

Zur Chemie des 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiodiazols.

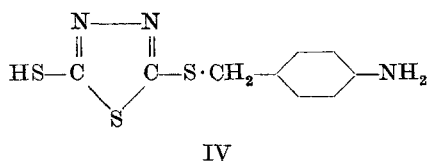
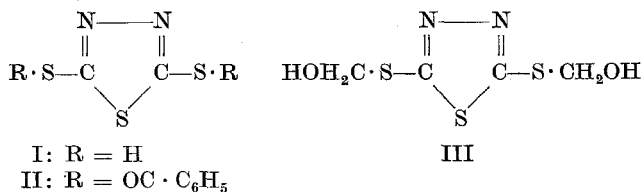
Von

E. Ziegler und N. Kreisel.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 31. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1950.)

Formaldehyd reagiert mit Phenolen, Aminen, Amiden usw. sehr leicht unter Bildung von Oxymethylderivaten. Diese Stoffe^{1, 2} neigen unter gewissen Bedingungen zu Polykondensations- und Polymerisationsreaktionen. Solche Vorgänge spielen sich unter anderem beim Prozeß der Phenoplastbildung ab. Im Zusammenhang mit diesen Problemen wurde das 2,5-Bis(-oxymethylmercapto)-1,3,4-thiodiazol (III) auf seine diesbezüglichen Eigenschaften hin untersucht. Die Verbindung III entsteht aus I³ und Formaldehyd in wäßrig-alkalischer, aber auch in saurer oder neutraler Lösung. Eine andere Möglichkeit der Darstellung besteht in der Umsetzung des Disulfides von I mit Formaldehyd in Gegenwart wäßriger Alkalien.



¹ A. Zinke und E. Ziegler, Wiener Chemiker-Ztg. **47**, 151 (1944).

² E. Ziegler, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 92 (1948).

³ M. Busch, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2518 (1894).

Es sei vorweggenommen, daß die Dimethylolverbindung III die charakteristischen chemischen Eigenschaften, die zur Ausbildung des „Harzzustandes“ notwendig wären, nicht besitzt. Dies zeigt sich schon beim Erhitzen der Verbindung III auf Temperaturen über 120°, denn neben relativ viel Formaldehyd wird wenig Schwefelwasserstoff frei, während Wasser, dessen eventuelle Bildung einen Polykondensationsvorgang anzeigen würde, kaum entsteht. Gegen wäßrige Alkalien ist III selbst in der Siedehitze beständig, wogegen im Beisein von m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium Dimercapto-thiodiazol (I) rückgebildet wird. Die Benzoylierung von III führt zum Dibenzoat II unter gleichzeitiger Entbindung von Formaldehyd. Wird III mit Anilin erhitzt, so bildet sich eine bei 226° schmelzende Verbindung, der wahrscheinlich die Konstitution IV zukommt. Sie ist diazotierbar und kuppelt mit Phenol bzw. β -Naphthol zu intensiv rotgefärbten Farbstoffen. Bei der Benzoylierung von IV entsteht ebenfalls das Dibenzoat II.

Experimenteller Teil.

1. 2,5-Bis (-oxymethylmercapto)-1,3,4-thiodiazol (III).

3 g 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiodiazol (I) wurden in 16 ccm 10%iger wäßr. Natronlauge gelöst, 3,6 g Formaldehydlösung (37%ig) hinzugefügt und der Ansatz etwa 2 Stdn. auf 50° erwärmt. Nach Ansäuern mit HCl konnten aus Chlorbenzol, besser aus Wasser, zu Büscheln verwachsene Nadeln vom Schmp. 122° erhalten werden. Ausbeute 90%.

$C_4H_6O_2N_2S_3$. Ber. C 22,84, H 2,88. Gef. C 22,66, H 2,78.

2. 2,5-Bis (-benzoylmercapto)-1,3,4-thiodiazol³ (II).

Bei der üblichen Benzoylierungsmethode nach *Schotten-Baumann* entstand aus der Dimethylolverbindung III eine bei 185° schmelzende Verbindung, die sich mit dem Dibenzoat des 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiodiazol³ (I) als identisch erwies. Der freiwerdende Formaldehyd wurde in Form seines 2,4-Dinitrophenylhydrazons identifiziert.

$C_{14}H_{10}O_2N_2S_3$. Ber. N 7,83. Gef. N 7,89.

3. 2-Mercapto-5-(4'-aminobenzyl)-mercapto-1,3,4-thiodiazol (IV).

1 g Dimethylolverbindung III wurde mit 3 ccm Anilin zum Sieden erhitzt und anschließend das Anilin weitgehend abgedampft. Die verbleibende kristalline Masse konnte durch Anreiben mit Alkohol und durch Kristallisation aus Wasser gereinigt werden. Zu Drusen verwachsene Kristalle vom Schmp. 226°.

$C_9H_9N_3S_3$. Ber. C 42,34, H 3,55, N 16,46.

Gef. C 42,01, H 3,73, N 16,53.

Die Benzoylierung dieses Produktes nach *Schotten-Baumann* führte zum Dibenzoat II vom Schmp. 185°.

Herrn Priv.-Doz. Dr. E. Wiesenberger danken wir für die Ausführung der Mikroelementaranalysen.