

Kondensation von Schwefelkohlenstoff mit Cyanacetamid

ERIK SÖDERBÄCK

Chemisches Institut der Universität Uppsala, Schweden

In zwei früheren Mitteilungen wurden Kondensationen von Schwefelkohlenstoff mit Malonitril sowie dem Methyl- und dem Äthylester der Cyanessigsäure und die Sulfurierung der dabei gebildeten Cyanäthylendithiolate zu Isothiazolmercaptiden beschrieben. Diese Versuche sind nun durch die Verwendung von Cyanacetamid erweitert worden. Mit derselben Technik wurde dabei ein Salz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und aus diesem das Hydrat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Die Salze gaben mit Fe^{2+} , Mn^{2+} und Cu^{2+} -Salzen charakteristische Färbungen bzw. Niederschläge. Sie greifen metallisches Kupfer an, und die Lösungen der sauren Salze liefern im Gegensatz zu den früher studierten ein schwerlösliches NaCu^+ -Doppelsalz. Das Carbamidodithiolat lässt sich wie die übrigen Dithiolate mit Methyljodid in Methanol leicht methylieren und liefert dabei einen bei $102-103^\circ$ schmelzenden Dimethylester. In methanolischer Lösung lässt sich das Dithiolat leicht sulfurieren, wobei ein Dimercaptid des 4-Carbamidoisothiazols gebildet wird. Die Isolierung desselben erfolgt in anderer Weise als bei den Analogenen. Durch Ansäuern von wässrigen Lösungen des Dimercaptids konnte das Mercaptan als in Wasser schwerlösliches Kristallpulver isoliert werden. Diese Säure isomerisiert sich in Äthanol ziemlich rasch zu dem entsprechenden Dithiolan, ist aber in Äther relativ stabil. Das Dithiolan lässt sich in guter Ausbeute aus einem Gemisch von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2$, $\text{NC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$, CS_2 und S in Methanol darstellen. Durch Methylierung des Na-Mercaptids mit CH_3J wurde der entsprechende Dimethylester von Schmp. $206-207^\circ$ bereitet.

In einer früheren Mitteilung¹ wurde Schwefelkohlenstoff mit einigen Verbindungen mit reaktiven Methylengruppen in alkalischer Lösung kondensiert. Es wurden u.a. Malonitril sowie das Methyl- und das Äthylester der Cyanessigsäure verwendet, und die Produkte konnten als Cyanäthylendithiolate angesprochen werden. Die Versuche sind nun auf das leicht zugängliche Cyanacetamid, $\text{NC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$, übertragen worden.* Sie wurden wie in den vorangehenden Arbeiten, in 99,5-proz. Äthanol und im wesentlichen unter den früher beschriebenen Bedingungen ausgeführt. Während mit den früher

* Die Kondensation von Cyanacetamid mit CS_2 in Methanol in Gegenwart von KOH ist früher von Gompper und Töpfel³ ausgeführt worden. Es wurde aber nicht das hier beschriebene Kondensationsprodukt, sondern lediglich ein Mommethylester isoliert.

verwendeten Cyanverbindungen Lösungen entstanden, aus denen das gebildete Salz mit Wasser ausgefällt wurde, kristallisiert hier das Salz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2$ mit 3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sofort aus und ist nach Waschen und kurzem Trocknen im Vacuum analysenrein. Das Salz kristallisiert in kleinen Tafeln; es ist stark hygroskopisch. Die Löslichkeit in 99,5 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bei 20° beträgt 1,12 g/100 ml; in Methanol und Wasser leichtlöslich. Wenn die konzentrierte wässrige Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, kristallisiert das Trihydrat in grossen pleochroitischen Platten mit 6-seitiger Begrenzung aus. Die Salze geben mit Fe^{2+} -Salzen schwarze Färbung. Aus den Lösungen setzen sich aber bald dunkle Niederschläge ab. Ähnlich reagieren Mn^{2+} -Salze in Gegenwart von Alkoholen. Die früher untersuchten Dithiolate geben mit Cu^{2+} -Salzen braune Niederschläge und bei grosser Verdünnung braungelbe oder gelbe Färbungen.* Das Cyan-carbamido-dithiolat verhält sich ebenso und kann als ein sehr empfindliches Cu^{2+} -Reagenz verwendet werden. Durch Umsatz mit Kaliumrhodanid in Methanol kann das Salz $\text{K}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2$ leicht als blassgelbes Kristallpulver erhalten werden. Es kristallisiert anhydri- sch aus Methanol und ist wesentlich schwerlöslicher als das Na-Salz. Seine Löslichkeit beträgt in 99,93-proz. CH_3OH 0,96 g und in 99,5-proz. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,02 g/100 ml bei 20°. Es reagiert in Wasser neutral gegen Phenolphthalein.

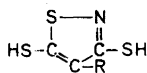
Wie die früher beschriebenen Cyanäthylendithiolate greift auch die Carbamidoverbindung metallisches Kupfer an. Wenn eine Methanollösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mit Kupferbronze behandelt wird, geht ein wenig Metall unter Braunfärbung in Lösung. Das saure Salz $\text{NaHS}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2$ verursacht einen stärkeren Angriff, und aus der zunächst gebildeten braunen Lösung scheidet sich allmählich ein schwerlösliches, gelbes Natriumcuprosalz als CH_3OH -Addukt ab. Es hat die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{Cu}_4[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2]_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Über den Mechanismus dieser Reaktion lässt sich gegenwärtig nichts bestimmtes aussagen.

Das Carbamido-dithiolat lässt sich wie die übrigen Dithiolate leicht methylieren. Der Dimethylester $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2$ schmilzt bei 103° und ist in Äther ziemlich schwerlöslich. Sein Molekulargewicht ist normal.

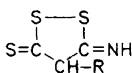
Sulfurierung. In zwei früheren Mitteilungen (Ref. 1, 2) wurde Sulfurierung von drei Cyanäthylendithiolaten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{R}$, wo R Cyan, Carbomethoxy und Carbäthoxy bedeutet, beschrieben. Die reinen Salze nehmen in Methanol oder Äthanol Schwefel sehr langsam auf. Eine wesentlich glattere Reaktion konnte aber eingeleitet werden durch Zusatz einer Mischung von CS_2 , S und $\text{CH}_2(\text{CN})\text{R}$. Die Sulfurierungsprodukte, die als in 4-Stellung R-substituierte Salze von Dimercapto-isothiazolen angesprochen wurden, konnten aus den alkoholischen Lösungen mit Wasser in Form ihrer Hydrate ausgefällt werden. Als Nebenprodukte entstanden bei diesen katalysierten Reaktionen die den Mercaptosäuren entsprechenden Dithiolane. Wenn als Dithiolat die CONH_2 -Verbindung benutzt wird, ist die Sulfurierung ein viel glatterer Prozess, und eine Katalyse ist nicht nötig. Als Ausgangsmaterial wurde die Verbindung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ benutzt, und die Reaktion aus Löslichkeits-

** Das Warmwasser des hiesigen Instituts passiert durch Kupferröhren, was genügend ist um mit Cyanäthylendithiolaten eine braungelbe Färbung zu geben. Durch kolorimetrischen Vergleich konnte der Cu^{2+} -Gehalt des Warmwassers gelegentlich zu etwas mehr als 10^{-5} M geschätzt werden. Es wurde dabei die Dicyanverbindung verwendet.

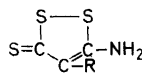
gründen in Methanol ausgeführt. Das Reaktionsprodukt konnte nicht mit Wasser ausgefällt werden und wurde deshalb durch Vertreiben des Lösungsmittels im Vacuum isoliert. Nach Beseitigung des überschüssigen Schwefels mit CS_2 erhält man ein Addukt von $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CONH}_2$ und CH_3OH . Dieses ist in 99,5-proz. Äthanol leichtlöslich; die Lösung ist aber nicht stabil, sondern setzt allmählich das methanolfreie Salz als feinverteilten weissen Niederschlag ab. Dieses Salz ist in 99,5-proz. Äthanol ziemlich schwerlöslich (100 ml lösen bei 20° 0,35 g), in Methanol und Wasser leichtlöslich. Die stark konzentrierten wässrigen Lösungen geben bei Abkühlung auf 0° ein Heptahydrat als ziemlich grosse Prismen oder Platten. Sie verwittern an der Luft und gehen dabei in ein Tetrahydrat über. Sowohl die wässrigen wie die methanolischen Lösungen des Salzes reagieren gegen Phenolphthalein schwach alkalisch und geben mit FeCl_3 grüne Niederschläge. Bei der Sulfurierungsreaktion wird, wahrscheinlich durch lose Adduktbildung, mehr Schwefel als berechnet aufgelöst, was die Ursache der roten Farbe der Lösungen sein dürfte. Ferner wird häufig eine kleinere Menge eines gelben Niederschlags gebildet; es besteht aus dem später zu besprechenden Dithiolan, das gelegentlich etwas Schwefel enthält. Dieser Niederschlag kann aber bei langem Aufbewahren in der Mutterlauge wieder in Lösung gehen. Methyliert man die Verbindung $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CONH}_2$ in Methanol mit CH_3J , so entsteht in glatter Reaktion unter starker Wärmeentwicklung der Dimethylester $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CONH}_2$; verfilzte Nadeln vom Schmp. $206-207^\circ$ (unkorr.). Aus der wässrigen Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CONH}_2$ kann durch Ansäuern die entsprechende Säure wasserfrei ausgefällt werden.* Sie ist weiss und feinkristallin, in Alkohol und Äther löslich. In Alkohol ist die Säure nicht beständig, sondern isomerisiert sich zu dem entsprechenden Dithiolan. Eine ähnliche Umlagerung wurde früher bei den entsprechenden Carbomethoxy- und Carbäthoxyverbindungen beobachtet.** Das Dithiolan bildet blassgelbe, kleine Kristalle (Als Alkohol wurde 99,5-proz. Äthanol benutzt). Diese Ähnlichkeit mit den früher studierten 4-substituierten Isothiazolen beweist die Struktur der Carbamidoverbindung (Formel I). Was die Struktur des durch Umlagerung der Säure gebildeten Dithiolans betrifft, so habe ich die drei früher dargestellten als 3-Imido-4-R-5-thion-dithiolan formuliert (Formel II). Gevald⁴ hat hervorgehoben, dass die IR- und UV-Spektren sich besser mit der isomeren Amidform erklären lassen (Formel III). Ich bin, hauptsächlich aus rein chemischen Gründen, geneigt diese Formel zu acceptieren. Bei dem von mir skizzierten Reaktionsverlauf für die Umlagerung der Säure (vgl. Ref. 1, S. 371) sollte jedoch als Primärprodukt die Imidform (II) auftreten; ihre Umlagerung zur Amidform wäre plausibel.



I



II

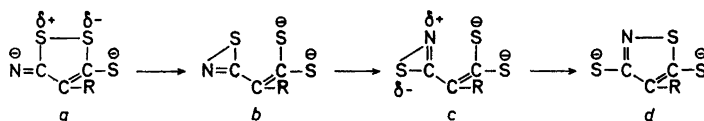


III

* Bei der Cyanverbindung wird wegen Leichtlöslichkeit der Säure in Wasser beim Ansäuern kein Niederschlag erhalten.

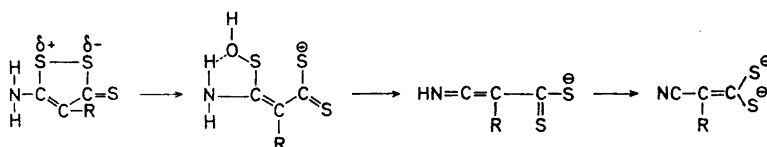
** Wie ich gefunden habe unterliegt Persulfocyanssäure $(\text{HS})_2\text{SC}_2\text{N}_2$ in Äthanol einer schnellen analogen Umwandlung in Xanthanwasserstoff.

Für die Sulfurierung des Cyan-carbamido-äthylen-dithiolats zum Isothiazolmercaptid lässt sich folgender Mechanismus annehmen. Es lagert sich an den zur Cyangruppe *cis*-ständigen Schwefel ein S-Atom an, wobei die Ladung von diesem übernommen wird. Durch nukleophilen Angriff auf den Cyankohlenstoff entsteht ein Fünfring, und die negative Ladung wird vom Stickstoff übernommen (*a*). Die S—S-Bindung ist polarisiert, und der Schwefel links in *a* positiv geladen. Unter dem Einfluss der negativen Stickstoffladung wird die Polarisation so weit getrieben, dass ein Ringschluss zwischen S und N erfolgt, unter gleichzeitiger Auflösung der S—S-Bindung (*b*). Durch ein Umlappen des Dreirings entsteht die Form (*c*). Durch den induktiven Einfluss von zwei S-Atomen, von denen das eine eine volle negative Ladung trägt, wird der Stickstoff positiv aufgeladen und die S—N-Bindung des Dreirings polarisiert. Bei der Konkurrenz um den Stickstoff überwiegt der exocyclische Schwefel; der Fünfring wird unter Ladungsausgleich wieder geschlossen und der gespannte Dreiring aufgelöst, wobei sein Schwefel eine volle negative Ladung erhält. Das Anion des Dimercaptioisothiazols ist geschaffen (*d*).



Das bei der Sulfurierung als Nebenprodukt gebildete Dithiolan kann durch Protonieren der Verbindung *a* an N und S entstehen, wobei als Donator durch Alkoholyse gebildetes saures Salz dient. Dadurch wird aber die Alkalität der Lösung gesteigert und die Alkoholyse zurückgedrängt, so dass der Prozess bald zum Stillstand kommt.

Die Dithiolane (R=Cyan, Carbomethoxy und Carbäthoxy) werden von Alkalihydroxiden rasch zersetzt, wobei ausser Schwefel die entsprechenden Cyanäthylendithiolate entstehen. Der Mechanismus ist wie folgt aufzufassen (vgl. Ref. 1, S. 371). Die S—S-Bindung ist, infolge der verschiedenen Substituenten an C—3 und C—5, polarisiert und zwar so, dass das der Amidogruppe benachbarte Schwefelatom positiv ist. An dieses lagert sich das Hydroxyllion an, wodurch eine Sulfensäure entsteht. Die Wasserstoffatome der NH₂-Gruppe sind durch die Doppelbindung zwischen C—4 und C—5 aktiviert, und es entsteht eine Chelatbindung zwischen einem von diesen und dem Sulfensauerstoff. Dadurch ist ein Wassermolekül gebildet, das nebst dem Sulfenschwefel abgestossen wird. Was zurückbleibt, ist ein monovalentes Anion mit einer iminisierten Cyangruppe. Da die Nitrile überhaupt keine grössere Tendenz zur Iminisierung besitzen, erfolgt eine momentane Umlagerung zum normalen



Nitril, und es wird das saure Salz $\text{NaHS}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{R}$ gebildet, welches durch ein zweites OH^- in neutrales Salz verwandelt wird.

Das 4-Carbamidodithiolan weicht von den drei übrigen Dithiolanen in der Weise ab, dass mit Alkalihydroxiden nur wenig Schwefel ausgefällt wird; wenn ein zehnpromzentiger Überschuss an Alkali verwendet wird, erfolgt vollständige Auflösung. Aus solchen Lösungen reine Salze zu isolieren hat Schwierigkeiten geboten. Wenn aber der Eindampfungsrückstand in Methanol gelöst und mit CH_3J behandelt wird, lassen sich die beiden Ester $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CONH}_2$ isolieren. Es muss also zunächst eine Abspaltung und dann eine Wiederaufnahme von Schwefel stattgefunden haben, letzteres infolge der leichten Sulfurierbarkeit des Salzes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2$. Ähnlich verhält sich das Dithiolan bei der Zersetzung mit CH_3ONa in Methanol. Es wurde bei diesen Versuchen reines, durch Umlagerung der Säure dargestelltes Dithiolan verwendet. Es wurde oben erwähnt, dass bei Sulfurierung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2$ in Methanol mit Schwefel häufig eine kleine Menge Dithiolan gebildet wird. Grössere Mengen davon entstehen, wenn von Lösungen der sauren Salze ausgegangen wird, z. B. von $\text{NaHS}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2$. Ähnliches wurde bei den drei früher untersuchten sauren Salzen beobachtet. Derselbe Effekt wird erreicht, wenn man das neutrale Dithiolat in Methanol mit einem Gemisch von Cyanacetamid, Schwefelkohlenstoff und Schwefel versetzt. Auch das sulfurierte Salz $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CONH}_2$ kann die Bildung des Thiolans aus den genannten Komponenten bewirken; das Salz wird dabei in noch nicht aufgeklärter Weise angegriffen. Das durch Addition der genannten Komponenten dargestellte Dithiolan ist meistens nicht von höchster Reinheit.

EXPERIMENTELLES

Das in den folgenden Versuchen benutzte Methanol hatte einen Wassergehalt, der 0,07 Prozent nicht überstieg.

Darstellung von Cyanacetamid. 50 g reiner Cyanessigsäureäthylester werden mit 70 ml konz. NH_3 gemischt, und die Mischung wird gekühlt. Nach 2 Tagen wird das auskristallisierte Amid abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Ausbeute etwa 28 g. Zur Reinigung wird einmal aus 95-proz. Äthanol umkristallisiert und das Produkt im Vacuum getrocknet.

Darstellung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 4,6 g Na werden in 100 ml 99,5-proz. Äthanol gelöst, und die Lösung wird tropfenweise und unter regem Umschütteln zu einer Suspension von 16,8 g Cyanacetamid in 50 ml desselben Lösungsmittels zugesetzt; das Amid löst sich nicht auf. Man fügt nun 12,2 ml CS_2 tropfenweise zu und rührt, bis der Niederschlag aufgelöst ist. Zur hellgelben Lösung gibt man in kleinen Portionen und unter Rühren eine Lösung von 4,6 g Na in 100 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Schon während des Zusatzes setzt Kristallisation ein, und binnen kurzem ist der Kolbeninhalt zu einem Kristallbrei erstarrt. Nach zweitägigem Kühlen im Kühlschränk wird abfiltriert, mit 99,5-proz. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, dann zweimal mit Äther gewaschen, und schliesslich kurz, etwa eine Stunde, in Vacuum über konz. H_2SO_4 getrocknet. Ausbeute 48–50 g. Glänzende blassgelbe Tafeln. (Gef. Na 13,22. Ber. f. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (342): Na 13,44). In der wässrigen Lösung des Salzes wurde $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gaschromatographisch nachgewiesen. Für die Zugabe der Äthylatlösung hat sich die oben gegebene Ausführungsform bewährt; bei anderem Vorgehen erhält man leicht sehr unreine Präparate.

Darstellung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 20 g Trialkoholat werden in etwa 20 ml Wasser gelöst, und die Lösung wird der freiwilligen Kristallisation überlassen. Grosse pleochroitische Tafeln. (Gef. Na 17,03; C 18,68; H 3,06; N 10,82. Ber. f. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (258,2): Na 17,81; C 18,60; H 3,12; N 10,85).

Darstellung von $K_2S_2C_2(CN)CONH_2$. Zu einer Lösung von 8,5 g Trialkoholat in 20 ml CH_3OH wurde eine Lösung von 5,05 g reinem $KSCN$ in 20 ml CH_3OH gegeben. Nach Reiben mit einem Glasstab erfolgte Kristallisation. Nach Aufbewahren über Nacht im Kälteschrank wurde der Niederschlag abfiltriert, dreimal durch Umrühren mit C_2H_5OH und zweimal mit Äther gewaschen und im Vacuum getrocknet. Ausbeute 4,95 g = 85 %. Blassgelbes Kristallpulver. Reaktion gegen Phenolphthalein neutral. (Gef. K 32,26; C 20,44; H 1,04. Ber. f. $K_2S_2C_2(CN)CONH_2$ (236,4): K 33,07; C 20,32; H 0,95).

Dimethylester $(CH_3)_2S_2C_2(CN)CONH_2$. 2,96 g $Na_2S_2C_2(CN)CONH_2 \cdot 3C_2H_5OH$ werden in 15 ml CH_3OH gelöst und 1,5 ml CH_3J zugesetzt. Reaktion unter Wärmeentwicklung und Entfärbung der Lösung. Nach eintägigem Stehen wurde die Lösung im Vacuum zur Trockene gebracht und der Rückstand mit Wasser angerührt. Nach einigen Stunden wurde der weisse Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Gewicht 1,32 g = 80,8 %. Schmp. 103–103,5°. Kann durch Kristallisation aus Methanol oder Umlösen aus Äther gereinigt werden. (Gef. C 38,26; H 4,48; N 14,85; S 34,10. Ber. f. $(CH_3)_2S_2C_2(CN)CONH_2$ (188,2): C 38,27; H 4,28; N 14,88; S 34,06; Mol. Gew. in Benzol gef. 169). Der Ester ist auch aus dem Trihydrat sowie aus dem K-Salz mit ungefähr denselben Ausbeuten erhalten worden.

Darstellung von $Na_2Cu_4[S_2C_2(CN)CONH_2]_3 \cdot CH_3OH$. Eine Lösung von 1,15 g Na in 25 ml CH_3OH wird tropfenweise zu einer Suspension von 4,2 g $NC \cdot CH_2 \cdot CONH_2$ in 12 ml CH_3OH gegeben, worauf 3,05 ml CS_2 zugesetzt werden. Zu der unter Rühren entstandenen Lösung gibt man unter weiterem Rühren 1,6 g Kupferbronze, wobei sofort eine intensiv braune Färbung auftritt. Die Farbe verblasst bei fortgesetztem Rühren bald, und nach etwa einer Stunde beginnt die Ausscheidung einer gelben Substanz. Das Reaktionsgemisch bleibt nun unter gelegentlichem Rühren eine längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen, und wenn das Kupfer verbraucht ist, wird der gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet. Gewicht 5,02 g. Das frisch abfiltrierte Präparat ist sattgelb, beim Trocknen geht die Farbe in dunkelgelb über. Die hellbraune Mutterlauge färbt sich an der Luft stark braun. Bei der Reaktion wurde keine grössere Druckänderung im Reaktionsgefäss beobachtet.* (Gef. C 19,46; H 1,59; N 10,58; Na 5,62; Cu 31,2. Ber. f. $Na_2Cu_4[S_2C_2(CN)CONH_2]_3 \cdot CH_3OH$ (806,86): C 19,35; H 1,25; N 10,42; Na 5,70; Cu 31,5). Das gebundene Methanol wurde nach Zersetzen des Salzes mit Wasser gaschromatographisch nachgewiesen.

Darstellung von $Na_2S_2(SNC_3)CONH_2$ (Formel I). Zu einer Lösung von 51,1 g $Na_2S_2C_2(CN)CONH_2 \cdot 3C_2H_5OH$ in 100 ml CH_3OH wurden 7,21 g S gegeben. Überschuss an Schwefel 50 %. Beim Rühren wurde die Lösung rasch rotbraun, und der Schwefel wurde ziemlich schnell verbraucht. Nach einiger Zeit kristallisierte eine gelbe Substanz (Dithiolan) aus. Nach etwa einer Woche wurde der Niederschlag abfiltriert und mit etwas CH_3OH gewaschen. Die rote Mutterlauge wurde im Vacuum zur Trockene gebracht. Gewicht 42,13 g. Nach Entfernung des überschüssigen Schwefels mit CS_2 wog der Rückstand 39,73 g. Eine Na-Analyse des Produkts entsprach recht genau der Formel $Na_2S_2(SNC_3)CONH_2 \cdot CH_3OH$. Theor. Ausbeute 40,36 g. Farbe gelblich weiss.

9,92 g des Addukts wurden in Portionen zu 50 ml 99,5-proz. C_2H_5OH gegeben, wobei glatte Auflösung eintrat. Die Lösung trübte sich aber bald, und ein weisser, feinkristalliner Niederschlag schied sich allmählich aus. Nach 5 Tagen wurde durch ein ziemlich dichtes Glasfilter abgesaugt, mit 99,5-proz. Äthanol und dann mit Äther gewaschen und im Vacuum getrocknet. Gewicht 6,83 g (68,8 %). Farbe rein weiss. (Gef. Na 19,14; C 20,25; H 1,12; N 11,45; S 39,73. Ber. f. $Na_2S_2(SNC_3)CONH_2$ (236,24): Na 19,47; C 20,34; H 0,85; N 11,86; S 40,71). Das Salz ist leichtlöslich in Wasser und Methanol.

Hydrat $Na_2S_2(SNC_3)CONH_2 \cdot 7H_2O$. 11,7 g wasserfreies Salz wurden in 15 ml H_2O gelöst, und die Lösung wurde im Vacuum bis zur reichlichen Kristallisation eingeeengt. Die abgeschiedene Kristallmasse wurde von der Mutterlauge abgepresst und getrocknet. Gewicht 11,4 g. Das Produkt wurde in 10 ml Wasser gelöst, und die Lösung bei etwa 0° der Kristallisation überlassen. Nach Absaugen der Mutterlauge wurden die Kristalle zwischen Filtrierpapier abgepresst und kurz, einige Minuten, luftgetrocknet. (Gef. Na 12,57; C 13,20; H_2O 39,86. Ber. f. $Na_2S_2(SNC_3)CONH_2 \cdot 7H_2O$ (362,2): Na 12,70; C 13,25; H_2O 39,79).

* Die früher untersuchten sauren Dithiolate gaben mit Cu ausschliesslich Cu^{2+} -Verbindungen.

Hydrat $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_2)\text{CONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Das Heptahydrat verwittert an der Luft und liefert das Tetrahydrat als weisses Kristallpulver. (Gef. Na 14,77; C 15,01; H_2O 29,58. Ber. f. $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_2)\text{CONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (308,3): Na 14,92; C 15,58; H_2O 29,22).

Dimethylester. 1,18 g wasserfreies Salz in 15 ml $\text{CH}_3\text{OH} + 1,0$ ml CH_3J . Reaktion unter Wärmeentwicklung und baldiger Kristallisation. Nach einigen Stunden Abfiltrieren, Waschen mit etwas CH_3OH und Trocknen im Vacuum. Gewicht 0,99 g = 90 %. Verfilzte Nadeln. Schmp. 206–207° (unkorr.). (Gef. C 32,90; H 3,40; N 12,73; S 43,60. Ber. f. $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2(\text{SNC}_2)\text{CONH}_2$ (220,3): C 32,71; H 3,66; N 12,72; S 43,66). Der Ester ist auch aus dem Tetrahydrat mit exakt derselben Ausbeute dargestellt worden.

Säure $\text{H}_2\text{S}_2(\text{SNC}_2)\text{CONH}_2$ (Formel I). 14,17 g wasserfreies Salz wurden in 90 ml Wasser gelöst; die Lösung wurde mit Eis gekühlt und mit 60 ml 2 N HCl versetzt. Reichliche Ausfällung einer weissen Substanz. Nach einigem Stehen Abfiltrieren, Waschen mit eiskaltem Wasser und Trocknen im Vacuum. Ausbeute 10,75 g = 93 %. Zur Analyse wurde eine kleine Probe aus Äther umgelöst. Die Ätherlösungen der Säure sind ziemlich stabil; in einer Lösung von 4 g in 150 ml konnte nach 3 Wochen keine Ausfällung von Dithiolan beobachtet werden. Die Substanz ist nicht ohne Zersetzung schmelzbar. Die Ätherlösung gibt mit FeCl_3 in Äther eine intensiv schwarzviolette Färbung.* Die Lösung setzt aber bald einen schwarzen Niederschlag ab. Die Färbung ist noch in $1,5 \times 10^{-4}$ M FeCl_3 gut sichtbar. (Gef. C 25,30; H 2,30; N 14,57; S 50,07. Ber. f. $\text{H}_2\text{S}_2(\text{SNC}_2)\text{CONH}_2$ (192,2): C 24,98; H 2,10; N 14,57; S 50,02).

Isomerisierung der Säure $\text{H}_2\text{S}_2(\text{SNC}_2)\text{CONH}_2$ zum Dithiolan. 9,60 g Säure wurden in 165 ml 99,5-proz. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gelöst und bei Zimmertemperatur im Dunklen aufbewahrt. Die erste Kristallfraktion war etwas bräunlich; die späteren Fraktionen waren blassgelb gefärbt. Nach einer Woche wurde die ausgeschiedene Kristallmasse abfiltriert, mit etwas Äthanol gewaschen und im Vacuum getrocknet. Gewicht 9,02 g = 93,3 %. (Gef. C 25,21; H 2,08; N 14,52; S 50,02. Ber., siehe oben).

Darstellung von Dithiolan aus einem Gemische von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2$, $\text{NC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CONH}_2$, CS_2 und S . Zu einer Lösung von 9,77 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{CONH}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in 50 ml CH_3OH wurden 2,52 g Amid, 1,85 ml CS_2 und 2,94 g S gegeben; merkbare Wärmeentwicklung bei Zusatz von S. Bei Rühren des Reaktionsgemisches wurde die Lösung bald rot und ein gelber Niederschlag erschien. Unter gelegentlichem Umschütteln blieb das Gemisch zwei Wochen im Dunkeln stehen; dann wurde das Ungelöste abfiltriert, mit etwas CH_3OH gewaschen und im Vacuum getrocknet. Nach Beseitigen des überschüssigen Schwefels wog das Produkt 4,42 g = 80,6 % der theor. Ausbeute. (Gef. C 25,48; H 2,02; N 14,56; S 50,03. Ber., siehe oben).

Ausser Dithiolanbildung tritt Sulfurierung des zugesetzten Neutralsalzes ein. Das dabei gebildete Produkt rein zu isolieren bietet Schwierigkeiten.

Die Analysen wurden teils im hiesigen Analytischen Centrallaboratorium, teils von mir selbst und teils im analytischen Laboratorium A. Bernhardt, Mühlheim, ausgeführt. Für die Beschaffung von nötigem Material bin ich Herrn Professor A. Fredga zu Dank verpflichtet, ferner Herrn F. Löfgren für Reinigung von Ausgangsmaterial. Für gaschromatographische Arbeit danke ich den Herren Hans-Gustav Jonsson und Rolf Lundqvist und für Hilfe bei der Fertigstellung des Manuskripts Fräulein Sylvia Nilsson.

LITERATUR

1. Söderbäck, E. *Acta Chem. Scand.* **17** (1963) 362.
2. Söderbäck, E. *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 549.
3. Gompper, R. und Töpfel, W. *Chem. Ber.* **96** (1962) 2861.
4. Gewalt, K. *J. prakt. Chem.* **31** (1966) 214.

Eingegangen am 28. Juni 1969.

* In alkoholischer Lösung gibt die Säure ebenso wie die analogen Carbomethoxy- und Carbäthoxysäuren mit FeCl_3 einen grünen Niederschlag.