

einheitlich. Der Schmelzpunkt eines durch wiederholtes frakt. Kristallisieren gereinigten Anteils lag bei 139–140°.

$C_{14}H_{18}O_2N_2$ (244.3) Ber. C 68.83 H 6.60 Gef. C 68.83, 68.91 H 6.71, 6.70

6-Methyl- α -pyridinaldehyd(II): Die Bleitetraacetat-Spaltung von VIII wurde, wie bei der Darstellung von Pyridinaldehyd beschrieben, durchgeführt. Aus 7.65 g Dimethyl-bis-pyridyl-glykol entstanden 4.2 g Aldehyd II; farblose Kristalle vom Schmp. 30° und Sdp.₁₂ 77–78°.

C_7H_7ON (121.1) Ber. C 69.40 H 5.82 Gef. C 69.51, 69.74 H 5.81, 5.89

Das Hydrochlorid zeigte einen Schmp. von 146–147°. Das Aldazin kristallisierte aus Alkohol in blaßgelben Kristallen vom Schmp. 179.5°.

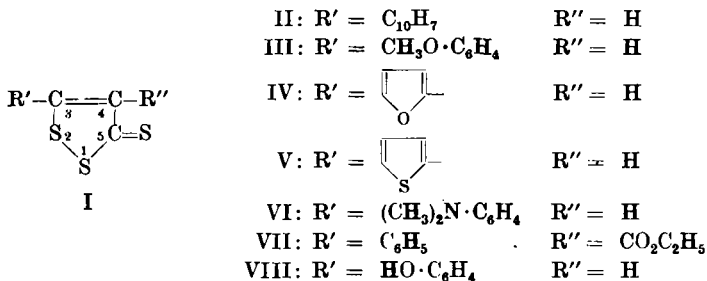
65. Bruno Böttcher und Fritz Bauer: Über Trithione, V. Mitteil.: Notiz über einige neue Trithione*) **)

[Aus dem Privatlaboratorium B. Böttcher, Kronach]

(Eingegangen am 25. Januar 1951)

Es werden einige neue Trithione (5-Thion-1.2-dithiole), die sich durch die organischen Substituenten in 3- bzw. 4-Stellung unterscheiden, beschrieben.

Weniger um die Anzahl der Trithione (I) zu mehrern, als vielmehr in der Absicht, Derivate dieser Körperklasse mit verschiedenen Substituenten in 3- bzw. 4-Stellung herzustellen, von denen wir uns für gewisse Zwecke besonders erwünschte Eigenschaften erhofften, haben wir 3- α -Naphthyl- (II), 3-*o*-Methoxy-phenyl- (III), 3- α -Furyl- (IV), 3- α -Thienyl- (V), 3-[*p*-Dimethylamino-phenyl]- (VI)¹), 3-Phenyl-4-carbäthoxy- (VII) und 3-[*p*-Oxy-phenyl]²)-5-thion-1.2-dithiol (VIII)¹) synthetisiert.



*) B. Böttcher u. A. Lüttringhaus, A. 557, 89 [1947]; A. Lüttringhaus, H. König u. B. Böttcher, A. 560, 201 [1948]; B. Böttcher, B. 81, 376 [1948]; B. Böttcher u. F. Bauer, A. 568, 227 [1950].

Die in dieser Veröffentlichung beschriebenen Trithione wurden in dem Zeitraum zwischen 1947 und 1949 synthetisiert. Aus patentrechtlichen Gründen erfolgt die Veröffentlichung erst jetzt.

**) Wir danken auch an dieser Stelle Frau L. Voittländer für ihre unermüdliche Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

¹) Die Verbindungen VI und VIII wurden unabhängig auf andere Weise von W. Cleve gewonnen (Dissertat. Halle 1950).

²) In der vorliegenden Veröffentlichung ist entgegen den Angaben früherer Arbeiten für den rationalen Namen die im Beilsteinwerk für die entsprechenden Oxoverbindungen eingeführte Bezifferung gewählt.

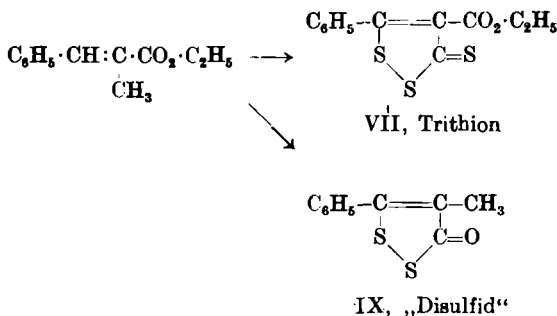
Über Umsetzungsprodukte dieser Trithione, soweit sie technisches bzw. therapeutisches Interesse haben, wird an anderer Stelle berichtet.

Ihre Herstellung erfolgte z. Tl. durch direkte Einwirkung von Schwefel auf die ungesättigte Seitenkette der Ausgangs-Verbindungen (für II, III und VII), zum anderen Teil über die sog. „Disulfide“ nach E. Baumann und E. Fromm (5-Oxo-1.2-dithiole³⁾ und anschließende Behandlung der „Disulfide“ mit Phosphorpentasulfid in Schwefelkohlenstoff⁴⁾ (für IV, V, VI).

Versuche, die Stufe der „Disulfide“ durch gleichzeitige Einwirkung von Schwefel und Phosphorpentasulfid z. B. in Xylol auf die ungesättigten Säureester zu umgehen, um von diesen in einem Arbeitsgang zu den Trithionen zu gelangen, haben wir wegen der erfahrungsgemäß schlechteren Ausbeuten nicht als zweckmäßig erachtet.

Eine interessante Trithion-Bildung, über die von anderer Seite und an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll⁵⁾, sei hier im Einverständnis mit Hrn. Prof. Lüttringhaus andeutungsweise mitgeteilt.

Nach Baumann und Fromm³⁾ reagiert z. B. Zimtsäure-äthylester mit Schwefel bei etwa 250° unter Abspaltung von Alkohol und Bildung eines „Disulfides“. Ist nun ein Wasserstoffatom der ungesättigten Seitenkette durch eine Methylgruppe ersetzt, so ist nach unseren früheren Untersuchungen*) auch die Möglichkeit der Trithion-Bildung unter Beibehaltung der Carboxäthylgruppe gegeben.



Wenn α -Methyl-zimtsäure-äthylester in einem indifferenten Lösungsmittel mit Schwefel auf 250–260° erhitzt wird, kann tatsächlich, wie in orientierenden Vorversuchen festgestellt wurde, ein Trithion mit einer veresterten Carboxygruppe dadurch gefaßt werden, daß man das Reaktionsgemisch mit Methyljodid behandelt, wobei man das Jodmethylat dieses Trithions erhält. Es scheint, daß in diesem Fall die Trithion-Bildung vor der „Disulfid“-Bildung den Vorrang hat.

Für gewisse Synthesen, die von Trithionen ausgehen, war es notwendig, Trithione mit einer freien Oxygruppe im Benzolrest zur Verfügung zu haben.

Dazu fanden wir die elegante Methode von V. Prey⁶⁾ geeignet, die wir bereits früher zur Entmethylierung von methoxylhaltigen Thiophen-Verbin-

³⁾ B. 30, 110 [1897]. Der Name „Disulfide“ wird auch in dieser Arbeit der Einfachheit halber beibehalten. ⁴⁾ B. Böttcher u. F. Bauer, A. 568, 230 [1950].

⁵⁾ A. Lüttringhaus u. Mitarbb., erscheint demnächst in Liebigs Annalen; vergl. a. W. Cleve, Dissertat., Halle 1950. ⁶⁾ B. 74, 1219 [1941].

dungen mit Erfolg benutzt hatten*). Unser Anetholtrithion liefert in guter Ausbeute ein *p*-Oxy-phenyl-trithion, das nur schwer in Wasser, aber leicht in verd. wäſſr. Alkalilösung löslich ist⁷⁾. Mit Dimethylsulfat oder Methyljodid lassen sich aus ihm Sulfoniumverbindungen herstellen.

Beschreibung der Versuche

5-Thion-3-[α -naphthyl]-1.2-dithiol (3- α -Naphthyl-trithion) (II)

Die Lösung von 20 g α -Allyl-naphthalin vom Sdp.₇₆₀ 265–267°, das aus α -Naphthylmagnesiumbromid mit Allylbromid hergestellt worden war, in 50 ccm Benzoesäure-äthylester wird zu einer siedenden Lösung von 13.5 g Schwefel in 75 ccm Ester zugetropft. Es tritt starke Schwefelwasserstoff-Entwicklung während des 1¹/₂-stdg. Siedens des sich tiefdunkelbraun färbenden Reaktionsgemisches auf. Nach dem Erkalten werden geringe Mengen von ausgeschiedenem, unverbrauchtem Schwefel (1.1 g) abfiltriert.

Aus dem Reaktionsgemisch wird nach Verdünnen mit Benzol mit 15-proz. methanol. Quecksilber(II)-chlorid-Lösung ein Quecksilbersalz gefällt (35.5 g) und dieses in Wasser suspendiert mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das zerlegte Reaktionsprodukt wird mit Aceton extrahiert.

Der nach dem Verdampfen des Acetons verbleibende Rückstand wird chromatographisch in Fraktionen zerlegt (Al₂O₃ nach Brockmann, Benzol als Lösungsmittel, 15-proz. Methanol-Benzol als Eluierungsmittel). Eine mittlere rotbraun gefärbte Fraktion enthält das gewünschte Trithion, das durch Hochvak.-Sublimation und nachfolgendes Umkristallisieren aus Äthanol noch weiter gereinigt wird. Rotbraune Kristallnadeln vom Schmp. 104–105°.

C₁₃H₈S₃ (260.3) Ber. C 59.94 H 3.10 S 36.97 Gef. C 59.84 H 3.33 S 36.46

Aus den Mutterlaugen der Quecksilbersalz-Fällung konnten nach üblicher Reinigung keine definierten Substanzen (Thiophene) gewonnen werden.

5-Thion-3-[*o*-methoxy-phenyl]-1.2-dithiol (III)

2-Methoxy-allyl-benzol wurde durch Veräthern von 2-Oxy-allyl-benzol mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung hergestellt; Sdp. 202.5–204.5°.

50 g 2-Methoxy-allyl-benzol werden zu einer siedenden Lösung von 32.5 g Schwefel in 200 ccm Benzoesäure-äthylester zugetropft. Es wird 1¹/₄ Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei die Lösung unter Braunfärbung viel Schwefelwasserstoff entwickelt. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten mit 175 ccm Aceton verdünnt und mit 150 ccm einer 15-proz. Quecksilber(II)-chlorid-Lösung in Methanol gefällt. Ausb. 37.7 g rotbraunes Quecksilbersalz.

Das Quecksilbersalz wird wie üblich mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das zerlegte Reaktionsprodukt wird mit Aceton extrahiert. Nach dem Verdampfen des Acetons erhält man 19.8 g braunrote Kristalle, die aus Äthanol umkristallisiert und im Hochvak. sublimiert werden. Nochmals aus Methanol-Aceton Schmp. 95.5°.

C₁₀H₈OS₃ (240.3) Ber. C 49.94 H 3.35 S 40.04 Gef. C 50.26 H 3.91 S 40.44

5-Thion-3- α -furyl-1.2-dithiol (3- α -Furyl-trithion) (IV)

α -Furyl-acrylsäure-äthylester wurde nach der Methode von Claisen aus Furfurol und Essigester mit Natriumstaub dargestellt. Sdp._g 101–103°, Schmp. 21°.

5-Oxo-3- α -furyl-1.2-dithiol („Disulfid“ nach Baumann und Fromm⁸⁾): 150 g Diphenyl, 15 g Schwefel und 30 g α -Furyl-acrylsäure-äthylester werden innerhalb von etwa 40 Min. auf 230° erhitzt; bei dieser Temperatur beginnt die Reaktion. Es entweicht Schwefelwasserstoff und über einen kurzen absteigenden Kühler destillieren 4 ccm Äthanol ab.

⁷⁾ Anm. b. d. Korrektur: Nach Einreichung dieser Arbeit zur Veröffentlichung wurde uns eine Publikation von J. Schmitt u. A. Lespagnol bekannt (Compt. rend. Acad. Sciences 230, 1774), die das gleiche Trithion auf demselben Wege erhielten.

Nach Reaktionsbeginn läßt man noch $1\frac{1}{2}$ Stdn. kochen, dann destilliert man i. Vak. das Lösungsmittel (Diphenyl) ab. Der Rückstand wird 3mal mit 100 ccm Aceton ausgekocht und der Extrakt filtriert. 8.7 g (bestehend aus Schwefel und schwer verbrennbarem Polymerisat) bleiben ungelöst.

Der Acetonextrakt wird eingeengt, auf Sand gegossen und das restliche Aceton im Exsiccator i. Vak. entfernt. Die klebrige Masse wird mit Petroläther (Sdp. 40–70°) aus der Hülse extrahiert. Man erhält etwa 5 g Roh-Dithiol, das, nochmals aus viel Petroläther umkristallisiert, bei 96–97° schmilzt.

$C_8H_4O_2S_2$ (184.2) Ber. C 45.61 H 2.19 S 34.83 Gef. C 45.63 H 2.13 S 34.82

5-Thion-3- α -furyl-1.2-dithiol(IV): 3g 5-Oxo-3- α -furyl-1.2-dithiol, 150 ccm Schwefelkohlenstoff und 3 g feingepulvertes Phosphorpentasulfid werden etwa 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht und das Reaktionsgemisch heiß filtriert. Das Filtrat wird nochmals mit 3 g Phosphorpentasulfid etwa 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, erneut heiß filtriert und der Schwefelkohlenstoff restlos abgedampft. Der schmierige Rückstand wird mit Wasser verkokt, bis er pulvrig geworden ist, dann abgesaugt und im Exsiccator getrocknet. Ausb.: 2.7 g Roh-Trithion; aus 20 ccm Schwefelkohlenstoff umkristallisiert Schmp. 112°.

$C_8H_4OS_3$ (200.2) Ber. C 41.95 H 2.01 S 48.05 Gef. C 41.92 H 2.29 S 48.12

Beim 4stdg. Kochen von 1.5 g 5-Thion-3- α -furyl-1.2-dithiol in 30 ccm Benzol mit 1.5 ccm Dimethylsulfat entsteht ein grüngelbes, kristallisiertes Sulfoniumsalz von unscharfem Schmelzpunkt.

$C_9H_{10}O_3S_4$ (274.3) Ber. S 39.31 Gef. S 39.20

5-Thion-3- α -thienyl-1.2-dithiol (3- α -Thienyl-trithion) (V)

α -Thienyl-acrylsäure-äthylester wurde nach der Methode von Claisen durch Kondensation von Thiophen- α -aldehyd und Essigester mit Natriumstaub dargestellt. Thienyl-acrylsäure-äthylester ist ein süßlich riechendes, farbloses Öl vom Sdp.₃ 121°.

$C_8H_{10}O_2S$ (182.2) Ber. C 59.29 H 5.53 Gef. C 59.38 H 5.41

5-Oxo-3- α -thienyl-1.2-dithiol: 10 g Thienyl-acrylsäure-äthylester, 5 g Schwefel und 50 g Diphenyl werden innerhalb von etwa 60 Min. auf 240° erhitzt. Bei dieser Temperatur beginnt das Gemisch zu reagieren. Es entweicht Schwefelwasserstoff und über einen kurzen, absteigenden Kühler destillieren 0.5 ccm Äthanol ab. Vom Reaktionsbeginn an kocht man noch etwa 1 Stde. unter Rückfluß und destilliert das Diphenyl i. Vak. ab. Der ölige Rückstand wird nach dem Erkalten bald kristallin. Es wird mit wenig Aceton angerieben und abgesaugt. Aus der eingeengten Mutterlauge erhält man eine zweite Kristallisation. Beide Kristallisationen vereinigt ergeben 4.2 g eines graubraunen Pulvers. Einmal aus 90 ccm Ligroin umkristallisiert, hat das Produkt den Schmp. 92–93°; es ist noch nicht analysenrein. Wegen der geringen vorhandenen Menge wurde auf weitere Reinigung verzichtet und das Roh-Produkt zu Trithion weiterverarbeitet.

5-Thion-3- α -thienyl-1.2-dithiol (V): 2.7 g 5-Oxo-3- α -thienyl-1.2-dithiol, 1.5 g Phosphorpentasulfid und 100 ccm Schwefelkohlenstoff werden etwa 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann heiß filtriert. Das Filtrat wird nochmals 2 Stdn. mit 1.5 g Phosphorpentasulfid gekocht, dann heiß filtriert und der Schwefelkohlenstoff restlos abgedampft. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie beim 5-Thion-3- α -furyl-1.2-dithiol. Ausb. 2.6 g Roh-Produkt; aus wenig Schwefelkohlenstoff Schmp. 128°.

$C_7H_4S_4$ (216.3) Ber. S 59.30 Gef. S 58.85

1 g 5-Thion-3- α -thienyl-1.2-dithiol werden in 20 ccm Benzol gelöst und mit 1.5 ccm Dimethylsulfat etwa 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es entsteht ein hellbraunes Sulfoniumsalz von unscharfem Schmelzpunkt.

$C_8H_8O_4S_5$ (328.4) Ber. S 48.82 Gef. S 48.43

Nach der vorstehenden Analyse ist offenbar das Salz der Methylschwefelsäure zu saurem Sulfat verseift worden.

5-Thion-3-[*p*-dimethylamino-phenyl]-1.2-dithiol (VI)

p-Dimethylamino-zimtsäure-äthylester wurde dargestellt aus *p*-Dimethylamino-benzaldehyd, Essigester und Natriumstaub nach Claisen.

5-Oxo-3-[*p*-dimethylamino-phenyl]-1.2-dithiol: 150 g Diphenyl, 15 g Schwefel und 37.5 g Ester werden im Luftbad zum Sieden erhitzt. Die Reaktion verläuft sehr viel weniger glatt als sonst üblich. Es gehen 4 ccm Destillat unter starker Schwefelwasserstoff-Entwicklung über. Nach Beginn der Reaktion wird 1 Stde. gekocht. Das Diphenyl wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Aceton ausgekocht. Die erste Kristallisation aus Aceton liefert 1.2 g vom Schmp. 190°, die eingeengte Mutterlauge nochmals 1 g kristallisiertes Produkt vom Schmp. 190°. Wegen zu geringer Ausbeute wurde darauf verzichtet, das Produkt weiter zu reinigen und das Roh-Produkt zum Trithion umgesetzt.

Aus der eingeengten Mutterlauge konnten nur ölige, nicht mehr kristallisierende Produkte erhalten werden, die nicht weiter untersucht wurden.

5-Thion-3-[*p*-dimethylamino-phenyl]-1.2-dithiol (VI): 2.1 g 5-Oxo-3-[*p*-dimethylamino-phenyl]-1.2-dithiol, 2 g Phosphorpentasulfid und 100 ccm Schwefelkohlenstoff werden 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man filtriert heiß, gibt zum Filtrat nochmals 1 g Phosphorpentasulfid und kocht erneut 2–3 Stdn. Das Trithion ist in Schwefelkohlenstoff ziemlich schwer löslich. Man vereinigt daher das beim Abfiltrieren auf dem Filter bleibende Produkt mit dem aus dem Filtrat ausgeschiedenen und verkocht es mit Wasser. Nach Absaugen und Trocknen im Exsiccator 0.35 g Roh-Produkt. Einmal aus Essigester umkristallisiert, erhält man ziegelrote Kristalle, die bei 201° schmelzen.

$C_{11}H_{11}NS_3$ (253.3) Ber. C 52.11 H 4.38 N 5.53 S 37.98

Gef. C 52.32 H 4.50 N 5.50 S 37.61

5-Thion-3-[*p*-dimethylamino-phenyl]-1.2-dithiol-jodmethylat: Die Essigester-Mutterlauge aus der Umkristallisation des *p*-Dimethylamino-phenyl-trithions werden mit überschüss. Methyljodid versetzt. Nach längerem Stehen kristallisiert das Jodmethylat in dunkelroten Nadeln vom Schmp. 205° aus. Es löst sich etwas in Wasser mit einer rotvioletten Farbe.

$C_{12}H_{14}NJS_3$ (395.3) Ber. J 32.11 Gef. J 31.86

5-Thion-4-carbäthoxy-3-phenyl-1.2-dithiol (VII)

Das Ausgangsmaterial α -Methyl-zimtsäure-äthylester wurde nach der Methode von Claisen durch Kondensation von Benzaldehyd mit Propionsäure-äthylester und Natrium hergestellt; Sdp._{3–4} 130–140°.

25 g α -Methyl-zimtsäure-äthylester ließ man zu einer siedenden Lösung von 13 g Schwefel in 100 ccm Diphenyläther zufließen. Bei einer Temperatur von 255° des Reaktionsgemisches trat Reaktion unter starker Schwefelwasserstoff-Entwicklung ein. Nach 2stdg. Sieden ließ man erkalten. Das Reaktionsprodukt, das nach dem Erkalten keinen unveränderten Schwefel abschied, wurde mit Methanol versetzt. Eine ölige Fällung, die zunächst nicht weiter untersucht wurde, wurde abgetrennt und aus der Methanol-lösung mit 15-proz. methanol. Quecksilber (II)-chlorid-Lösung ein Quecksilbersalz gefällt, das wie bei II mit H_2S und dann mit Aceton behandelt wurde. Nach dem Verdampfen des Acetons verblieb ein rotbraunes Öl, das nicht kristallisierte. Das Öl wurde in Aceton gelöst und mit Methyljodid einige Stunden gekocht. Es schied sich ein rotes Kristallpulver ab, das mit heißem Aceton gewaschen wurde und nach der Analyse offenbar ein Jodmethylat des 5-Thion-4-carbäthoxy-3-phenyl-1.2-dithiols darstellte.

$C_{13}H_{15}O_2JS_3$ (424.2) Ber. J 29.91 S 22.68 Gef. J 30.41 S 23.27

Die Mutterlauge des Quecksilbersalzes, wie üblich aufgearbeitet, ergibt die Kristallisation einer Verbindung mit dem Schmp. 200–204° und einem verhältnismäßig hohen Schwefelgehalt (57.4%). Diese Verbindung wurde noch nicht weiter untersucht.

5-Thion-3-[*p*-oxy-phenyl]-1.2-dithiol (VIII)

100 g 5-Thion-3-[*p*-methoxy-phenyl]-1.2-dithiol (Anetholtrithion) werden mit 340 g Pyridin-hydrochlorid unter Rühren 4 Stdn. auf 215° erhitzt. Bei etwa 190° im Reaktionsgemisch beginnt unter exothermer Temperatursteigerung eine Reaktion und es destilliert über einen absteigenden Kühler eine geringe Menge eines hellgelben, nach Wirsing riechenden Öls über, aus dem sich durch Destillation eine schwefelhaltige Flüssigkeit

vom Sdp.₁₈ 33–34° (4.15 g) isolieren läßt. Die Analyse ergab: C 60.36 H 6.86 S 20.87. Die Konstitution dieses Nebenproduktes ist bis jetzt noch nicht aufgeklärt.

Das kristallin als Rückstand erstarrende Reaktionsprodukt wird mit 2000 ccm heißem Wasser zur Entfernung von überschüss. Pyridin-hydrochlorid extrahiert.

Der in Wasser unlösliche Rückstand (94.0 g) wurde mit verd. Natronlauge in Lösung gebracht. Durch mäßig warme verd. Essigsäure wird das entmethylierte Anetholtrithion (VIII) gefällt (80.5 g). Tiefdunkelrote Kristalle vom Schmp. 190.5°, leicht löslich in Äther und Aceton, schwerer löslich in Methanol bzw. Äthanol. Aus Alkohol kristallisieren langsam derbe Nadeln von permanganatartigem Aussehen.

$C_8H_6OS_3$ (226.3) Ber. C 47.73 H 2.67 S 42.52 Gef. C 48.04 H 3.20 S 42.41

Jodmethyl-Additionsverbindung: Durch Behandeln des entmethylierten Trithions VIII in siedendem Äthanol mit Methyljodid entstehen dunkelrotbraune Kristalle vom Schmp. 222–226°.

$C_{10}H_6OS_3J$ (368.2) Ber. J 34.47 Gef. J 33.75

Dimethylsulfat-Additionsverbindung: Durch Behandeln des entmethylierten Trithions mit Dimethylsulfat in Aceton (mehrstgd. Kochen im Wasserbad) werden nach Verdampfen des Acetons grüngelbe Kristalle (Schmp. 235°) gewonnen.

$C_{10}H_{10}O_2S_4$ (338.4) Ber. C 35.47 H 2.98 S 37.91 Gef. C 35.39 H 2.92 S 37.86

Die Analyse deutet auf eine Verseifung des Sulfonium-Salzes der Methylschwefelsäure zum sauren Sulfat.

66. Hans Beyer und Wolfgang Lässig: Über Thiazole, VI. Mitteil.*): Das Verhalten des Chloracetyl-cyanessigsäure-äthylesters bei der Hantzschschen Thiazolsynthese

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald]

(Eingegangen am 29. Januar 1951)

Während die Hantzschsche Thiazolsynthese aus Chloracetyl-cyanessigsäure-äthylester und Thioamiden vom Typus des Thioharnstoffes glatt und in guter Ausbeute vor sich geht, nimmt die gleiche Kondensation mit Thioacet- bzw. Thiobenzamid einen wesentlich anderen Verlauf. So entsteht bei der Umsetzung von Chloracetyl-cyanessigsäure-äthylester mit Thioacetamid vornehmlich 4-Keto-2-ketimino-tetrahydro-thiophen-carbonsäure-(3)-äthylester. Dieselbe Kondensation mit Thiobenzamid führt zum 2-Phenyl-thiazolon-(4). Im Gegensatz zu diesem abweichenden Reaktionsverlauf liefert die Kondensation des Chloracetyl-cyanessigsäure-äthylesters mit Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamid quantitativ den Hydrazothiazol-(2,2')-bis-cyanessigsäure-(4,4')-diäthylester.

In der IV. Mitteilung¹⁾ konnten H. Beyer und H. Höhn zeigen, daß sich Chloracetyl-cyanessigsäure-äthylester in alkoholischer Lösung glatt mit Thioharnstoff bzw. Phenylthioharnstoff zu [2-Amino-thiazolyl-(4)]- bzw. [2-Phenylamino-thiazolyl-(4)]-cyanessigsäure-äthylester (I) kondensieren läßt. Versuche, diese Verbindungen mit Harnstoff in Gegenwart von Natriumäthylat in die entsprechenden Thiazolyl-barbitursäuren überzuführen, blieben erfolglos. Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure in absolut alkoholischer Lösung wurde aus den beiden obigen Estern der [Thiazolon-(2)-yl-(4)]-cyanessigsäure-äthylester erhalten. Dieser verdankt seine Entstehung der Tautomerie im Sinne der Formeln $I \rightleftharpoons II$ und anschließender Hydrolyse der Ketimino- bzw. Phenylketimino-zur Ketogruppe.

*) V. Mitteil.: B. 83, 247 [1950]; vergl. W. Lässig, Diplomarbeit, Greifswald 1950.

¹⁾ B. 83, 14 [1950].