

Sulfurierung von Cyanäthylendithiolaten

ERIK SÖDERBÄCK

Chemisches Institut der Universität Uppsala, Schweden

Die in einer früheren Mitteilung beschriebenen Versuche zur Sulfurierung von Dicyanäthylendithiolat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$ sind auf Cyankarbmethoxy- und Cyankarbäthoxydithiolaten, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{COOCH}_3$ bzw. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5$, erweitert worden.

Diese reagieren wesentlich träger als das Dicyanäthylendithiolat. Die Geschwindigkeit konnte indessen durch Ansäuern wesentlich beschleunigt werden, was ohne Zusatz einer fremden Säure in der Weise erfolgt werden konnte, dass statt des sekundären das primäre Dithiolat zur Reaktion gebracht wurde. Ausser der erwarteten Isothiazoldithiolaten wird dann als zweites Produkt die der freien Säure des Isothiazoldithiolats isomeren Dithiolanverbindung gebildet. Ein Vorschlag zu Reaktionsmechanismus wurde gegeben. Von den erhaltenen Dithiolaten wurden Dimethylester hergestellt, Verbindungen mit scharfen Schmelzpunkten, ferner die freien Säuren, die wegen Schwerlöslichkeit in Wasser isolierbar sind. Sie wandeln sich in Alkoholen ziemlich rasch in die entsprechenden Dithiolanen um.

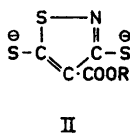
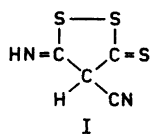
In einer vorigen Mitteilung¹ sind die Resultate von Sulfurierung von 1-Dicyan-2-äthylendithiolat mit gefällttem Schwefel mitgeteilt worden. Die Reaktion, die mit einer Mischung von 2 Mol. NaOC_2H_5 , 1 Mol. Malonitril und 1 Mol. CS_2 in 99,5 % Äthanol ausgeführt wurde, lieferte glatt das Salz $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CN}$, das als Tetrahydrat durch Zusatz von Wasser ausgefällt wurde. Es ist als Na-Salz von 3,5-Dithiolato-4-cyanisothiazol anzusprechen. Es sind nun Versuche ausgeführt worden, statt von der genannten Mischung, von kristallisiertem Salz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ auszugehen und dieses in alkoholischer Suspension mit Schwefel zu behandeln, wobei sich ergab, dass diese Reaktion einen wesentlich trägeren Verlauf hatte. Wenn statt des Trihydrats das anhydrische Salz verwendet wurde, war die Reaktionszeit etwa eine Woche; das Trihydrat reagierte noch träger. Es zeigte sich aber, dass die Geschwindigkeit durch schwaches Ansäuern wesentlich beschleunigt werden konnte; die Säurekatalyse kann aber ohne Zusatz einer fremden Säure in der Weise bewerkstelligt werden, dass man zur Salzsuspension ein äquimolares Gemisch von Malonitril und Schwefelkohlenstoff setzt; es genügt hierfür etwa 1/10 der Salzmolarität. Die Reaktion ist so zu erklären, dass $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ und CS_2 unter Mitwirkung von Neutralsalz sich zur Säure

$\text{H}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$ kondensieren, die mit dem Salz saures $\text{NaHS}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$ liefert. Die Reaktionszeit beträgt etwa eine Stunde, und nach beendeter Sulfurierung hat man nur Wasser zu der alkoholischen Lösung zu geben um das Salz $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CN}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in sehr reiner Form kristallisiert zu erhalten.

Bei der Reaktion scheidet sich bei nicht zu grosser Verdünnung etwas von einem gelben Körper aus. Um diesen in grösserer Quantität zu bekommen, wurde eine mit dem Salz äquimolare Menge des Katalysators verwendet, wobei eine reichliche Ausfällung der Substanz eintrat. Sie zeigte sich bei Untersuchung als mit dem in Ref. 1 studierten 3-Imido-5-thion-4-cyandithiolan-1,2 identisch, erhältlich durch Ansäuern von Wasserlösungen von $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CN}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Formel I).

Es bleibt nun zu erklären, warum die Mischungen von 2 Mol Natriumäthylat, 1 Mol $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ und 1 Mol CS_2 glatt sulfuriert werden können. Bei der Reaktion zwischen diesen Stoffen in äquimolaren Mengen kann nicht vermieden werden, dass ein kleiner Teil von CS_2 in Xanthogenat übergeht. Dem so entstehenden Defizit an CS_2 entspricht bei der Dithiolatbildung ein Überschuss an $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, welches beim Zusatz von der zweiten Hälfte der Äthylatlösung in $\text{NaCH}(\text{CN})_2$ übergeht. Es hat sich nun herausgestellt, dass eine Lösung von $\text{NaCH}(\text{CN})_2$ in Äthanol glatt 2 Atome Schwefel auflöst, wobei die Lösung ihre alkalische Reaktion verliert, und ferner, dass eine solche Lösung einen starken katalytischen Effekt bei der Sulfurierung von kristallisiertem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$, hydratisch oder anhydrisch, in Äthanol ausübt. Wenn ferner Lösungen von 2 Mol. NaOC_2H_5 , 1 Mol. $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ und 1 Mol. CS_2 , die normalerweise innerhalb einer Stunde sulfuriert sind, mit Schwefelkohlenstoff behandelt werden und dann der CS_2 nach kurzem Stehen in Vakuum abdestilliert wird, so ist die Sulfurierungsgeschwindigkeit stark herabgesetzt. Da eine 1 M Lösung in dieser Weise behandelt wurde, so war nach einstündigem Rühren 82 % des Schwefels noch ungelöst. Der Schwefelkohlenstoff beseitigt $\text{NaHC}(\text{CH})_2$ als Dicyanäthylendithiolat, wodurch die Katalyse verhindert wird. Die glatte Sulfurierung der Originalmischungen ist somit auf eine Nebenreaktion zurückzuführen, wobei wahrscheinlich eine Verbindung $\text{NaS}_2\text{CH}(\text{CN})_2$ wirksam ist.

Die Menge des gebildeten Xanthogenats kann folgendermassen bestimmt werden. Nach Ausfällen der Hauptmenge des Dithiolats mit Wasser wird die Mutterlauge in Vakuum eingetrocknet und der Rückstand mit einer Mischung von Äther und Aceton in Volumverhältnis 4:1 ausgelaugt. Durch Verdampfen des Lösungsmittels wird das Xanthogenat isoliert. 100 ml der Mischung lösen bei 20° 1,5 g Xanthogenat, das Dithiolat sowie $\text{NaCH}(\text{CN})_2$ sind aber nicht merklich löslich. Bei der Synthese von 1/10 Mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$ aus genau bemessenen Komponenten konnte in dieser Weise 2,6 g Na-Xanthogenat isoliert werden.



Die Sulfurierungsversuche sind auch auf die in Ref. 1 studierten 1-Cyan-1-karbalkoxy-äthylendithiolate erweitert worden. Vorausgesetzt, dass beim Ringschluss die Cyangruppe beteiligt ist, sollten hierbei 4-Karbalkoxyisothiazol-3,5-dithiolate gebildet werden. (Formel II). Es zeigte sich, dass sie bezügliche Reaktion einen wesentlich trägeren Verlauf hatte als bei der Dicyanverbindung. Durch die Anwesenheit von nur einer Cyangruppe war eine gewisse Verlangsamung rein statistisch zu erwarten. Dieser Umstand kann jedoch kaum allein verantwortlich sein. Der Ablauf der Sulfurierung wurde

durch Beobachtung der Abschwächung bzw. des Verschwindens der braun-roten Färbung festgestellt, welche die Verbindung $N_2S_2C_2(CN)COOR$ mit alkoholischer $MnCl_2$ -Lösung gibt. Die Reaktion zwischen 2 Mol. $NaOCH_3$, 1 Mol. $NC.CH_2COOCH_3$, 1 Mol. CS_2 und 1 Atom S in 1 M CH_3OH -Lösung verlangt bei Zimmertemperatur etwa 3 Tage und mit $NC.CH_2COOC_2H_5$ in Äthanol ist sie nach 2 Wochen noch nicht beendet. Mit $CH_2(CN)_2$ hingegen ist sie in Äthanol nach etwa einer Stunde erledigt. Die Auflösungsgeschwindigkeit des Schwefels ist jedoch mit den Cyanessigestern grösser als mit Malonitril.

Eben wie bei letzterem kann die Sulfurierungsgeschwindigkeit durch Verwendung von eigensauren Dithiolatlösungen beschleunigt werden, was namentlich für die Äthylverbindung von Bedeutung ist. Als Nebenprodukte werden dabei genau wie für Malonitril gelbe Kristalle gebildet, welche der Formel $H_2S_3C_2(CN)COOR$ gehorchen. Sie sind als Dithiolane, III, zu formulieren,



da sie bei Behandeln mit $NaOH$ in Wasser momentan 1 Atom Schwefel abspalten und danebst das Na-Äthylendithiolat zurückbilden. Betreffs des Mechanismus dieser Reaktion sei auf dem für das 4-Cyananalogon¹ abgeleiteten verwiesen. Meines Erachtens weist die momentane Abspaltung von Schwefel bei Behandeln mit Alkalihydroxiden entschieden auf die Existenz einer leicht polarisierbaren S—S-Bindung. Von anderen cyclischen Disulfiden, die bei Alkalisieren sofort Schwefel abstossen, ist besonderes Xanthanwasserstoff $H_2S_3C_2N_2$, IV, hervorzuheben, der dabei Dithiocyanat $Me_2S_2C_2N_2$ * liefert. Die Dithiolane III sind nicht als Produkte einer Folgereaktion der Isothiazol-dithiolatbildung durch Ansäuern gebildet, denn die Isomerisierung der Merkaptane ist eine recht langsame Reaktion, die mehrere Tage in Anspruch nimmt, und die Kristallisation des Karbmethoxydithiolans beginnt schon bevor der Schwefel aufgelöst ist. Reduziert man ferner die Schwefelmenge auf die Hälfte der Menge, die für vollständige Sulfurierung notwendig ist, so wird

* Wie neuerdings gefunden wurde, lösen $NaOCH_3$ in CH_3OH und $NaOC_2H_5$ in C_2H_5OH Xanthanwasserstoff ohne Schwefelabscheidung zu Persulfocyanat $Na_2S_2(SN_2C_2)$. Die Erklärung dieser Diskrepanz ist die grössere Basenstärke der Alkylate, welche eine Enolisierung der Thion-schwefelbindung gestattet, wodurch die Polarisationsrichtung der S—S-Bindung umgekehrt wird. Die drei geladenen S-Atome erhalten dadurch Ladungen von alternierendem Zeichen. Durch Anlagerung des Alkylations an den positiven Schwefel wird die S—S-Bindung gebrochen und ein Sulfensäureester geschaffen. Durch Umklappen nimmt dann die NH_2 -gruppe den Platz des negativen Schwefels, ein Alkoholmolekül wird abgespalten, wodurch ein Thiadiazolring geschaffen wird. Zu bemerken ist dazu, dass die Sulfensäuren und wahrscheinlich auch ihre Ester oxydative Wirkungen ausüben können, weshalb die Oxydation des Imid-wasserstoffs durch die Sulfengruppe nicht besonders befremdend ist.

Wenn wiederum das Dithiolan I mit Na-Alkylaten digeriert wird, tritt Schwefelabscheidung genau wie mit $NaOH$ in Wasser ein. Die Beweglichkeit des am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs ist offenbar zu gering um eine Enolisierung der Thionbindung zu erzwingen. Dadurch wird eine desmotrope Form des Dithiolans I mit einer SH-Gruppe ausgeschaltet. Über den Mechanismus der alkalischen Schwefelabspaltung, vgl. Ref. 1, S. 371.

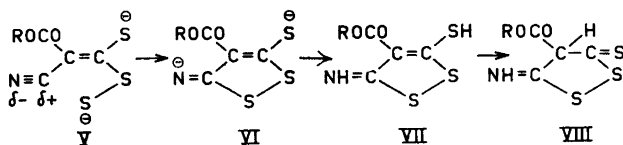
die Dithiolanausbeute nicht halbiert, sondern ist bedeutend grösser. Die Bildung der Dithiolane sowie der Dithiolato-isothiazole sind deshalb als Parallelreaktionen zu betrachten.

Die Mutterlaugen von den Dithiolanen wurden auf die Isothiazoldithiolate bearbeitet. Die Isolierung des Karbäthoxysalzes bietet Kristallisations-schwierigkeiten, weshalb statt Natrium- das Bariumsalz isoliert wurde, was durch Zusatz einer äquivalenten Menge von $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 95 % Äthanol geschah. Das in Äthanol schwerlösliche Salz $\text{BaS}_2(\text{SNC}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ fällt dann aus und kann durch Lösen in Wasser und Fällen mit einem grossen Überschuss von 95 % Äthanol gereinigt werden. Die Abscheidung des Karb-methoxysalzes aus der methanolischen Lösung geschah durch Regulierung der Wassergehaltes auf 95 % CH_3OH , Zusatz der für ein Trihydrat nötigen Wassermenge, und Vakuumdestillation, bis zum Eintreten von reichlicher Kristallisation. Das isolierte Salz gehorcht der Formel $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{COOCH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ und ist genau wie das Salz $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wesentlich löslicher in 99,5 als in 95 % Äthanol, was für die Reinigung ausgenutzt wurde. Die Löslichkeit ist bei 20° 4,0 g in 99,5 % Äthanol und 0,50 g in 95 % pro 100 ml. Da das Salz in Wasser leichtlöslich ist, existiert also eben wie für $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ein Löslichkeitminimum in Wasser-Äthanolmischungen. Die reinen Salze sind wahrscheinlich farblos, die in dieser Arbeit dargestellten hatten häufig einen schwach gelblichen Farbton. Sie reagieren in wässrigen und alkoholischen Lösungen gegen Phenolphthalein schwach alkalisch. Mn^{2+} - und Fe^{2+} -Salze geben keine Färbungen. FeCl_3 -Lösungen erzeugen dunkelgrüne Niederschläge, deren Farbe bei Stehen mit der Mutter-lauge ziemlich rasch abblässt.

Wie für die entsprechenden Cyanderivate kann man auch für die Synthese von Karbalkoxy-isothiazoldithiolaten von den kristallisierten Salzen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{COOR}$ ausgehen und diese katalytisch mit einer Mischung von $\text{NC}\cdot\text{CH}_2\text{COOR}$, CS_2 und gefälltem Schwefel sulfurieren. Für die Methylverbindung ist eine Katalysatormenge = 1/10 der äquimolaren hinreichend, für die Äthylverbindung ist es zweckmässig äquimolare Mengen zu verwenden. Das Salz $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{CN})\text{COOCH}_3$ wurde als Dihydrat sulfuriert, welches man aus einer etwa 2 M anhydrischen Lösung in Methanol durch Zusatz des für 95 % Methanol und für Dihydrat nötigen Wassers in einer Ausbeute von 55–60 % erhalten kann.

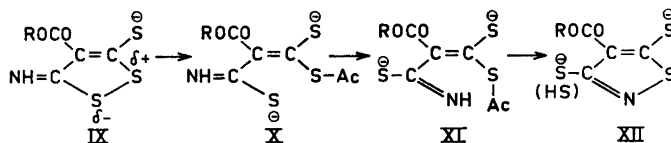
Der Mechanismus der sauren Sulfurierungskatalyse kann folgendermassen gedeutet werden.

Wie hervorgehoben wurde,¹ ist die primäre Stufe eine Anlagerung von einem S-Atom an einen der am selben C-Atom gebundenen geladenen S-Atome. Dadurch entsteht ein Molekül V, in dem die Ionenladung zum äussersten S-Atom verschoben ist. In der Cyangruppe ist der Kohlenstoff positiv geladen, der Stickstoff negativ. Der negativ geladene Disulfidschwefel lagert sich



deshalb an den positiven Kohlenstoff an, wodurch der Stickstoff eine volle negative Ladung erhält, VI. Dies ist das Anion einer schwachen Säure; namentlich muss der Stickstoff leicht protonisiert werden. Wenn durch Wirkung der Katalysatorsäure beide Ladungen neutralisiert sind, entsteht eine tautomere Form des Dithiolans III und wird in dieses umgelagert, VII. Nun sind die Löslichkeiten der fraglichen Dithiolane in den entsprechenden Alkoholen stark begrenzt; 100 ml CH_3OH lösen bei 20° 0,24 g der Karbomethoxyverbindung, und 100 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,9 g der Karbäthoxyverbindung. Bedingungen für Auskristallisation sind also gegeben.

Das am Stickstoff protonisierte Anion VI kann aber auch in einer anderen Weise reagieren. Die S—S-Bindung ist zufolge Konjugieren mit Doppelbindungen polarisiert. Mit einer Polarisationsrichtung wie in IX sind die Ladungszeichen der drei S-Atome alternierend. Wird nun das Anion der Katalysatorsäure an den positiven Schwefel (X) oder eventuell die ganze Säure an die S—S-Gruppe angelagert, wird die S—S-Bindung gebrochen, und es kann ein Umklappen des niederen linken Teils von X geschehen, wodurch die NH-Gruppe in „juxtaposition“ zu dem Sulfenschwefel gelangt, XI. Es geschieht eine Abspaltung der Katalysatorsäure, wahrscheinlich durch eine Chelatbindung des Imidwasserstoffs vorausgegangen, und eine kovalente S—N-Bindung wird geschlossen. Das Resultat ist das sekundäre, bzw. primäre Anion von 3,5-Dimerkapto-4-karbalkoxyisothiazol XII. Wird das primäre Anion gebildet, hat dieses sauren Charakter und kann die Katalyse fortsetzen. Es ist diesbezüglich von Interesse, dass die Säuren $\text{H}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{COOCH}_3$ und $\text{H}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$, die isolierbar sind, markante katalytische Effekte bei der Sulfurierung ausüben können. Die Katalyse geht, wenn die Lösungen eigensauer sind, weiter bis der saure Wasserstoff in nicht saurem Dithiolan eingefangen ist.



Von den Salzen $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{COOCH}_3$ und $\text{BaS}_2(\text{SNC}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ sind Dimethylester durch Methylieren mit CH_3J in Methanol dargestellt worden. Sie kristallisieren in farblosen Prismen.

Wie schon erwähnt sind auch die entsprechenden Säuren erhalten worden. Man säuert dafür die gekühlten wässrigen Lösungen der Salze mit einer äquivalenten Menge Salzsäure an, wobei die Säuren sofort ausfallen, die Methylsäure sofort kristallin, die Äthylsäure zunächst als feine Öltropfen, die bei Reiben schnell kristallisieren. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen in Vakuum sind die Säuren analysenrein. Sie sind farblos und in verschiedenen organischen Solvenzien wie Benzol, Äther, Aceton, Methanol und Äthanol löslich. Die Benzol- und Ätherlösungen sind leidlich stabil, in Methanol und Äthanol geschieht Isomerisierung zu den oben erwähnten Dithiolanen, die, wenn die Verdünnung nicht zu gross ist, auskristallisieren. Die reinsten Produkte wurden aus Äthanol erhalten. Man hat im Ausbleiben des grünen

Niederschlags bei Zugabe von FeCl_3 ein bequemes Mittel zu entscheiden, wann die Umwandlung abgeschlossen ist. Der wahrscheinliche Mechanismus der Isomerisierung ist schon für die entsprechende 4-Cyanverbindung angegeben worden.¹

EXPERIMENTELLER TEIL

Katalytische Sulfurierung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ und CS_2 . 4,80 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden in 75 ml 99,5 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ suspendiert und 0,13 g $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, 0,15 ml CS_2 sowie 0,7 g gefällter S zugesetzt, wonach umgeschüttelt wurde. Das Salz, von dem anfänglich kaum 1/3 gelöst war, ging dabei in Lösung, und nach einer Stunde war von dem Schwefel nur einige Körnchen ungelöst. Probe mit alkoholischer MnCl_2 -Lösung (vgl. Ref. 1, S. 365) gab keine Braunfärbung, weshalb die Sulfurierung abgeschlossen war. Nach Filtrieren wurden 4,15 ml Wasser zugesetzt, was keine momentane Auskristallisation bewirkte, wohl aber nach einigen Stunden. Kühlung in Kälteschrank. Das Kristalliat wurde nach zwei Tagen abfiltriert, zweimal mit wenig 95 % Äthanol und zweimal mit Äther gewaschen sowie luftgetrocknet. Gewicht 3,22 g. Farbe rein weiss. Mit Rücksicht auf die Löslichkeit des Salzes $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 95 % Äthanol, 2,7 g pro 100 ml, beträgt die Ausbeute 90 %.

Darstellung von $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{COOCH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ durch Sulfurierung mit Katalyse von $\text{NC} \cdot \text{CH}_2\text{COOCH}_3$ und CS_2 . 25,52 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{COOCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden in 100 ml abs. CH_3OH suspendiert, wobei vollständige Auflösung nicht eintrat. 1,0 ml $\text{NC} \cdot \text{CH}_2\text{COOCH}_3$ sowie 0,6 ml CS_2 und 3,52 g S wurden zugesetzt. Salz und Schwefel lösten sich beim Umschütteln und nach einer Stunde war die Auflösung vollständig. Farbe der Lösung stark rot. Nach 3-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur unter Lichtausschluss war die Sulfurierung beendet; die Lösung gab mit alkoholischem MnCl_2 keine Färbung. Nach Abfiltrieren einer kleinen Menge von gelben Kristallen (0,6 g) wurde die Lösung mit 9,5 ml Wasser versetzt und dann durch Vakuumdestillation bis reichlicher Kristallisation konzentriert. Nach eintägigem Kühlen in Kälteschrank wurde die Mutterlauge abgesogen, die Kristalle zweimal mit kleinen Mengen 95 % Äthanol und zweimal mit Äther gewaschen und dann luftgetrocknet. Gewicht 19,9 g = 67 %. Farbe lichtgelb. Zwecks Reinigung wurden 8 g in 200 ml 99,5 % Äthanol gelöst und so viel Wasser zugegeben, dass es 95 % Äthanol entsprach. Beim Kühlen trat dann bald Kristallisation ein. Waschen und Trocknen wie oben. Ausbeute 6,7 g = 84 %. Farbe fast rein weiss. (Gef. Na 15,5; S 31,24; N 4,72; C 20,28; H 2,77. Ber. für $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{COOCH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (296,28): Na 15,52; S 32,46; N 4,72; C 20,27; H 2,97).

Dimethylester 2,96 g $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{COOCH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ wurden in 25 ml abs. CH_3OH gelöst und 1,30 ml CH_3J zugetropft. Sofortige Auskristallisation unter starker Wärmeentwicklung, weshalb etwas gekühlt wurde. Am folgenden Tag Abfiltrieren des Niederschlags. Ausbeute von zwei solchen Synthesen nach Waschen mit kleinen Mengen CH_3OH und Trocknen 4,12 g = 87,6 %. Schmp. 132°. Gef. C 36,01; H 3,89; N 5,98. Ber. für $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{COOCH}_3$ (235,33): C 35,73; H 3,85; N 5,95).

Säure $\text{H}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{COOCH}_3$. 5,92 g $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{COOCH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ wurden in 50 ml H_2O gelöst. Bei Zusatz von 20 ml 2 N HCl entstand ein rein weisser Niederschlag, der recht voluminös war, weshalb mit 25 ml Wasser verdünnt wurde. Nach kurzem Stehen unter Kühlung mit Eis wurde der Niederschlag abfiltriert, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und in Vakuum über konz. H_2SO_4 getrocknet. Gewicht 3,48 g = 84 %. Farbe weiss mit einem Stich ins rötliche. Ohne nennenswerten Rückstand löslich in verschiedenen organischen Solvenzien. (Gef. C 29,13; H 2,50; N 6,74. Ber. für $\text{H}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{COOCH}_3$ (207,28): C 28,97; H 2,43; N 6,75).

Isomerisierung von $\text{H}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{COOCH}_3$ in das entsprechende Dithiolan. 5,35 g frisch bereitete Säure wurden in 225 ml Äthanol suspendiert, wobei praktisch vollständige Auflösung geschah. Nach Filtrieren durch ein grosses G4-Filter blieb die ziemlich stark braune Lösung unter Lichtausschluss bei Zimmertemperatur stehen. Nach einem Tage reichliche Ausfällung einer gelben Substanz in teilweise glänzenden Kristallen, die Lösung gab doch noch einen grünen Niederschlag mit FeCl_3 . Nach 3 Tagen war diese Reaktion sehr schwach. Nach 5 Tagen Abfiltrieren, Waschen mit kleinen Mengen Äthanol und Trocknen in Vakuum. Gewicht 4,37 g = 81,6 %. Die Identifizierung der ausgefällten

Substanz als Dithiolanderivat geschah durch Zersetzen mit NaOH in Wasser, wobei momentane Schwefelausscheidung eintrat, Isolierung des gebildeten Salzes aus der Wasserlösung und Methylieren desselben in CH_3OH , wobei ein Ester von Schmp. $83-84^\circ$, identisch mit $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{COOCH}_3$, erhalten wurde.

Darstellung von 3-Imido-4-karbmethoxy-5-thion-dithiolan-1,2. 9,2 g Na wurden in 160 ml abs. CH_3OH gelöst und 39,6 ml $\text{NC}\cdot\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ zugesetzt. Eintropfen von 24,4 ml CS_2 , der unter starker Gelbfärbung gelöst wurde. Zusatz von 12,8 g S, das sich beim Umschütteln unter Orangefärbung allmählich löste. Nach wenigen Minuten Auskristallisation einer gelben Substanz; nach 3 Std. war der Inhalt des Reaktionskolben zu einem Kristallbrei erstarrt. Deutliche Reaktionswärme. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Kristallisat abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 40,6 g; theor. 41,4. Farbe zitronengelb. (Gef. S 45,36; C 29,42; H 2,51; N 6,71; Ber. für $\text{H}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{COOCH}_3$ (207,28): S 46,40; C 28,77; H 2,43; N 6,76). Die Charakteristik der gelben Verbindung als Dithiolan geschah durch Zersetzung mit NaOH in Wasser, wie oben angegeben. Aus der Mutterlauge des Dithiolans konnten durch Einengen mittels Vakuumdestillation, wie oben beschrieben, 37 g des Salzes $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{COOCH}_3\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ isoliert werden. Die Synthese des Dithiolans ist auch durch Sulfurierung einer äquimolaren Mischung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{COOCH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NC}\cdot\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ und CS_2 in Methanol mit sehr wenig abweichendem Reaktionsbild durchgeführt worden.

Darstellung von $\text{BaS}_2(\text{SNC}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ und von 3-Imido-4-karbäthoxy-5-thiondithiolan-1,2. 32,32 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurden in 150 ml 99,5 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ suspendiert und mit 10,6 ml $\text{NC}\cdot\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ nebst 6,1 ml CS_2 gemischt. Partielle Auflösung des Salzes. Zusatz von 6,4 g S und Umschütteln (sofortige Orangefärbung). Nach stundenlangem Rühren war noch eine kleine Quantität von Schwefel ungelöst. Das Reaktionsgemisch blieb nun unter gelegentlichem Rühren im Dunkeln stehen. Am folgenden Tag war eine recht grosse Kristallmenge ausgeschieden, deren Quantität sich bei weiterem Stehen vermehrte. Nach 3 Tagen gab die Mutterlauge mit MnCl_2 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ keine Braunfärbung, und nach weiteren 4 Tagen wurden die Kristalle abfiltriert, mit etwas 99,5 % Äthanol gewaschen und in Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Gewicht 10,9 g; theor. 22,13. (Gef. S 43,20; C 32,42; H 3,04. Ber. für $\text{H}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5$ (221,3): S 43,46; C 32,56; H 3,18). Farbe zitronengelb. Charakteristik der Verbindung als Dithiolanderivat ganz analog mit derjenigen der Methylverbindung.

Das Filtrat von dem Dithiolanniederschlag wurde zunächst durch Vakuumdestillation auf ein Volumen von 50 ml eingeengt und dann mit einer Lösung von 31 g $\text{Ba}(\text{SCN})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml 95 % Äthanol gemischt. Kristallisation bald einsetzend; nach Zusatz von 2,4 ml H_2O erstarrte der Inhalt des Gefässes. Nach einigen Stunden Kühlen Abfiltrieren, Waschen mit 95 % Äthanol und Äther sowie Trocknen. Ausbeute 22,2 g. Farbe lichtgelb. Zwecks Reinigen wurden 10 g in 20 ml H_2O gelöst, die Lösung filtriert und dann mit 300 ml 95 % Äthanol versetzt; sofort Kristallisation. Ausbeute nach Waschen mit Äther und Trocknen 6,6 g = 82 %. Farbe gelbweiss. Reaktion gegenüber Phenolphthalein schwach alkalisch. (Gef. Ba 34,06; C 17,86; H 2,74; N 3,87. Ber. für $\text{BaS}_2(\text{SNC}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (401,69): Ba 34,20; C 17,94; H 2,51; N 3,49).

Sulfurierung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5$ mit Katalyse von $\text{H}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$. 2,3 g Na wurden in 35 ml 99,5 % Äthanol gelöst und die Lösung zu 10,6 ml $\text{NC}\cdot\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ gegeben. Zu der gekühlten Lösung wurden 6,1 ml CS_2 getropft und eine neue Quantität von 2,3 g Na in 35 ml Äthanol zugesetzt. Beim Umschütteln mit 3,2 g S war dieses nach 3/4 Stunden gelöst. Es wurden nun 2,21 g = 0,01 Mol. frisch bereitetes $\text{H}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ zugegeben und das Rühren fortgesetzt. Das Reaktionsgemisch blieb über Nacht im Dunkeln stehen und gab dann mit MnCl_2 eine lichtbraune Färbung. Nach weiteren 2 Tagen, wurde die Lösung von etwas ausgefällter gelber Substanz abfiltriert und gab nun mit MnCl_2 nur eine schwach braune Färbung. Sie wurde mit einer Lösung von 30,9 g $\text{Ba}(\text{SCN})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml 95 % Äthanol versetzt. Beim Reiben der Gefässwand mit einem Glasstab trat bald Kristallisation ein. Nach Kühlen über Nacht im Kälteschrank Abfiltrieren, Waschen mit 95 % Äthanol und Äther sowie kurzes Lufttrocknen. Gewicht 18,3 g = 45 %. Farbe des Salzes gelblich.

Dimethylester $(\text{CH}_3\text{S})_2(\text{SNC}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$. 6,0 g $\text{BaS}_2(\text{SNC}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ wurden in 75 ml CH_3OH gelöst und 2,0 ml CH_3J zugesetzt. Schwaches Erwärmen der Lösung aber keine momentane Kristallisation. Beim Kühlen über Nacht setzte eine reichliche solche ein. Abfiltrieren und Waschen mit kleinen Mengen CH_3OH und Trocknen. Gewicht

2,5 g. Schmp. 78–78°,5. Farbe weiss mit einem Stich ins gelbliche. Prismen. (Gef. S 37,78; C 38,09; H 4,47; N 5,46. Ber. für $(\text{CH}_3\text{S})_2(\text{SNC}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ (249,35): S 38,57; C 38,53; H 4,44; N 5,62). Mol. Gew. in Benzol 265.

Säure $\text{H}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$. 4,0 g $\text{BaS}_2(\text{SNC}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ wurden in 20 ml H_2O gelöst, und nach Köhlen 10 ml 2 N Salzsäure zugesetzt. Ein aus kleinen Flüssigkeitstropfen bestehender Niederschlag entstand, der bei Röhren schnell kristallisierte. Nach kurzem Stehen in Eisbad wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und in Vakuum über konz. H_2SO_4 getrocknet. Gewicht 2,0 g; theor. 2,21. Nicht ohne Zersetzung schmelzbar. Eine methanolische Lösung gibt mit FeCl_3 in Wasser einen dunkelgrünen Niederschlag. (Gef. S 43,28; C 32,42; H 3,04. Ber. für $\text{H}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ (221,3): S 43,46; C 32,56; H 3,18).

Isomerisierung der Säure $\text{H}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ in das entsprechende Dithiolanderivat. 3,8 g $\text{H}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ wurden mit sehr kleinem Rückstand in 110 ml 99,5 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gelöst. Die Lösung trübte sich sofort nach der Filtrierung, und nach eintägigem Stehen unter Lichtausschluss war eine reichliche Kristallisation (Prismen) eingetreten. Nach zwei Tagen gab die Probe auf die Ausgangssubstanz mit FeCl_3 negatives Resultat, weshalb die Umlagerung offenbar abgeschlossen war. Abfiltrieren und Abpressen auf dem Filter sowie Lufttrocknen lieferte 2,71 g; theor. nach Abzug für Löslichkeit 2,79 g. Die Substanz stimmte in allen Hinsichten mit dem durch Sulfurieren, wie oben beschrieben, dargestellten Dithiolan überein.

Die Analysen sind teils von hiesigem analytischem Centrallaboratorium, teils von dem mikroanalytischen Laboratorium A. Bernhardt, Mülheim ausgeführt worden.

Für die Beschaffung von Ausgangsmaterial bin ich Herrn Prof. A. Fredga zu Dank verpflichtet, ferner Herrn F. Löwgren für Darstellung und Reinigung von Cyanessigestern. Wertvolle Hilfe ist auch von Herrn S. Holmqvist sowie von Praktikanten im hiesigen organisch-chemischen Kurslaboratorium geliefert worden.

LITERATUR

1. Söderbäck, E. *Acta Chem. Scand.* **17** (1963) 362.

Eingegangen am 9. Dezember 1964.