, ließ sich nach der Chlorierung das bisher unbekannte 3-Chlor-5-amino-1.2.4-thiodiazol gewinnen, über das in einer späteren Mitteilung Näheres gesagt werden soll. Diese Verbindung kann nicht über das Sulfon II, $R = C_6H_5 \cdot CH_2$, entstehen, da im gesonderten Versuch letzteres mit Chlor in Eisessig anders reagierte.

EIGENSCHAFTEN DER AMINO-SULFONE II

Die Basizität dieser Verbindungen ist, verglichen mit denen der Amino-thioäther I, deutlich vermindert. Man kann beispielsweise II, $R = C_2H_5$, aus seiner Lösung in halbkonz. Schwefelsäure⁶⁾ durch Zugabe des gleichen Volumens Wasser unverändert wieder ausfällen, was mit I, $R = C_2H_5$, auch bei weiterem Verdünnen nicht gelingt.

Deutlicher tritt die Acidität zutage. Bereits 1 *n* NaOH überführt die Verbindungen in ihre Natriumsalze, ein Verhalten, das an die Sulfonamide erinnert und sie wiederum charakteristisch von den Verbindungen I unterscheidet.

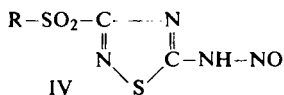
In Parallele steht die schwierige Acylierbarkeit. Auch längeres Erhitzen von II, $R = C_2H_5$, mit reinem, überschüssigem Acetanhydrid auf 100° war ohne Einwirkung;

⁵⁾ s. A. F. KURZER und S. A. TAYLOR, J. chem. Soc. [London] 1959, 1064.

⁶⁾ 1 Vol.-Tl. konz. Schwefelsäure ÷ 1 Vol.-Tl. Wasser.

erst saure oder basische Katalyse führte zum Ziel (Benzoylierung und Sulfonylierung ließen sich recht gut in wäßriger Natronlauge vornehmen).

Die Nitrosierung gelang jedoch auch bei diesen Aminen ohne Schwierigkeit (in Ameisensäure oder konz. Salzsäure). Die Nitrosamine IV sind zwar in Substanz weitgehend beständig, doch zerfallen sie beim Erhitzen heftiger als die bisher dargestellten analogen Verbindungen⁷⁾ unter Freisetzung nitroser Gase. Verpuffung kann auch bei stärkerem Reiben oder beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure eintreten.



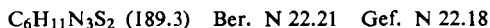
Der Stabilitätsbereich im wäßrig-aciden System reicht erheblich weiter als bei den früher untersuchten Nitrosaminen der Thiodiazolreihe. Man muß beispielsweise zur Überführung in die Diazoniumsalze recht hoch konzentrierte Säuren (z. B. 80-proz. Schwefelsäure) oder Lewis-Säuren verwenden.

Bei besonderer Versuchsanordnung (Arbeiten in Borfluorid-Äther) ließen sich solche Diazonium-Verbindungen als kristalline, besonders gegen Feuchtigkeit sehr empfindliche Fluoroborate isolieren. Deren gesteigerte Kupplungsaktivität⁸⁾ drückte sich beispielsweise bei der Umsetzung mit *m*-Xylol (Ausbeute an Azofarbstoff 75%) oder mit Phenoxyessigsäure (31%) aus. Alkohole ergaben (ohne Base) die entsprechenden Diazoäther.

Auffallend ist bei den Nitrosaminen ferner die hohe Tendenz zur „Rückkehr“ in das Amin, die vermutlich eine Parallele zu der Acidität der Amine bildet (NO⁹⁾ statt H⁹⁾). Aus diesem Grund gelang uns bisher, auch in verschiedenen Lösungsmitteln, kein Austausch der Diazo-Gruppe gegen Halogen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁹⁾

Die 3-Alkylmercapto-5-amino-1.2.4-thiodiazole wurden wie früher⁴⁾ dargestellt. Analog wurde das noch unbekannte 3-*n*-Butylmercapto-5-amino-1.2.4-thiodiazol erhalten. Farblose Blättchen, Schmp. 84° (aus Benzol).



3-Alkylsulfonyl-5-amino-1.2.4-thiodiazole

a) durch Oxydation mit Perhydrol

3-Äthylsulfonyl-5-amino-1.2.4-thiodiazol (II, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$): 16.1 g (0.1 Mol) I, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, wurden fein pulverisiert mit 40 ccm Eisessig übergossen und in einem Wasserbad von ca. 60° unter Rühren mit einem Thermometer in einem Schuß mit 30 ccm (ca. 0.3 Mol) Perhydrol versetzt. Nach Rühren bis zur Lösung wurde das Wärmebad entfernt und durch Kühlen mit Wasser dafür gesorgt, daß die Temperatur 70° nicht überstieg¹⁰⁾. Nach Abklingen der Reaktion, die durch abwechselndes Kühlen und Erwärmen bei ca. 60° geführt wurde (2 Stdn.),

⁷⁾ J. GOERDELER und K. DESELAERS, Chem. Ber. **91**, 1025 [1958].

⁸⁾ J. GOERDELER und H. HAUBRICH, Chem. Ber. **93**, 397 [1960].

⁹⁾ Die Schmelzpunkte wurden, sofern nicht anders angegeben, mit dem Heizmikroskop bestimmt, sie sind korrigiert.

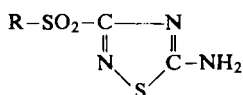
¹⁰⁾ Ein „Durchgehen“ der Reaktion kann von Spritzen des Gemisches begleitet sein (Schutzbrille!). Es ist ferner zu beachten, daß solche Lösungen auf keinen Fall stark eingeeengt werden dürfen (Explosionsgefahr!).

kühlte man auf Raumtemperatur, gab 50 ccm 2 *n* NaOH hinzu, beließ $\frac{1}{2}$ Stde. bei 0° und isolierte den auskristallisierten Niederschlag.

3-Benzylsulfonyl-5-amino-1.2.4-thiodiazol (*II*, $R = C_6H_5 \cdot CH_2$): 11.15 g *I*, $R = C_6H_5 \cdot CH_2$, wurden wie oben in 27.5 ccm Eisessig mit 15 ccm Perhydrol versetzt. Die Reaktionsführung geschah bei 80°, wobei anfangs jedoch nicht stark gerührt werden durfte, da sonst das entsprechende Sulfoxyd auskristallisierte. Nach insgesamt etwa 30 Min. wurde der Ansatz wie voranstehend aufgearbeitet, wobei vor dem Abkühlen noch weitere 10 ccm Eisessig hinzukamen.

Analog wurden die übrigen Verbindungen in 0.01-Mol-Ansätzen dargestellt; die Mengenangaben sind entsprechend zu modifizieren. Die jeweils unterschiedlichen Daten enthält Tab. 1. Da bei diesen geringeren Ansätzen kein starker Temperaturanstieg erfolgte, waren die Kühloperationen überflüssig. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde in allen Fällen mit 5 ccm 2 *n* NaOH und 10 ccm Wasser versetzt, $\frac{1}{2}$ Stde. bei 0° gehalten und abgesaugt.

Tab. 1. 3-Alkylsulfonyl-5-amino-1.2.4-thiodiazole



R	Darstellung:		Ausb. in % d. Th.	Charakteristik	Analyse ⁽¹⁾
	a) Badtemp. (°C)	b) Eissig (ccm)			
	c) Reakt.-Zeit (Min.)				
CH ₃	a) 60		52	farbl. Stäbchen Schmp. 200° (aus Wasser)	12)
	b) 5				
	c) 150				
C ₂ H ₅	s. Text		78	farbl. Stäbchen Schmp. 143° (aus Wasser)	4)
n-C ₄ H ₉	a) 80		71	farbl. Schuppen Schmp. 118° (aus Wasser)	C ₆ H ₁₁ N ₃ O ₂ S ₂ (221.3) Ber. N 19.01 S 28.96
	b) 2				Gef. N 19.12 S 28.74
	c) 30				
t-C ₄ H ₉	a) 70		60	farbl. Stäbchen Zers. > 300° (aus Eisessig)	C ₆ H ₁₁ N ₃ O ₂ S ₂ (221.3) Ber. N 19.01 S 28.96
	b) 10				Gef. N 19.12 S 29.12
	c) 40				
C ₆ H ₅ ·CH ₂	s. Text		81	farbl. Nadeln Schmp. 201° (aus Eisessig)	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S ₂ (255.3) Ber. N 16.47 S 25.10 Gef. N 16.43 S 25.16

b) durch Oxydation mit Chlor

3-Äthylsulfonyl-5-amino-1.2.4-thiodiazol (*II*, $R = C_2H_5$): Zu einer Aufschlämmung von 1.61 g (10 mMol) feinpulverisiertem *I*, $R = C_2H_5$, in 15 ccm Wasser leitete man aus einer Bürette langsam unter mechanischem Rühren 500 ccm Chlor ein, wobei auf vollständige Absorption zu achten war. Unter leichter Erwärmung ging die Substanz allmählich in Lösung, schließlich kristallisierte das Sulfon. Nach Beendigung des Einleitens wurde noch 10 Min. gerührt, dann gekühlt und abgesaugt. Ausb. 74% d. Th.

3-Äthylsulfonyl-5-acetamino-1.2.4-thiodiazol: 3.86 g (20 mMol) *II*, $R = C_2H_5$, und 16 g Acetanhydrid sowie eine Spatelspitze Natriumacetat wurden 15 Min. auf dem siedenden

⁽¹⁾ Für die Ausführung danken wir Frau J. SCHÜTZ und Frl. CH. ALEX.

⁽²⁾ Von K. HELLER (Dissertat. Univ. Bonn 1957) auf anderem Weg dargestellt.

Wasserbad erwärmt, dann ca. 2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Es wurde abgesaugt, mit etwas Acetanhydrid und zweimal mit Äther gewaschen. Ausb. 25% d. Th. Farblose Säulen, Schmp. 156° (aus Acetanhydrid). Löslich in Methanol und Hydrogencarbonatlösung; schwer löslich in Wasser und Benzol.

$C_6H_9N_3O_3S_2$ (235.3) Ber. N 17.88 S 27.23 Gef. N 18.01 S 26.76

3-Äthylsulfonyl-5-benzoylamino-1.2.4-thiodiazol: Die Lösung von 0.48 g (2.5 mMol) II, $R=C_2H_5$, in 10 ccm 2 n NaOH wurde unter gutem Rühren und Wasserkühlung mit 0.7 g (5 mMol) *Benzoylchlorid* tropfenweise versetzt. Nach Zugabe wurde noch etwa 30 Min. gerührt und dann unter Rühren und Eis-Kühlung mit 10 ccm 2 n HCl angesäuert. Es wurde abgesaugt, der Niederschlag mit Äther gewaschen. Ausb. 65% d. Th. Farblose Kristalle, Schmp. 183° (aus Äthanol). Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol.

$C_{11}H_{11}N_3O_3S_2$ (297.4) Ber. N 14.14 Gef. N 14.15

3-Äthylsulfonyl-5-phenylsulfonylamino-1.2.4-thiodiazol: 2.5 mMol II, $R=C_2H_5$, wurden wie voranstehend mit 5 mMol *Benzolsulfochlorid* umgesetzt. Nach dem Ansäuern wurde abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Ausb. 51% d. Th. Farblose Kristalle, Schmp. 181° (aus Äthanol). Löslich in Methanol, schwer löslich in Wasser und Benzol.

$C_{10}H_{11}N_3O_4S_3$ (333.4) Ber. N 12.61 S 28.80 Gef. N 12.94 S 28.66

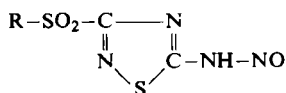
3-Benzylsulfinyl-5-amino-1.2.4-thiodiazol (III) wurde entspr. II, $R=C_6H_5 \cdot CH_2$, dargestellt; es wurde lediglich die Hälfte des Perhydrols zugegeben. Die Reaktionsdauer betrug 20 Min. Ausb. 95% d. Th. Farblose Nadeln, Schmp. 197° (Zers.) (aus Eisessig). Löslich in Methanol, Äthanol, Benzol und Petroläther.

$C_9H_9N_3OS_2$ (239.3) Ber. N 17.57 S 26.78 Gef. N 17.70 S 26.46

Nitrosamine der 3-Alkylsulfonyl-5-amino-1.2.4-thiodiazole

Methode a): 10 mMol Amin wurden in möglichst wenig 85-proz. Ameisensäure gelöst und unter Eiskühlung und Rühren auf einmal mit einer eiskalten Lösung von 1 g $NaNO_2$ (15 mMol) in 2 ccm Wasser versetzt. Die Lösung färbte sich kurz blau, dann gelblich, und

Tab. 2. 3-Alkylsulfonyl-5-nitrosamino-1.2.4-thiodiazole (IV)



R	Methode Ausb. %	Charakteristik ¹³⁾	Analyse
CH ₃	a 48	fast farblose Kristalle 133° (Zers.)	C ₃ H ₄ N ₄ O ₃ S ₂ (208.2) Ber. N 26.92 S 30.76 Gef. N 27.31 S 30.32
C ₂ H ₅	a 80	fast farblose Nadeln 135° (Zers.)	C ₄ H ₆ N ₄ O ₃ S ₂ (222.3) Ber. N 25.22 S 28.81 Gef. N 25.31 S 28.88 Mol.-Gew. (kryoskop. in Dioxan) 237, (in Eisessig) 212
C(CH ₃) ₃	b 96	farblose Kristalle 149° (Zers.)	C ₆ H ₁₀ N ₄ O ₃ S ₂ (250.3) Ber. N 22.40 S 25.60 Gef. N 22.66 S 25.58

nach einigen Sekunden fiel unter Rühren ein fast farbloser Niederschlag an. Man verdünnte mit dem gleichen Volumen Wasser und rührte noch 15 Min. unter Eiskühlung. Dann wurde

¹³⁾ Verpuffungspunkte 3 Sek. nach Auflegen auf die Kofler-Bank.

durch eine Glasfritte abgesaugt und mit etwas kalter 85-proz. Ameisensäure/Wasser (1:1), schließlich noch zweimal mit Eiswasser gewaschen.

Methode b): 20 mMol Amin wurden in 100 ccm konz. Salzsäure gelöst und unter Rühren und Eiskühlung 2 g NaNO_2 in 20 ccm Wasser von 0° auf einmal zugegeben. Die Mischung färbte sich rotbraun, das Nitrosamin begann auszufallen. Nach 3 Min. Rühren bei 0° gab man 100 ccm Eiswasser zu, rührte noch 5 Min. unter Eiskühlung und saugte ab.

Die Nitrosamine fallen meist analysenrein an, können aber auch durch Lösen in Methanol und Ausfällen mit Wasser gereinigt werden (kein Erwärmen!). — Sie sind ziemlich leicht löslich in Methanol, Aceton; schwer in Wasser, Äther, Benzol.

Die getrockneten Nitrosamine verpuffen beim Erhitzen schlagartig unter Rauchentwicklung, besonders heftig in größerer Menge. Dieses Verpuffen kann auch beim Reiben auf rauen Flächen, z. B. beim Auskratzen einer Fritte, oder beim Versetzen mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure erfolgen.

Entnitrosierung des 3-Äthylsulfonyl-5-nitrosamino-1.2.4-thiodiazols: 0.444 g (2 mMol) wurden in kleinen Portionen in 3 ccm einer gesättigten methanol. Salzsäure (32 g HCl in 50 ccm Methanol) eingetragen. Es wurde jedesmal gerührt, bis die Gasentwicklung beendet war. Man gab schließlich 5 ccm Äther zu, verrührte, saugte ab, wusch mit Äther und trocknete. Ausb. 0.32 g II, $R = \text{C}_2\text{H}_5$ (83% d. Th.).

Bis-[3-äthylsulfonyl-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-triazen

a) *aus IV:* Die Lösung von 0.22 g (1 mMol) IV, $R = \text{C}_2\text{H}_5$, in 4 ccm Methanol wurde mit 4 Tropfen konz. Schwefelsäure (ca. 10 mMol) versetzt und 6 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Man versetzte dann mit 4 ccm Wasser und kühlte einige Stdn. auf 0°. Der entstandene blaßgelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.1 g (50% d. Th.), Schmp. ca. 190° (Zers.) (aus Eisessig). Leicht löslich in Natronlauge, schwer in Methanol, Äthanol, Wasser, Benzol.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_4\text{S}_4$ (397.4) Ber. N 24.69 S 32.24 Gef. N 24.93 S 32.19

b) *aus Amin und Diazoniumsalz:* Die Lösung von 0.19 g (1 mMol) II, $R = \text{C}_2\text{H}_5$, in 3 ccm Acetonitril (über P_2O_5 destilliert) wurde portionsweise unter Rühren mit 0.29 g frisch hergestelltem [3-Äthylsulfonyl-1.2.4-thiodiazol]-5-diazonium-tetrafluorborat versetzt; die Lösung färbte sich gelb. Eindunsten i. Vak. und Waschen mit Äther ergab 0.38 g (96% d. Th.) Triazen.

[3-Äthylsulfonyl-1.2.4-thiodiazol]-5-diazonium-tetrafluorborat: 3 mMol IV, $R = \text{C}_2\text{H}_5$, wurden in einem Dreihalskolben mit Trockenrohr, Rührer und Gaseinleitungsrohr mit 5 ccm trockenem Äther versetzt, auf -30° gekühlt und gerührt. Dann leitete man unter Rühren *Bortrifluorid* auf, anfangs in langsamem, später in schnellerem Strom bis zur Sättigung (als Blasenählerflüssigkeit diente BF_3 -gesättigter, trockener Tetrachlorkohlenstoff). Trat während des Einleitens, das 30–40 Min. benötigte, eine Verfärbung auf, wurde tiefer gekühlt. Anschließend leitete man noch 15 Min. unter Rühren einen langsamen Strom BF_3 ein. Unter guter Kühlung ließ man, anfangs sehr langsam, 50 ccm trockenen Äther eintropfen, rührte bei -30° 15 Min. und saugte dann unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit bei etwa 0° in geschlossener Apparatur ab. Der Rückstand wurde mit trockenem Äther gewaschen und sofort in den Exsiccator gebracht. Ausb. 70–80% d. Th. Fast farblose Kristalle, die sich um 110° zersetzen, an der Luft in wenigen Minuten unter Gelbfärbung Veränderung erleiden und leicht löslich in Methanol, Aceton und Acetonitril sind.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{]} \text{BF}_4$ (292.1) Ber. N 19.18 Gef. N 19.47

Analog voranstehender Verbindung wurde das [3-*tert*.-Butylsulfonyl-1.2.4-thiodiazol]-5-diazonium-tetrafluoroborat dargestellt. Ausb. 50–60% d. Th. farblose, zersetzliche, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, Zers. um 90°, löslich in Methanol, unlöslich in Äther.

$C_6H_9N_4O_2S_2]BF_4$ (320.1) Ber. N 17.50 Gef. N 17.99

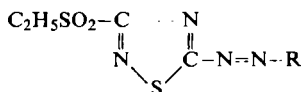
Azofarbstoffe aus 3-Äthylsulfonyl-5-amino-1.2.4-thiodiazol

a) aus *Amin*: 10 mMol II, $R = C_2H_5$, wurden unter leichtem Erwärmen in 20 ccm konz. Schwefelsäure (oder 10 ccm 85-proz. Phosphorsäure) gelöst und unter Kühlen und Rühren mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in 10 ccm konz. Schwefelsäure (bei Phosphorsäure portionsweise mit pulverisiertem Natriumnitrit) versetzt. Dann gab man 30 ccm 85-proz. Phosphorsäure hinzu und rührte 15 Min. bei 0° (nicht bei der abschließlichen Verwendung von Phosphorsäure). Das Gemisch wurde mit 15 ccm der reinen Kohlenwasserstoffe versetzt, zunächst 30 Min. bei 0°, dann 15 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Durch Eintragen von 100 g Eis fällte man den Farbstoff.

b) aus *Nitrosamin*: 10 mMol IV, $R = C_2H_5$, wurden bei 0° unter Rühren in 20 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit 15 mMol Kohlenwasserstoff unter gutem Rühren versetzt. Nach 30 Min. bei 0° fällte man mit 100 g Eis den Farbstoff.

c) aus *Diazoniumsalz*: 1 mMol frisch hergestelltes Diazonium-tetrafluoroborat wurde bei –20° zu einer Lösung von 1 mMol der Kupplungskomponente in 2 ccm trockenem Acetonitril gegeben. Man ließ 1 Stde. bei –20° stehen, dann 1 Stde. bei Raumtemperatur; schließlich wurde der Farbstoff mit einigen ccm Wasser gefällt.

Tab. 3. 3-Äthylsulfonyl-1.2.4-thiodiazol-5-azo-Verbindungen



R	Methode Ausbeute (in %)	Charakteristik	Analyse
-C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ (2.4.6)	a (80) b (79)	rote Nadeln (aus Ligroin) Schmp. 147°	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₂ S ₂ (324.4) Ber. N 17.28 S 19.75 Gef. N 17.37 S 19.96
-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ (2.4)	a (71)	rote Nadeln (aus Äthanol) Schmp. 140°	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S ₂ (310.4) Ber. N 18.06 S 20.65 Gef. N 18.09 S 20.55
-C ₆ H ₄ ·OCH ₂ CO ₂ H	c (31)	rote Nadelbüschel (aus Acetonitril) Schmp. 203°	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₅ S ₂ (356.4) Ber. N 15.73 S 17.97 Gef. N 15.39 S 17.58

Chromatograph. Reinigung des [3-Äthylsulfonyl-1.2.4-thiodiazol]-5-azo-[2.4-dimethyl-benzols]: Das Rohprodukt wurde in Benzol gelöst (über Al₂O₃ aufbewahrt) und auf eine mit Benzol angerührte Säule von Al₂O₃ nach BROCKMANN (Akt. St. I, neutral) gebracht (Länge des Rohres 15 cm, Durchmesser 1.6 cm, Höhe der Füllung 8 cm). Nach dem Durchlaufen hatte sich eine breite, orangefarbene Zone, darüber eine schmale, fast farblose Zone sowie ein dunkler Ring gebildet. Die orangefarbene Zone wurde mit Chloroform eluiert. Man erhielt ein orangefarbenes Pulver von großer Reinheit.

[3-Äthylsulfonyl-1.2.4-thiodiazol]-5-diazomethyläther: 3 mMol IV, $R = C_2H_5$, wurden wie oben beschrieben in das Diazonium-tetrafluoroborat übergeführt. Man saugte nicht ab, sondern ließ das Diazoniumsalz sich absetzen, hebte den überstehenden Äther vorsichtig und mög-

lichst vollständig ab und wiederholte das Eintropfen und Abhebern mit nochmals 50 ccm Äther bei -30° . Dann versetzte man mit 20 ccm trockenem Äther, rührte bei -30° und ließ eine Lösung von 15 mMol reinem *Methanol* in 10 ccm trockenem Äther zutropfen. Man ließ innerhalb von 30 Min. auf Raumtemperatur ansteigen und rührte noch 30 Min. weiter. Dann wurde abgesaugt und mehrfach mit Äther gewaschen (kein längeres Durchsaugen von feuchter Luft!) und sogleich in den Exsiccator eingestellt. Ausb. 65% d. Th. Farblose Kristalle, Schmp. 62° (Zers.), löslich in Methanol, Äthanol; schwer löslich in Wasser und Benzol. Die Substanz kann durch Lösen in wenig Methanol, Versetzen mit Äther und Ausfällen durch Tiefkühlung gereinigt werden.

$C_5H_8N_4O_3S_2$ (236.3) Ber. N 23.73 S 27.12 Gef. N 23.86 S 26.70

Analog wurde [*3-Äthylsulfonyl-1.2.4-thiodiazol*]-*5-diazo-tert.-butyläther* dargestellt. Ausb. 54% d. Th., farblose Kristalle, Schmp. 77° (Zers.), löslich in Methanol, schwer löslich in Wasser und Äther.

$C_8H_{14}N_4O_3S_2$ (278.4) Ber. N 20.14 Gef. N 20.59

3-Chlor-5-amino-1.2.4-thiodiazol: In eine Aufschlammung von 2.23 g (10 mMol) *I*, $R = C_6H_5 \cdot CH_2$, in 10 ccm Eisessig und 1 ccm Wasser wurde unter Rühren und Kühlung Chlor eingeleitet. Der Niederschlag ging hierbei in Lösung, die Flüssigkeit färbte sich gelbgrün. Sobald diese Färbung sich vertiefte, wurde das Einleiten beendet und der Kolben evakuiert, bis die Lösung fast farblos geworden war. Man versetzte mit 50 ccm Äther, schüttelte und dekantierte die Ätherschicht. Das zurückbleibende Öl wurde aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.9 g (66% d. Th.), farblose Nadeln, Schmp. ca. 240° (Zers.).

$C_2H_2ClN_3S$ (135.5) Ber. C 17.71 H 1.48 N 31.00 S 23.62

Gef. C 17.99 H 1.49 N 31.01 S 23.04

Chlorolyse des 3-Benzylsulfonyl-5-amino-1.2.4-thiodiazols: In eine Aufschlammung von 1.3 g (5 mMol) der Verbindung in 30 ccm Eisessig wurde unter Rühren Chlor eingeleitet. Das Sulfon ging allmählich unter Erwärmung und Gelbfärbung in Lösung. Dann wurde noch 10 Min. Chlor eingeleitet, bei 0° mit Wasser versetzt, und der entstandene farblose Niederschlag (0.8 g) abgesaugt. Er erwies sich auf Grund von Schmelzpunkt, Analyse und Reaktionen als Benzylsulfochlorid.