

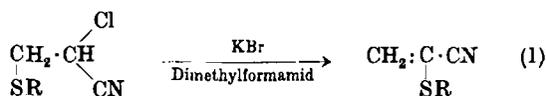
186. Karl-Dietrich Gundermann und Rainer Thomas: Über Mercapto-acrylsäure-Derivate, II. Mittel.¹⁾: Zum Bildungsmechanismus der α -Alkylmercapto-acrylnitrile

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)]
(Eingegangen am 9. Februar 1956)

Durch Umsetzung von α -Chlor- β -alkylmercapto-propionitrilen mit Kaliumbromid in Dimethylformamid werden in Ausbeuten von 70–80% d. Th. die entsprechenden α -Alkylmercapto-acrylnitrile dargestellt. Die Reaktion verläuft hauptsächlich über α -Alkylmercapto- β -brom-propionitrile, die unter Umlagerung der Thioäther-Gruppe entstehen und sehr leicht HBr abspalten. α -Methyl- und α -Cyclohexylmercapto-acrylnitril bilden kristalline Dimere vom Typ des bereits beschriebenen α -Benzylmercapto-acrylnitrils¹⁾.

Wegen der geringeren Umlagerungstendenz der Arylmercapto-Gruppen sind α -Arylmercapto-acrylnitrile nach obigem Verfahren nur schwierig zu gewinnen.

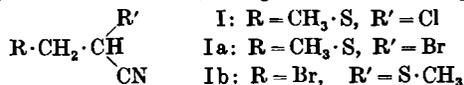
Nach dem in der I. Mittel.¹⁾ beschriebenen Verfahren wurden im Sinne der Gleichung (1):



eine Reihe von α -Alkylmercapto-acrylnitrilen (vergl. Tafel 2) dargestellt. Die als Ausgangsstoffe dienenden α -Chlor- β -alkylmercapto-propionitrile konnten in guten Ausbeuten (70–86% d. Th.) – auch im Falle des *tert.*-Butylmercapto-Derivates – aus α -Chlor-acrylnitril und Mercaptanen in Gegenwart von Natriummethylat erhalten werden. Damit stellen die α -Alkylmercapto-acrylnitrile leicht zugängliche Verbindungen dar.

Zur Klärung der Frage, welche Zwischenprodukte bei der Reaktion nach Gl. (1) auftreten, wurde die beim Erhitzen der in Tafel 1 aufgeführten Verbindungen bzw. Gemische in Dimethylformamid freiwerdende Halogenwasserstoff-Menge quantitativ ermittelt.

Tafel 1. Halogenwasserstoff-Abspaltung bei 4stdg. Erhitzen auf 97° aus den Verbindungen I, Ia und Ib (sonstige Einzelheiten vergl. Versuchsteil)

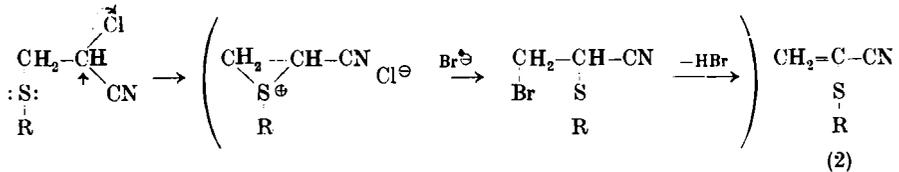


	I			Ia	Ib
	ohne Zusatz	mit 1 Mol. KCl	mit 1 Mol. KBr	ohne Zusatz	
Halogenwasserstoff-Abspaltung in % d. Th.	26.7	26.1	79.7	84.4	89.2

Hieraus folgt, daß der Bildung der α -Alkylmercapto-acrylnitrile nach Gl. (1) in großem Ausmaß eine Umhalogenierung vorangehen muß, und wenn

¹⁾ I. Mittel.: K.-D. Gundermann, Chem. Ber. 88, 1432 [1955].

auch die HBr-Abspaltung aus Ib nur relativ wenig umfangreicher ist als die aus Ia, so erscheint doch das jeweilige α -Alkylmercapto- β -brom-propionitril als das eigentliche Zwischenprodukt, weil auch andere Substitutionsreaktionen bei α -Chlor- β -alkylmercapto-propionitrilen unter Umlagerung der Thioäther-Gruppe in die α -Stellung verliefen²⁾. Gl. (2) zeigt somit den Hauptweg der Reaktion:



Ia wurde durch Umsetzung von Methylmercaptan mit α -Brom-acrylnitril, Ib durch Addition von Bromwasserstoff an α -Methylmercapto-acrylnitril bei 0–3° erhalten. Beide Verbindungen gehen schon nach wenigen Tagen größtenteils in dunkle Zersetzungsprodukte über.

Aber auch bei der Entstehung der α -Alkylmercapto-acrylnitrile durch direkte thermische HCl-Abspaltung aus den Chlor-nitrilen vom Typ I (vergl. auch l. c.¹⁾) oder durch deren Umhalogenierung zunächst ohne Umlagerung zum α -Brom-nitril vom Typ Ia und daran anschließende, unter Umlagerung verlaufende HBr-Abspaltung ist im Endeffekt die Halogenwasserstoff-Abspaltung mit einer Umlagerung der Thioäther-Gruppe verbunden, so daß man umgekehrt in der Menge des abgespaltenen Halogenwasserstoffs das experimentell am einfachsten feststellbare relative Maß für die Umlagerungstendenz der Thioäther-Gruppen in den verschiedenen Verbindungen des Typs I sehen darf. Dies zeigt Tafel 2.

Tafel 2. Halogenwasserstoff-Abspaltung aus *S*-substituierten α -Chlor- β -mercapto-propionitrilen als Maß ihrer Umlagerungstendenz (Exp. Einzelheiten vergl. Versuchsteil)

$\text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CN} \\ \\ \text{R} \end{array} + \text{KBr}$	abgespaltenener Halogenwasserstoff (% d. Th.)	Ausbeute $\text{CH}_2=\text{C} \cdot \text{CN}$ SR
CH_3 -(I)	79.7	(VIII) 66.3
C_2H_5 -(II)	75.5	(IX) 72.0
<i>n</i> - C_4H_9 -(III)	74.3	(X) 78.5
<i>tert.</i> - C_4H_9 -(IV)	76.4	(XI) 75.2
Cyclohexyl-(V)	73.1	(XII) 82.0
Phenyl-(VI)	27.3	
<i>p</i> -Methoxyphenyl-(VII) ..	55.4	(XIV) ca. 20

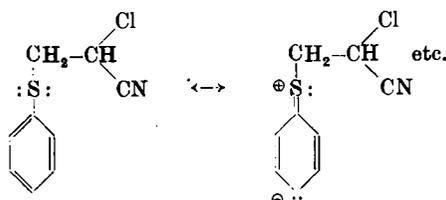
Die Abweichungen zwischen den jeweils festgestellten Halogenwasserstoffmengen und den Ausbeuten an den entsprechenden α -Alkylmercapto-acrylnitrilen erklären sich zwanglos daraus, daß die präparative Gewinnung der

²⁾ K.-D. Gundermann, Liebigs Ann. Chem. 588, 167 [1954].

letzteren durch Destillation erfolgte, wobei beim Methyl-Derivat (VIII) Verluste durch dessen Flüchtigkeit (vergl. auch weiter unten die leichte Dimerisierung von VIII), bei den höher siedenden Derivaten, insbesondere X und XII, eine Vergrößerung der Ausbeute durch zusätzliche thermische Halogenwasserstoff-Abspaltung bei der Aufarbeitung eintrat.

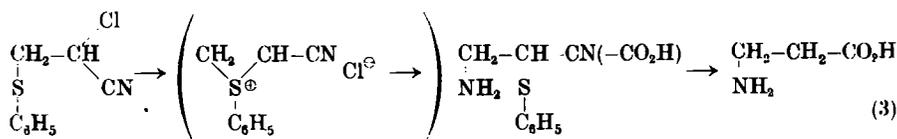
Wie aus Tafel 2 ersichtlich, hat die Konstitution des Restes R am Schwefelatom – auch im Falle des Cyclohexyl-(V) und des *tert.*-Butyl-Derivates (IV) – nur einen geringen Einfluß auf die Umlagerungstendenz der Thioäther-Gruppe.

Beim Phenylmercapto-Derivat (VI) war zu erwarten, daß die für die Umlagerung über ein cyclisches Sulfoniumsalz wesentliche Basizität des Schwefelatoms (vergl. Gl. 2) durch Einbeziehung seiner ungebundenen Elektronenpaare in die Mesomerie des Phenylrestes gemäß



stark herabgesetzt sein würde³⁾.

In der Tat fanden wir bei VI nur etwa $\frac{1}{3}$ der bei I–V beobachteten Halogenwasserstoff-Abspaltung. Daher erwies sich auch die präparative Darstellung von α -Phenylmercapto-acrylnitril als schwierig; es konnte bisher noch nicht rein gewonnen werden. VI ergab aber durch Umsetzung mit flüssigem Ammoniak in ca. 20% d. Th. ein Amino-nitril, dessen Hydrolyse zu *S*-Phenylisocystein führte (Strukturbeweis: Entschwefelung mit Raney-Nickel zu β -Alanin):



Wegen des engen Zusammenhanges zwischen Eliminierungs- und Substitutionsreaktionen (vergl. Gl. 2 und Gl. 3) darf die in Tafel 2 für VI angegebene Halogenwasserstoff-Abspaltung also ebenfalls zu der Umlagerung in Beziehung gesetzt werden.

Beim *p*-Methoxy-phenylmercapto-Derivat (VII) sollte die *p*-Methoxy-Gruppe den +E-Effekt⁴⁾ des Phenylrestes auf das Schwefelatom teilweise kompensieren. Dies wurde auch beobachtet. XIV konnte in geringer Aus-

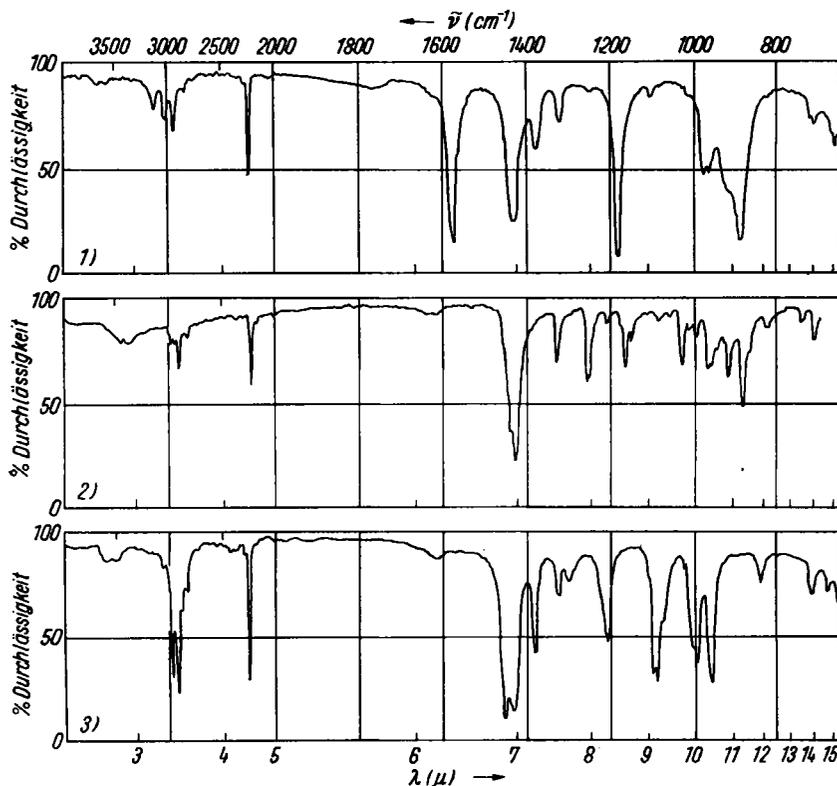
³⁾ Derartige Effekte fanden auch D. Klamann u. H. Bertsch, Chem. Ber. 88, 1226 [1955]; vergl. jedoch R. C. Fuson u. J. H. Koehnke, J. org. Chemistry 14, 706 [1949].

⁴⁾ Zur Nomenklatur vergl. F. Klages, Lehrbuch d. organ. Chemie, Bd. II, S. 186 (Walter de Gruyter & Co., Berlin 1954).

beute (ca. 20 % d. Th.) rein gewonnen werden; auch hier war, wie beim Phenyl-Derivat, die Trennung vom Ausgangsstoff schwierig.

Kristalline Dimere bildeten sich spontan von α -Cyclohexylmercapto- (über 90 % d. Th.) und besonders leicht vom α -Methylmercapto-acrylnitril (ca. 70 % d. Th.). In letzterem Falle war die Dimerisierung nach 24 Stdn. nahezu vollständig erfolgt. Diese Dimeren entsprachen in ihren Eigenschaften dem in der I. Mitteil.¹⁾ beschriebenen dimeren α -Benzylmercapto-acrylnitril. Ließ man α -Äthylmercapto-acrylnitril (IX) (Sdp.₁₂ 48–49°) einige Tage stehen und destillierte erneut, so ging erst bei einer Badtemperatur von 130–140° bei 12 Torr langsam das Monomere zu etwa 90 % über, während sich das so erhaltene Destillat unmittelbar anschließend normal rektifizieren ließ. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei X und XI gemacht, und wenn auch bisher in diesen Fällen keine kristallinen Dimeren erhalten worden sind, so dürfte dennoch Oligomerisierung eingetreten sein.

Das Infrarot-Spektrum von monomeren α -Methylmercapto-acrylnitril, bei dem besonders einfache Strukturverhältnisse vorliegen, weist bei 1577 cm⁻¹,



Abbild. 1–3. IR-Spektren von monomeren α -Methylmercapto-acrylnitril (gemessen in Substanz, Schichtdicke 0.025 mm) (1), dimerem α -Methylmercapto-acrylnitril (gemessen in KBr) (2), α -Methylmercapto-propionitril (gemessen in Substanz, Schichtdicke 0.025 mm) (3)

also im Gebiet der Doppelbindungs-Valenzschwingungen, eine starke Bande auf, die beim Dimeren sowie beim α -Methylmercapto-propionitril fehlt; dies erscheint als ein weiterer Hinweis auf die vermutliche Cyclobutan-Struktur¹⁾ der Dimeren.

α -Arylmercapto-acrylnitrile scheinen sich in anderer Weise zu verändern: α -[*p*-Methoxy-phenylmercapto]-acrylnitril (XIV) bildete nur wenig eines kristallinen Produktes, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften auf ein Dimeres hinweisen. In der Hauptsache erfolgte HCN-Abspaltung und weitere Zersetzung.

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Herrn Prof. Dr. Mischeel von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrographen durch Herrn Dipl.-Chem. B. Schlepplinghoff aufgenommen, wofür wir sehr zu Dank verpflichtet sind.

Das Ministerium für Wirtschaft und Verkehr förderte diese Untersuchung in dankenswerter Weise durch Gewährung von Mitteln. Die Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, und die Chemischen Werke Hüls stellten erneut freundlicherweise Chemikalien zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle danken möchten.

Beschreibung der Versuche

α -Chlor- β -methylmercapto-propionitril (I): Zu 21 g Methylmercaptan in 40 g trockenem Benzol, versetzt mit 1.0 g methanolfreiem Natriummethylat, ließ man unter Rühren 38.3 g frisch destilliertes α -Chlor-acrylnitril tropfen, so daß die Temperatur bei gelegentlicher Außenkühlung mit Eiswasser etwa 30° betrug. Man ließ noch unter Rühren 1 Stde. ausreagieren und dann über Nacht stehen, saugte ab und destillierte bei 130 Torr Benzol und nicht umgesetzte Ausgangskomponenten ab. Der Rückstand wurde i. Vak. fraktioniert. I ging bei 90–91°/10 Torr über; Ausb. 45.9 g (78% d. Th.). Zur Analyse wurde nochmals rektifiziert. n_D^{20} : 1.5070.

C_4H_5NCIS (135.6) Ber. N 10.33 Cl 26.15 Gef. N 10.48 Cl 26.33

α -Brom- β -methylmercapto-propionitril (Ia): Aus 20 g Methylmercaptan in 40 g Benzol, 1.0 g $NaOCH_3$ und 42.1 g α -Brom-acrylnitril⁵⁾ entspr. I; Fraktionierung jedoch bei 0.2 Torr. Ausb. 18.6 g (32.4% d. Th.); $Sdp_{0.2}$ 68–70°; n_D^{20} : 1.5450.

C_4H_5NBrS (180.1) Ber. N 7.78 Br 44.38 Gef. N 7.82 Br 43.88

α -Methylmercapto- β -brom-propionitril (Ib): In 15.95 g 2mal rektifiziertes α -Methylmercapto-acrylnitril (VIII) wurde unmittelbar nach der Destillation Bromwasserstoff bis zu einer Gewichtszunahme von 11.25 g (ca. 90% d. Th.) im Laufe von 1½ Stdn. eingeleitet, wobei man die Temperatur zwischen 0 und +3° hielt. Das orangefarbene Öl wurde sogleich i. Vak. fraktioniert, wobei beträchtliche HBr-Abspaltung eintrat. Der bei 74–91°/2–0.2 Torr übergehende Anteil (12 g) ergab bei erneuter Fraktionierung 7.65 g (30% d. Th.) Ib vom $Sdp_{0.15}$ 84.5–85.5°. Zur Analyse wurde nochmals rektifiziert. $Sdp_{0.1}$ 79–81°; n_D^{20} : 1.5462.

C_4H_5NBrS (180.1) Ber. N 7.78 Br 44.38 Gef. N 8.04 Br 43.58

Einleiten von HBr in VIII bei 35–40° ergab ein dunkelbraunes Harz.

α -Chlor- β -äthylmercapto-propionitril (II) vergl. I. c.²⁾.

α -Chlor- β -*n*-butylmercapto-propionitril (III): Eine Suspension von 0.3 g methanolfreiem $NaOCH_3$ in 27.9 g *n*-Butylmercaptan wurde unter Rühren und Einkühlung tropfenweise mit 27.1 g α -Chlor-acrylnitril versetzt, so daß die Innentemp. etwa 35° betrug. Am andern Tag wurde abgesaugt; die Fraktionierung des Filtrates ergab 38.9 g III vom $Sdp_{1.2}$ 120–120.5° (Ausb. 71% d. Th.). n_D^{20} : 1.4914.

$C_7H_{12}NCIS$ (177.7) Ber. N 7.88 S 18.04 Gef. N 8.01 S 18.46

⁵⁾ Aus α, β -Dibrom-propionitril (H. Brintzinger u. Mitarbb., Angew. Chem. 60, 311 [1948]) und 1 Mol. Chinolin, analog dem Verfahren von G. S. Marvel und J. C. Cowan, J. Amer. chem. Soc. 61, 3158 [1939], für α -Brom-acrylsäure-ester.

α -Chlor- β -*tert.*-butylmercapto-propionitril (IV): Aus 21.3 g *tert.*-Butylmercaptan⁶⁾, 0.4 g NaOCH₃ und 20.7 g α -Chlor-acrylnitril entspr. III. Ausb. 29.3 g (70% d. Th.); Sdp.₂ 84°; n_D^{20} : 1.4890.

C₇H₁₂NCIS (177.7) Ber. N 7.88 Cl 19.95 S 18.04 Gef. N 7.68 Cl 19.93 S 17.58

α -Chlor- β -cyclohexylmercapto-propionitril (V): Aus 26.8 g Cyclohexylmercaptan⁷⁾, 1.0 g NaOCH₃ und 20.4 g α -Chlor-acrylnitril, entspr. III. Ausb. 40.4 g (85.6% d. Th.). Sdp._{0.2} 102–103°; n_D^{20} : 1.5206.

C₉H₁₄NCIS (203.7) Ber. N 6.88 Cl 17.40 S 15.74 Gef. N 7.12 Cl 17.11 S 15.91

α -Chlor- β -phenylmercapto-propionitril (VI): Aus 31.9 g Thiophenol, 0.5 g NaOCH₃ und 25.6 g α -Chlor-acrylnitril entspr. III. Ausb. 47.4 g (82.5% d. Th.); Sdp._{0.2} 101–103°; n_D^{20} : 1.5781.

C₉H₉NCIS (197.7) Ber. N 7.09 Cl 17.94 Gef. N 7.46 Cl 17.54

α -Chlor- β -[*p*-methoxy-phenylmercapto]-propionitril (VII): Aus 14.3 g *p*-Methoxy-thiophenol⁸⁾, 0.3 g NaOCH₃ und 9.0 g α -Chlor-acrylnitril entspr. III; bei der Aufarbeitung wurde zur Erleichterung der Filtration etwas Äther zugesetzt. Ausb. 18.4 g (79.4% d. Th.). Sdp._{0.01} 131–133°; n_D^{20} : 1.5770.

C₁₀H₁₀ONCIS (227.7) Ber. N 6.15 Cl 15.57 Gef. N 6.36 Cl 15.39

Bestimmung der Halogenwasserstoff-Abspaltung bei der Umsetzung der Chlor-nitrile I–VII mit Kaliumbromid in Dimethylformamid: Jeweils 28.20 mmol (entspr. 1.000 g Chlor) des betr. Chlor-nitrils wurden mit 3.7 g feingepulvertem Kaliumbromid in 30 g trockenem, frisch destilliertem Dimethylformamid unter mechanischem Rühren bei 97° in einem Höppler-Ultrathermostaten umgesetzt. Nach 240 Min. wurde schnell in Eiswasser abgekühlt, das Reaktionsgemisch in 200 ccm Wasser gegossen und einmal mit 50 ccm, danach 3mal mit je 25 ccm peroxydfreiem Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Äther-Phasen wurden noch einmal mit 50 ccm Wasser gewaschen, die vereinigten wäßrigen Lösungen, meist gelb gefärbt, auf 500 ccm aufgefüllt und dann die Halogenwasserstoffsäure jodometrisch in aliquoten Teilen der Lösung titriert.

Die Ergebnisse, die eine Reproduzierbarkeit von 0.75–1% des Meßwertes besaßen, sind in Tafel 2 zusammengefaßt.

α -Methylmercapto-acrylnitril (VIII): 36.2 g I wurden mit 35 g feingepulvertem Kaliumbromid in 163 g trockenem, frisch dest. Dimethylformamid (im folgenden: DMF) 4 Stdn. unter Rühren auf dem Dampfbade erhitzt. Danach wurde abgekühlt, die dunkelgelbe Mischung in 700 ccm Wasser gegossen und einmal mit 150 ccm, danach mehrmals mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Äther-Extrakte wurden einmal mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Man dampfte den Äther ab, zuletzt i. Vak., wobei der Rückstand teilweise kristallisierte (dimeres VIII). Zur Gewinnung von monomerem VIII wurde bei einer Badtemp. von 130–140° bei 12 Torr mit eisgekühlter Vorlage destilliert. Das bei 38–65° übergehende Destillat wurde sogleich nochmals fraktioniert (Badtemp. 65–70°). Sdp.₁₂ 45–47°. Ausb. 17.5 g (66% d. Th.); n_D^{20} : 1.5030.

C₄H₆NS (99.2) Ber. C 48.45 H 5.08 N 14.13 Gef. C 47.95 H 5.42 N 13.90

Farblöse, ziemlich flüchtige Flüssigkeit von stechendem Geruch, der gleichzeitig an α -Chlor-acrylnitril und Methylmercaptan erinnert; mischbar mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Brom-Eisessig-Reaktion ist positiv. Nach einigen Stunden geht VIII in das kristalline Dimere über. Infrarot-Spektrum von monomerem VIII s. Abbild. 1.

Dimeres VIII: 1.3 g zweimal rektifiziertes VIII wurden unter der 10fachen Wassermenge in verschlossenem Kölbchen 2 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen. Man saugte die farblose Kristallmasse ab und wusch mit wenig Wasser. Ausb. 0.85 g (65% d. Th.).

⁶⁾ N. Hellström u. T. Lauritzson, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2003 [1936].

⁷⁾ B. Weibull, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A **23**, 25 [1946].

⁸⁾ Dargest. entspr. *o*-Brom-thiophenol nach G. Schwarzenbach u. H. Egli, Helv. chim. Acta **17**, 1176 [1934].

Durch Einengen der Mutterlauge i. Vak. wurde noch weiteres dimeres VIII gewonnen. Nach Umkrist. aus wenig Äthanol Schmp. 63–65°.

$C_8H_{10}N_2S_2$ (198.3) Ber. C 48.45 H 5.08 N 14.13 S 32.33

Gef. C 47.95 H 4.97 N 14.53 S 32.48 Mol.-Gew. 196^{*)}, 113^{**})

*) kryoskop. in Benzol.

***) Nach Rast in Campher; der etwas zu hohe Wert ist durch teilweises Herausdestillieren des Monomeren aus der Campher-Schmelze zu erklären.

Infrarot-Spektrum s. Abbild. 2.

Das Dimere ist wenig lösl. in kaltem Wasser, Methanol und Äthanol, leichtlösl. in Benzol, Chloroform, Eisessig und den heißen Alkoholen. Beim Erhitzen (vergl. oben bei VIII) destilliert das Monomere langsam ab.

α -Methylmercapto-propionitril

a) α -Methylmercapto-propionamid: Aus 22.6 g α -Methylmercapto-propionylchlorid⁹⁾ und 50 ccm konz. wäbr. Ammoniak bei 0°. Nach Stehenlassen wurden die farblosen Kristalle abgesaugt und mit möglichst wenig Wasser gewaschen. Durch Ausäthern der Mutterlauge erhielt man noch weitere Substanz; Ausb. insgesamt 13.55 g (70% d. Th.). Nach 2maligem Umkrist. aus Ligroin Schmp. 93–93.5°.

C_4H_9ONS (119.2) Ber. N 11.78 S 26.96 Gef. N 11.67 S 26.76

b) α -Methylmercapto-propionitril: Aus 10 g Amid und 10 g P_2O_5 durch vorsichtiges Erhitzen bei 760 Torr. Man erhielt 5.73 g eines bei 168–170° übergelenden gelben, übelriechenden Öls, welches mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung gewaschen wurde. Man versetzte das Roh-Nitril mit etwas P_2O_5 und fraktionierte bei 90 Torr. Sdp.₂₈ 99.5–100.5°. n_D^{20} : 1.4680.

C_4H_7NS (101.2) Ber. N 13.85 Gef. N 13.54

Infrarot-Spektrum s. Abbild. 3.

α -Äthylmercapto-acrylnitril (IX): Aus 20 g II und 17.6 g KBr in 100 g DMF, entspr. VIII. Ausb. 10.8 g (72% d. Th.). Sdp.₁₂ 48–51°, Sdp.₁₀ 47–48°; n_D^{20} : 1.4918.

C_6H_7NS (113.2) Ber. N 12.38 S 28.33 Gef. N 12.22 S 28.16

Umsetzung von IX mit flüss. NH_3 (vergl. weiter unten XIII) ergab α -Äthylmercapto- β -amino-propionitril (50% d. Th.), das durch Hydrolyse in *S*-Äthyl-isocystein übergeführt wurde²⁾.

α -*n*-Butylmercapto-acrylnitril (X): Aus 19.2 g III und 14.2 g KBr in 80 g DMF, entspr. VIII. Ausb. 11.9 g (78.5% d. Th.); Sdp.₁₁ 80–83°. n_D^{20} : 1.4890.

$C_7H_{11}NS$ (141.2) Ber. C 59.53 H 7.85 Gef. C 59.40 H 7.97

α -*tert*-Butylmercapto-acrylnitril (XI): Aus 27.4 g IV und 20.4 g KBr in 140 g DMF, entspr. VIII. Ausb. 16.3 g (75.2% d. Th.). Sdp.₁₂ 67–68°; n_D^{20} : 1.4802.

$C_7H_{11}NS$ (141.2) Ber. C 59.53 H 7.85 N 9.92 S 22.70

Gef. C 59.11 H 7.08 N 9.48 S 22.05

α -Cyclohexylmercapto-acrylnitril (XII): Aus 19 g V und 12.2 g KBr in 66 g DMF, entspr. VIII. Ausb. 12.3 g (82% d. Th.). Sdp._{0.2} 63–65°; n_D^{20} : 1.5190.

$C_9H_{13}NS$ (167.3) Ber. C 64.62 H 7.83 N 8.38 Gef. C 64.30 H 7.31 N 8.37

Dimeres XII: 3.0 g frisch destilliertes XII wurden, mit 30 ccm Wasser überschichtet, 1 Woche bei Zimmertemp. aufbewahrt. Danach wurde die Kristallmasse abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 2.8 g (93% d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Äthanol farblose dünne Prismen, Schmp. 100–101°.

Leicht lösl. in Äther und Benzol sowie in heißem Methanol und Äthanol, schwer lösl. in den kalten Alkoholen.

$C_{18}H_{26}N_2S_2$ (334.5) Ber. C 64.62 H 7.83 N 8.38 S 19.17

Gef. C 64.97 H 7.31 N 8.02 S 18.60 Mol.-Gew. 322^{*)}, 167^{**})

*) kryoskop. in Benzol.

***) Nach Rast in Campher.

S-Phenyl-isocystein (α -Phenylmercapto- β -amino-propionsäure) (XIII): 19.2 g α -Chlor- β -phenylmercapto-propionitril (VI) wurden in einem stark ge-

⁹⁾ A. Mooradian, E. J. Lawson u. C. M. Suter, C. A. 1951, 8565a.

kühlten V4A-Stahlautoklaven mit 250 ccm flüss. Ammoniak über Nacht bei Zimmer-temp. stehen gelassen. Danach erwärmte man noch 30 Min. auf 60°. Nach Abkühlen und Abblasen des NH_3 wurde in 200 ccm Benzol aufgenommen, die benzolische Lösung mit wenig Wasser, danach 3mal mit je 90 ccm 10-proz. Salzsäure ausgeschüttelt. Die vereinigten salzsauren Extrakte machte man unter Eiskühlung mit konz. Ammoniakwasser stark alkalisch und nahm das abgeschiedene Öl in Benzol auf. Nach Trocknen der Benzol-Lösung mit Natriumsulfat und Abdampfen des Benzols erhielt man 3.8 g = 22% d. Th. rohes α -Phenylmercapto- β -amino-propionitril, welches sogleich durch 4stdg. Erhitzen mit 80 ccm konz. Salzsäure auf dem Dampfbade zu XIII hydrolysiert wurde. Man dampfte die Salzsäure i. Vak. ab, nahm in Wasser auf und gab die filtrierte Lösung auf eine mit Lewatit S 100 beschickte Kationen-Austauschersäule, aus der XIII (nach Auswaschen der Cl-Ionen) mit *n* Ammoniak eluiert wurde. Ausb. 1.9 g. Man kristallisierte aus wenig heißem Wasser unter Zugabe des gleichen Vol. Äthanol um. Feine verfilzte Prismen vom Zers.-P. 200–202° (unkorr.).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ (197.3) Ber. N 7.10 Gef. N 7.37

Die Entschwefelung mit Rancy-Nickel ergab nur β -Alanin, wie papierchromatographisch festgestellt wurde.

α -[*p*-Methoxy-phenylmercapto]-acrylnitril (XIV): 53 g VII wurden mit 30 g KBr in 200 g DMF entspr. VIII umgesetzt und aufgearbeitet. Die Fraktionierung ergab neben unverändertem VII 21.6 g einer zwischen 140 und 155°/0.3–0.4 Torr übergehenden Fraktion, die über eine gut isolierte 10 cm lange Widmer-Spirale destilliert wurde. Man erhielt so 9.85 g (ca. 20% d. Th.) rohes XIV, die bei 110–120°/0.1 Torr siedeten. Aus dem immer zähflüssiger werdenden gelben Öl schieden sich im Laufe von 14 Tagen bei Zimmertemp. kleine Mengen von Kristallen ab, die abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert wurden. Ausb. 0.3 g. Zur Analyse kristallisierte man noch zweimal aus Methanol um. Schmp. 125–126°.

Dimeres XIV = $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (382.5) Ber. C 62.80 H 4.74 S 16.76

Gef. C 62.68 H 4.76 S 16.44

Beim Versuch der Destillation der nicht-kristallinen Anteile der eben erwähnten dickflüssigen Mischung trat weitgehend Verharzung ein. Es gingen noch 2.5 g vom Sdp._{0.05} 107–117° über, die zur Analyse fraktioniert wurden. Man erhielt 1.0 g reines XIV vom Sdp._{0.02} 130–131°.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ONS}$ (191.2) Ber. N 7.33 Gef. N 7.11

XIV spaltet beim Aufbewahren beträchtlich HCN ab.

187. Heinrich Rheinboldt † und Nicoló Petragnani: Darstellung symmetrischer Diaryl-telluride aus Tellurhalogeniden und Arylmagnesiumhalogeniden

[Aus dem Departamento de Química der Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras der Universität São Paulo, Brasilien]

(Eingegangen am 10. Februar 1956)

Entgegen der bisherigen unzulänglichen Methode der Darstellung von symmetrischen Diaryl-telluriden aus sogenannten „Tellur-dihalogeniden“ und Arylmagnesiumhalogeniden wird als neue Methode die Umsetzung von Tellur-tetrahalogeniden mit mehr als 4 Moll. der Arylmagnesiumhalogenide vorgeschlagen, die die Diaryl-telluride in hohen Ausbeuten zugänglich macht.

Die Mehrzahl der bekannten symmetrischen Diaryl-telluride wurde nach der Methode von K. Lederer¹⁾ durch Umsetzung von Arylmagnesium-

¹⁾ K. Lederer, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1345 [1915].