

KARL-DIETRICH GUNDERMANN und ROSWITHA HUCHTING

Über Mercapto-acrylsäure-Derivate, V¹⁾

Thioäther-Derivate von Cyclobutan-dicarbonsäuren

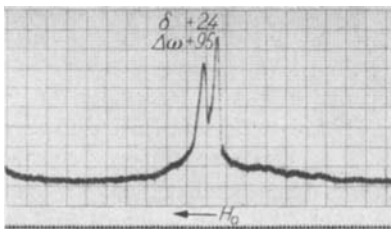
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 22. Oktober 1958)

Dimeres α -Methylmercapto-acrylnitril wird zu *cis*-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) abgebaut. Die thermische Stabilität des Cyclobutanringes in einigen 1.2-Bis-alkylmercapto-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dinitrilen wird untersucht. Aus Vergleichsgründen werden die 1-Benzylmercapto-cyclobutan-dicarbonsäuren-(1.2) und 1.3-Bis-benzylmercapto-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) über bekannte Cyclobutanderivate synthetisiert.

Wie bereits mitgeteilt²⁾, gehen einige α -Alkylmercapto-acrylnitrile bei Raumtemperatur spontan in kristalline Dimere über, die in Ausbeuten von 50–90% isoliert und durch Umkristallisieren analysenrein erhalten werden können. Da diese Dimere keine C=C-Doppelbindungsreaktionen mehr zeigen – im Gegensatz zu den Monomeren³⁾ – und da auch im IR-Spektrum z. B. des dimeren α -Methylmercapto-acrylnitrils die beim Monomeren deutlich auftretende Bande bei 1600/cm fehlt, lag die Annahme einer Cyclobutanstruktur für die dimeren α -Alkylmercapto-acrylnitrile nahe. Ungewöhnlich war nur die offensichtlich sehr leicht erfolgende Wiederaufspaltung des Cyclobutanringes, denn durch Erhitzen der Dimere im Vakuum auf 130–140° konnten die Monomeren fast quantitativ wieder erhalten werden.

Inzwischen wurde zunächst ein weiterer spektroskopischer Hinweis auf die Cyclobutanstruktur von dimerem α -Methylmercapto-acrylnitril gefunden: Wie Abbild. 1 zeigt, weist das magnetische Kernresonanzspektrum^{*)} dieser Substanz nur zwei Protonensignale auf, die nach Lage und Intensität je einer CH₂- und einer CH₃-Gruppe zugeordnet werden können, was mit den Formeln I oder II in Einklang steht.



Abbild. 1
Magnetisches
Kernresonanz-
spektrum von
dimerem
 α -Methylmercapto-
acrylnitril

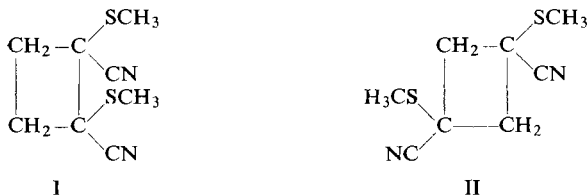
1) IV. Mittel.: K.-D. GUNDERMANN und R. THOMAS, Chem. Ber. **91**, 1330 [1958].

2) K.-D. GUNDERMANN und R. THOMAS, Chem. Ber. **89**, 1263 [1956].

3) K.-D. GUNDERMANN, Chem. Ber. **90**, 72 [1957].

*) Herrn Dr. W. BRUEGEL, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, danken wir sehr für die Aufnahme und Deutung des magnetischen Kernresonanzspektrums.

Wir versuchten nun, auf chemischem Wege zwischen I und II zu entscheiden, indem wir dimeres α -Methylmercapto-acrylnitril durch Verseifung der Nitrilgruppen und



Entschwefelung mit RANEY-Nickel zu einer der bekannten Cyclobutan-dicarbonsäuren abbauen. Entsprechende Versuche stellten wir auch mit dimerem α -Benzylmercapto-acrylnitril an.

Sowohl die saure als auch die alkalische Hydrolyse, aber auch die Einwirkung von RANEY-Nickel auf die Dimeren ergaben keine brauchbaren Resultate, weil unter den Reaktionsbedingungen weitgehend Monomerisierung und damit Spaltung des Cyclobutanringes eintrat.

Es war zu erwarten, daß dann Umsetzungen der Dimeren mit guten Ausbeuten durchgeführt werden konnten, wenn die Thioäthergruppierungen zunächst zu Sulfonylgruppen oxydiert wurden, die erheblich stärker elektronen-anziehend sind als die ersteren. Denn es ist besonders von der Dimerisierung von Fluor-olefinen⁴⁾ und vom Perfluor-acrylnitril⁵⁾ her bekannt, daß stark elektronegative Substituenten am Cyclobutanring diesen merklich stabilisieren.

Sowohl dimeres α -Methylmercapto-acrylnitril (I) als auch dimeres α -Benzylmercapto-acrylnitril (III) ergaben unter schonenden Bedingungen (Einwirkung von Eisessig/Perhydrol bei 0–20°) in Ausbeuten von 80–90% kristalline Sulfonyl-Derivate (IV, V). Das nur einmal umkristallisierte Methansulfonyl-Derivat IV wies ein breites Schmelzpunktsintervall auf, obwohl es bereits gute Analysenwerte zeigte. Dies deutet darauf hin, daß ein Stereoemengemisch vorlag. Durch 2stdg. Behandeln mit Eisessig/Salzsäure bei 100° konnte hieraus in hoher Ausbeute ein offenbar einheitliches Produkt vom Schmp. 174–176° erhalten werden. Unter diesen Versuchsbedingungen tritt noch keine Verseifung der Nitrilgruppen ein.

Es gelang, IV mit 85-proz. Schwefelsäure partiell zum entsprechenden Diamid VI zu verseifen, während die Benzylsulfonyl-Verbindung V unter diesen Bedingungen entbenzyliert und weitergehend verändert wurde. VI wurde mit frisch bereitetem RANEY-Nickel entschwefelt. Nach Hydrolyse des Entschwefelungsproduktes isolierte man *cis*-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1,2) (VII) in 50–60-proz. Ausbeute; die Identifizierung von VII erfolgte durch Misch-Schmelzpunkt, Papierchromatogramm⁶⁾ und Überführung in das Anhydrid vom Schmp. 76–77°, dessen IR-Spektrum mit dem von authent. *cis*-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrid übereinstimmte. Auch papier-

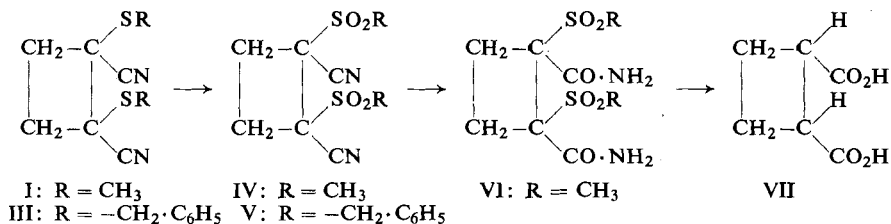
⁴⁾ M. HAUPTSCHN, A. H. FAINEBERG und M. BRAID, J. Amer. chem. Soc. **80**, 842 [1958]; J. HARMON, Amer. Pat. 2404374 [1946]; C. A. **40**, 7234 [1946].

⁵⁾ J. D. LAZERTE und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **78**, 5639 [1956].

⁶⁾ F. B. KIPPING und J. J. WREN, J. chem. Soc. [London] **1957**, 1733.

chromatographisch ließ sich in den Mutterlaugen von VII keine Cyclobutan-dicarbon-säure-(1.3)⁷⁾ nachweisen.

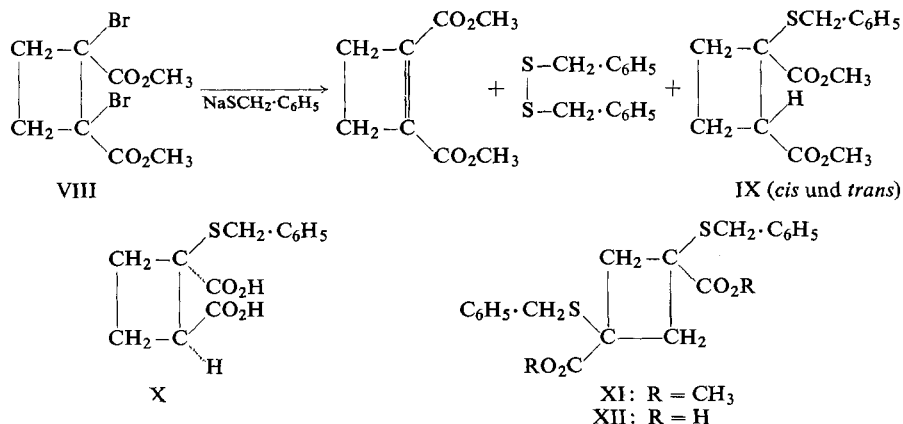
Somit sind die kristallinen Dimeren der α -Alkylmercapto-acrylnitrile 1.2-Bis-alkyl-mercapto-cyclobutan-dicarbon-säure-(1.2)-dinitrile, und die eben geschilderten Um-setzungen verlaufen nach:



Acrylnitril selbst ist in geringer Ausbeute von E. C. COYNER und W. S. HILLMAN⁸⁾ bei Temperaturen über 200° zu Cyclobutan-dicarbon-säure-(1.2)-dinitril dimerisiert worden; wenn auch die Bedingungen zur Dimerisierung des Acrylnitrils andere sind als die zur Bildung von I bzw. III führenden, so erscheint doch bemerkenswert, daß auch aus Acrylnitril keine Derivate der Cyclobutan-dicarbon-säure-(1.3) entstehen.

Bisher gelang es nicht, die IV und V entsprechenden freien Dicarbon-säuren zu erhalten, um eine sterische Zuordnung von I bzw. III zur *cis*- oder *trans*-Cyclobutan-dicarbon-säure-(1.2) vornehmen zu können.

Versuche, III, von einem bekannten Derivat der Cyclobutan-dicarbon-säure-(1.2), nämlich 1.2-Dibrom-cyclobutan-dicarbon-säure-(1.2)-dimethylester (VIII) ausgehend, zu synthetisieren, führten bisher nur zu Monobenzylmercapto-Derivaten der Cyclo-butan-dicarbon-säure-(1.2). Bei der Umsetzung von VIII mit 2 Moll. Natrium-benzyl-mercaptid in Methanol erhielt man hauptsächlich Cyclobuten-(1)-dicarbon-säure-



⁷⁾ E. R. BUCHMAN und Mitarbb., Techn. Rep. Calif. Inst. of Technol. 1951; vgl. auch E. VOGEL, Fortschr. chem. Forsch. 3, 447 [1955].
Herrn Prof. BUCHMAN sind wir sehr zu Dank verpflichtet für die Überlassung von Proben authentischer *cis*- und *trans*-Cyclobutan-dicarbon-säure-(1.3).

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 71, 324 [1949].

(1.2)-dimethylester und Dibenzyl-disulfid, daneben in geringer Ausbeute (15–20% d. Th.) ein Gemisch von *cis*- und *trans*-1-Benzylmercapto-cyclobutan-dicarbon-säure-(1.2)-dimethylester (IX), der durch Addition von Benzylmercaptan an den während der Reaktion gebildeten Cyclobuten-dicarbon-säureester entstand. Die Ausbeute an IX konnte auf über 55% d. Th. erhöht werden, wenn man VIII mit 3 Moll. Benzylmercaptid umsetzte.

Die Struktur des Esters IX ergab sich daraus, daß man ihn auch (in 68-proz. Ausbeute) durch Addition von Benzylmercaptan an kristallinen Cyclobuten-(1)-dicarbon-säure-(1.2)-dimethylester (vgl. hierzu l.c.⁶⁾) in Gegenwart katalytischer Mengen Natriummethylat erhalten konnte. Die durch Hydrolyse des Estergemisches IX entstehenden 1-Benzylmercapto-cyclobutan-dicarbon-säuren-(1.2) konnten getrennt werden. Die *trans*-Säure X schmilzt bei 169°, die entsprechende *cis*-Säure, am besten über das Anhydrid vom Schmp. 72° rein zu gewinnen, bei 134–135°. Sowohl diese beiden Säuren als auch die Ester IX zeigen bis zu Temperaturen von 200° keine Aufspaltung in Acrylsäurederivate. Das gleiche gilt für das Diamid der Säure X.

Wie zu erwarten war, ließ sich — im Gegensatz zu VIII — 1.3-Dibrom-cyclobutan-dicarbon-säure-(1.3)-dimethylester mit Natrium-benzylmercaptid zum 1.3-Bis-benzylmercapto-Derivat XI umsetzen, welches sogleich weiter zur 1.3-Bis-benzylmercapto-cyclobutan-dicarbon-säure-(1.3) (XII) verseift wurde. Letztere — wohl ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Form — fiel in ca. 50-proz. Ausbeute an. Wegen der schwer zugänglichen Ausgangsprodukte haben wir auf dem Gebiet der 1.3-Bis-alkylmercapto-Derivate der Cyclobutan-dicarbon-säuren-(1.3) noch keine weiteren Versuche unternommen.

Schließlich wurden Studien zur Kinetik der Dimerisierung der α -Alkylmercapto-acrylnitrile bzw. zur Aufspaltung der Cyclobutanderivate vom Typ I zu α -Alkylmercapto-acrylnitrilen begonnen. Hierfür zog man die Methode von D. W. BEESING und Mitarbb.⁹⁾ zur quantitativen Bestimmung von Acrylsäurederivaten heran (vgl. Versuchsteil). Die bisherigen, vorwiegend für das System α -Methylmercapto-acrylnitril/1.2-Bis-methylmercapto-cyclobutan-dicarbon-säure-(1.2)-dinitril ermittelten Daten (vgl. Abbild. 2) deuten darauf hin, daß die Dimerisierung des α -Methylmercapto-acrylnitrils eine Reaktion zweiter Ordnung ist, die — ebenso wie die Spaltung des entsprechenden Cyclobutanderivates I — jeweils einer temperaturabhängigen Gleichgewichtslage zustrebt. Die Struktur der Alkylmercapto-Gruppen spielt dabei, wie Abbild. 3 zeigt, eine bedeutende Rolle: so weist das dimere α -tert.-Butylmercapto-acrylnitril eine besonders hohe Spaltungstendenz des Cyclobutanringes auf. Dem entspricht die sehr langsame Bildung des Dimeren, das präparativ erst nach mehrwöchigem Stehenlassen des Monomeren bei 0° gewonnen werden kann.

Die Dimerisierung der α -Alkylmercapto-acrylnitrile bzw. die Spaltung der entsprechenden Cyclobutanderivate vom Typ I werden in gewissem Umfang durch Nebenreaktionen (Polymerisation, Abspaltung von Blausäure) begleitet. Hierdurch werden offenbar auch die bei wachsender Versuchsdauer größer werdenden Streuungen verursacht. Vernachlässigt man einmal diese Nebenreaktionen, so errechnet sich aus

⁹⁾ Analytic. Chem. 21, 1073 [1949].

den Gleichgewichtslagen der Abbild. 2 für die endotherme Spaltung von 1 eine Wärmetönung von etwa 14 kcal/Mol.

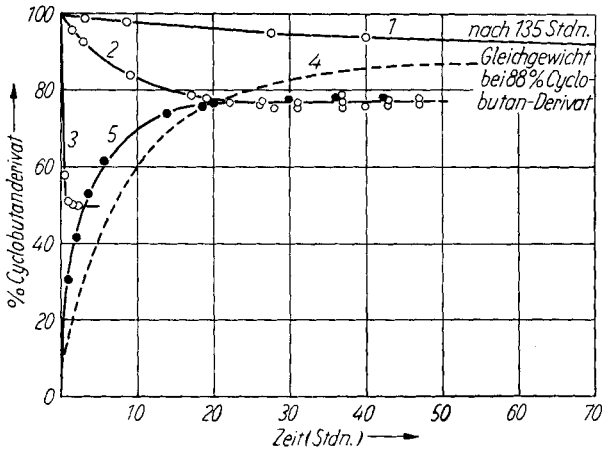


Abbildung. 2. Spaltung von 1.2-Bis-methylmercapto-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dinitril (1) (0.5 m äthanol. Lösung) bei 40° (1), bei 60° (2) und bei 98° (3) sowie Dimerisierung von α -Methylmercapto-acrylnitril ohne Lösungsmittel bei 22° (4) und bei 60° (1.0 m äthanol. Lösg.) (5)

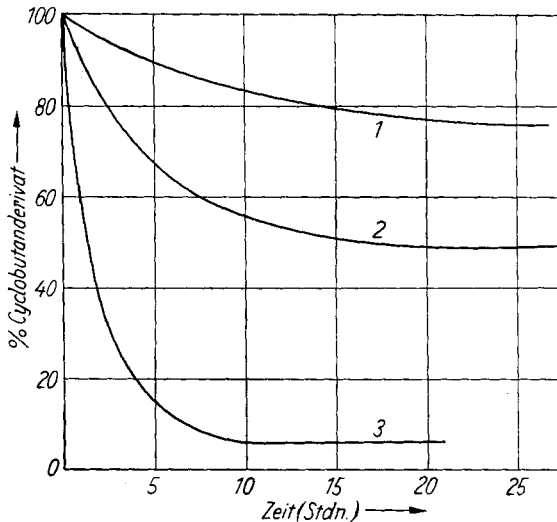


Abbildung. 3. Einfluß der Alkylgruppen (Methyl (1), Cyclohexyl (2), tert.-Butyl (3)) auf die Spaltung von 1.2-Bis-alkylmercapto-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dinitrilen; jeweils 0.5 m äthanol. Lösungen, $t = 60^\circ$

Eine derart leicht erfolgende reversible Bildung von Cyclobutanderivaten, wie sie bei den α -Alkylmercapto-acrylnitrilen ohne Lichteinwirkung (also keine Photodimerisierung!) oder erkennbare sonstige Katalyse vor sich geht, ist bisher noch bei keinem Verbindungstyp mit aktivierter C=C-Doppelbindung beobachtet worden, soweit wir in der Literatur feststellen konnten (vgl. hierzu auch E. VOGEL bei l.c.⁷⁾).

Dem MINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND VERKEHR DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen.

Den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS und den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, sind wir für die zur Verfügung gestellten Chemikalien sehr zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.2-Bis-[tert.-butylmercapto]-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dinitril: Aus *α-tert.-Butylmercapto-acrylnitril*³⁾ nach mehrwöchigem Aufbewahren bei 0°. Die sich abscheidenden Kristalle wurden scharf abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 72—75°.

(C₇H₁₁NS)₂ (282.4) Ber. C 59.53 H 7.85 N 9.92 Gef. C 59.68 H 7.77 N 9.59

Mol.-Gew. 291 (kryoskop. in Benzol)

1.2-Bis-methansulfonyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dinitril (IV): 10 g *dimeres α-Methylmercapto-acrylnitril*²⁾ wurden in 200ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Eisessig und Acetanhydrid gelöst. Hierzu gab man unter Eiskühlung tropfenweise 54ccm *Perhydrol*, ließ die Mischung 3 Tage bei Raumtemperatur stehen und dampfte anschließend i. Vak. ein. Der krist. Rückstand wurde aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute an rohem *IV* ca. 90% d. Th., Schmp. 113—158°. Zur Analyse wurde mehrmals umkristallisiert und dabei ein Präparat vom Schmp. 171—172° (unkorr.) erhalten. Diese hochschmelzende Form konnte in über 90-proz. Ausb. (bez. auf das Rohgemisch von *IV*) gewonnen werden, wenn man das Rohprodukt 2 Stdn. mit der 10fachen Menge eines Gemisches von konz. Salzsäure/Eisessig (1:1) auf dem Dampfbade erhitzte, danach i. Vak. zur Trockne dampfte und den verbleibenden Kristallbrei aus Äthanol/Wasser umkristallisierte.

C₈H₁₀N₂O₄S₂ (262.3) Ber. C 36.62 H 3.84 N 10.68 S 24.44
Gef. C 36.50 H 3.78 N 10.43 S 23.90

Mol.-Gew. 249 (kryoskop. in Dioxan)

Leicht lösl. in den kalten Alkoholen und in Dioxan, wenig lösl. in heißem Wasser, Benzol und Campher.

Im IR-Spektrum erscheint *keine* Nitrilbande (bei 2250/cm).

1.2-Bis-benzylsulfonyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dinitril (V): 1.75 g *dimeres α-Benzylmercapto-acrylnitril*¹⁰⁾ wurden in 20ccm Acetanhydrid/Eisessig (1:1) gelöst (die Substanz löst sich sehr schwer) und bei 0° tropfenweise 5.4ccm *Perhydrol* zugefügt. Innerhalb von 3 Tagen wurde mehrmals bis zur Lösung der ausgeschiedenen Kristalle erwärmt und diese schließlich abgesaugt. Ausb. 1.75 g (84% d. Th.) *V*. Nach dem Umkristallisieren aus wäßr. Dioxan Zers.-P. 190° (nach vorher. Bräunung).

C₂₀H₁₈N₂O₄S₂ (414.5) Ber. C 58.03 H 4.37 N 6.77 S 15.47
Gef. C 58.08 H 4.60 N 6.47 S 15.50

Bei einem Parallelsatz entstand zunächst (nach dem Schwefelgehalt) ein Disulfoxyd oder Monosulfon:

C₂₀H₁₈N₂O₂S₂ (382.5) Ber. S 16.77 Gef. S 16.60

Eine zweite Behandlung mit *Perhydrol* in Acetanhydrid/Eisessig ergab das genannte Disulfon.

1.2-Bis-methansulfonyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-diamid (VI): 3.7 g rohes *IV* ließ man unter gelegentlichem Umschütteln mit 12ccm 85-proz. Schwefelsäure 15 Stdn. bei Raum-

¹⁰⁾ K.-D. GUNDERMANN, Chem. Ber. **88**, 1432 [1955].

temperatur stehen, wobei Lösung erfolgte. Anschließend erhitze man 4 Stdn. auf dem Dampfbad. Die entstandene braune Lösung wurde auf Eis gegossen, wobei sich nach einigen Stunden 2.5 g krist. VI-Monohydrat abschieden. Weitere 0.3 g wurden aus der Mutterlauge gewonnen, indem man diese mit Natriumhydrogencarbonat neutralisierte, die Lösung zur Trockne dampfte und VI aus dem Rückstand mit heißem Aceton extrahierte. Gesamtausbe. 67% d. Th. Zur Analyse wurde aus wenig Wasser unter Zusatz von Kohle umkristallisiert. Schmp. 292° (Zers.) (LINSTROM-Block).

$C_8H_{10}N_2O_6S_2 \cdot 1 H_2O$ (316.3) Ber. C 30.40 H 5.07 N 8.90 S 20.20
Gef. C 30.63 H 4.90 N 9.07 S 20.80

Das Kristallwasser wurde durch Trocknen i. Hochvak. bei 100° abgespalten.

$C_8H_{10}N_2O_6S_2$ (298.3) Ber. C 32.21 H 4.70 Gef. C 32.24 H 4.53

Leicht löslich in heißem Wasser, Methanol, Äthanol und Dioxan, schwer löslich in Benzol und Campher.

cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) (VII) aus VI: 1.5 g VI wurden unter Rühren mit aus 25 g Raney-Legierung frisch bereitetem Raney-Nickel und 50 ccm Wasser 5 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. Man dampfte danach das Filtrat vom Nickel i. Vak. zur Trockne und erwärmte den Rückstand mit 10 ccm 20-proz. Salzsäure 4 Stdn. unter Rückfluß. Aus dem Eindampfrückstand dieser Lösung wurde rohe Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) mit Aceton extrahiert. Ausb. 50–60% d. Th. Nach Umkristallisieren aus Essigester Schmp. 134–138°. Eine Mischung dieses Produktes mit authent. *cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)* zeigte das gleiche Schmp.-Verhalten. Weitere Identifizierung durch papierchromatographischen Vergleich und durch Überführung in das Anhydrid¹¹⁾, welches durch den Schmp. von 77–78°, Misch-Schmp. und IR-Spektrum charakterisiert wurde.

1-Benzylmercapto-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (IX), *cis-* und *trans-1-Benzylmercapto-cyclobutan-dicarbonsäuren-(1.2)*

a) aus *Cyclobuten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester*: Eine Mischung von 0.8 g frisch dest. *Benzylmercaptan* und 1.1 g krist. *Cyclobuten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester*⁶⁾ wurde mit 50 mg trockenem Natriummethylat versetzt. Es trat Erwärmung und Braunfärbung ein. Man erhitze anschließend 4 Stdn. auf dem Dampfbad, nahm in Äther auf, schüttelte die äther. Lösung einmal mit wenig Wasser aus und trocknete mit Natriumsulfat. Nach Abdampfen des Äthers wurde bei 0.1 Torr fraktioniert. Ausb. 1.3 g (68% d. Th.) IX, Sdp._{0.1} 159–160°.

Der Ester wurde durch 14stdg. Erhitzen mit 10 ccm Eisessig/Salzsäure (1:1) verseift. Der nach Eindampfen des Hydrolysates i. Vak. verbleibende Rückstand wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung aufgenommen. Aus der filtrierten Lösung schied sich beim Ansäuern mit Salzsäure 1.1 g *cis-* und *trans-1-Benzylmercapto-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)* zunächst ölig, jedoch bald krist., aus. Schmelzintervall 126–150°. Das sorgfältig getrocknete Säuregemisch wurde mehrmals mit siedendem Benzol extrahiert, wobei die *cis*-Säure in Lösung ging. Als Rückstand wurden 0.39 g (23% d. Th.) *trans-1-Benzylmercapto-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)* (X) erhalten. Nach Umkrist. aus Wasser farblose Blättchen vom Schmp. 169°.

$C_{13}H_{14}O_4S$ (266.3) Ber. C 58.63 H 5.30 S 12.04 Gef. C 58.60 H 5.32 S 12.20
Mol.-Gew. 267 (nach RAST in Campher), Äquiv.-Gew. gef. 133

Leicht löslich in Methanol und Äthanol, gut löslich in heißem Wasser, sehr wenig löslich in Benzol und Petroläther.

Aus den Benzolextrakten (vgl. oben) erhielt man 0.7 g (41% d. Th.) rohe *cis-1-Benzylmercapto-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)*, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol/

¹¹⁾ E. R. BUCHMAN und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **64**, 2696 [1942].

Petroläther bei 126–131° schmolz. Reine *cis*-Säure vom Schmp. 134–135° (aus Wasser) erhält man am besten über das Anhydrid.

$C_{13}H_{14}O_4S$ (266.3) Ber. C 58.63 H 5.30 S 12.04 Gef. C 58.70 H 5.37 S 11.80
Mol.-Gew. 254 (nach RAST in Campher), Äquiv.-Gew. gef. 133

Leicht löslich in heißem Wasser, heißem Benzol und in den Alkoholen, schwer löslich in Petroläther.

cis-1-Benzylmercapto-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid: 11 g aus IX erhaltenes Gemisch aus *cis*- und *trans*-Säure wurde mit 50ccm frisch dest. Acetylchlorid 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der nach Eindampfen i. Vak. erhaltene Rückstand wurde bei 0.05 Torr fraktioniert, wobei 6.2 g (60% d. Th.) des Anhydrids bei 158–166° übergangen und auf Anreiben kristallisierten. Schmp. 72° (aus Ligroin).

$C_{13}H_{12}O_3S$ (248.3) Ber. C 62.86 H 4.87 Gef. C 63.00 H 4.87

Leicht löslich in kaltem Benzol und in heißem Ligroin.

Beim kurzen Erwärmen des Anhydrids mit der 10fachen Menge konz. Salzsäure bildete sich unter Aufschäumen fast quantitativ die *cis*-Säure.

b) aus *trans*-1.2-Dibrom-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester: Zu einer Lösung von 4.6 g Natrium und 37.2 g frisch dest. Benzylmercaptan in 100ccm absol. Methanol wurden unter Rühren und Eiskühlung 33.0 g *trans*-1.2-Dibrom-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (Schmp. 87–88°, vgl. I. c. 6¹) gegeben. Man beließ unter fortgesetztem Rühren 3 Stdn. bei Raumtemp. und erhitze dann 4 Stdn. auf 100°. Man saugte vom Natriumbromid ab, dampfte i. Vak. ein und nahm den Rückstand mit Wasser und Äther auf. Die mit Natriumsulfat getrocknete äther. Lösung hinterließ nach Abdampfen des Äthers einen Kristallbrei; man extrahierte die flüssigen Bestandteile mit wenig Methanol, wobei 9.3 g Dibenzyl-disulfid vom Schmp. und Misch-Schmp. 69–70° zurückblieben. Die methanol. Extrakte wurden i. Vak. fraktioniert. Nach einer bei 75–110°/11 Torr siedenden Fraktion (5.3 g, hauptsächlich Cyclobuten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester) gingen 25.3 g 1-Benzylmercapto-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (IX) zusammen mit Dibenzyl-disulfid bei 136–150°/0.05 Torr über. Da sich durch Destillation eine Trennung dieser beiden Komponenten nicht erreichen ließ, verseifte man die Mischung durch 14stdg. Erhitzen mit der 4fachen Menge konz. Salzsäure/Eisessig (1:1), dampfte i. Vak. zur Trockne und extrahierte den Rückstand mit $NaHCO_3$ -Lösung. Aus dieser Lösung wurden beim Ansäuern 14.7 g (55.5% d. Th.) *cis*- und *trans*-1-Benzylmercapto-cyclobutan-dicarbonsäuren-(1.2) erhalten und, wie unter a) beschrieben, getrennt.

Die Hydrogencarbonat-unlöslichen Anteile ergaben nach dem Umkristallisieren aus wenig Methanol noch 7.9 g Dibenzyl-disulfid (Gesamtausbe. somit 70% d. Th.).

trans-1-Benzylmercapto-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-diamid: 0.4 g der Säure X wurden durch 3stdg. Erhitzen mit 5ccm frisch dest. Thionylchlorid unter Rückfluß in das Säurechlorid übergeführt, das nach Abdampfen des Thionylchloridüberschusses i. Vak. verbleibende Öl in 10ccm trockenem Benzol gelöst und in diese Lösung unter Eiskühlung Ammoniak eingeleitet. Danach wurde i. Vak. zur Trockne gedampft, aus dem Rückstand das mitentstandene NH_4Cl mit kaltem Wasser entfernt und das verbleibende *trans*-1-Benzylmercapto-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-diamid (0.33 g; 83% d. Th.) aus Wasser unter Kohlezusatz umkristallisiert. Schmp. 179–180°.

$C_{13}H_{16}N_2O_2S$ (264.3) Ber. C 59.06 H 6.10 N 10.60 Gef. C 58.80 H 6.02 N 10.70

1.3-Dibrom-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester: 7.0 g *cis*-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-anhydrid, hergestellt nach E. R. BUCHMAN und Mitarbb.⁷⁾, vermischte man mit 2.1 g

rotem Phosphor und ließ unter Eiskühlung 49 g Brom zutropfen. Nach 6stdg. Erhitzen der Mischung auf 100° wurden unter Kühlung nochmals die gleichen Mengen Phosphor und Brom zugegeben und bis zum Aufhören der HBr-Entwicklung auf 100° erhitzt (ca. 36 Stdn.). Danach dampfte man den Bromüberschuß ab und trug das Reaktionsprodukt unter Kühlung in 100ccm absol. Methanol ein. Nach 24 Stdn. wurde fraktioniert. Der Ester ging bei 138 bis 141°/11 Torr über (Ausb. ca. 16g) und kristallisierte bald größtenteils. Aus Methanol kamen zunächst 4.7 g eines Produktes vom Schmp. 87°, der sich bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr änderte.

$C_8H_{10}Br_2O_4$ (330.0) Ber. Br 48.43 Gef. Br 47.6

Durch Einengen der Mutterlaugen erhielt man weitere 3.9 g eines zwischen 30 und 80° schmelzenden krist. Produktes, Br-Gehalt 48.2%, dessen Verseifung durch 8stdg. Erhitzen mit der 10fachen Menge Eisessig/66-proz. Bromwasserstoff (1:1) zu 1.3-Dibrom-cyclobutan-dicarbonensäure-(1.3), Zers.-P. 245° (LINSTRÖM-Block) nach Sintern ab 220°, führte. Sie wurde zur Analyse aus wenig Wasser umkristallisiert.

$C_6H_6Br_2O_4$ (301.9) Ber. Br 52.93 Gef. Br 52.9 Äquiv.-Gew. gef. 149

1.3-Bis-benzylmercapto-cyclobutan-dicarbonensäure-(1.3) (XII): 3.5 g des vorstehenden krist. Dibromesters wurden unter Rühren und Eiskühlung zu einer Lösung von 0.56 g Natrium und 3.0 g frisch dest. Benzylmercaptan in 12ccm absol. Methanol gegeben. Es wurde noch 3 Stdn. bei Raumtemperatur und 4 Stdn. bei 100° weiter gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand in Äther und Wasser aufgenommen. Nach dem Eindampfen der mit Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung blieben 3.1 g eines braunen Öls zurück, das keine bis 135°/11 Torr siedenden Stoffe mehr enthielt. Es wurde durch 14stdg. Erhitzen mit 15ccm konz. Salzsäure/Eisessig (1:1) verseift. Der dunkelbraune Rückstand, der nach dem Abdampfen der Salzsäure und des Eisessigs verbleibt, wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert. Der $NaHCO_3$ -unlösliche Anteil von 0.8 g wurde unter Zusatz von A-Kohle aus Methanol umkristallisiert: *Dibenzyl-disulfid*.

Beim Ansäuern des Hydrogencarbonatauszuges fiel ein größtenteils kristallisierendes Öl aus: 1.9 g (49% d. Th.) rohe XII. Durch Auskochen mit Benzol wurden ölige Beimengungen entfernt und zur Analyse aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Nadelchen vom Schmp. 210° (Zers.).

$C_{20}H_{20}O_4S_2$ (388.5) Ber. C 61.83 H 5.19 S 16.59 Äquiv.-Gew. 194.2
Gef. C 62.00 H 5.14 S 16.30 Äquiv.-Gew. 192

Mol.-Gew. 392 (nach RAST in Campher)

Leicht löslich in den kalten Alkoholen, schwer löslich in heißem Wasser, Benzol und Petroläther.

Zur Kinetik der Dimerisierung von α -Alkylmercapto-acrylnitrilen bzw. Spaltung der entsprechenden Cyclobutanerivate: Zur Bestimmung des jeweiligen Anteils an monomerem Nitril wurde die Methode von D. W. BEESING und Mitarbb.⁹⁾ insofern modifiziert, als statt Dodecylmercaptan Benzylmercaptan als Additions-Reagenz angewandt wurde, das den Endpunkt der jodometrischen Titration nach unseren Erfahrungen besser erkennen läßt.

Die Messung der Spaltungsgeschwindigkeit der Dimeren wurde so vorgenommen, daß man Einwaagen von 0.75–1.00 mMol des betreffenden Dimeren in Reagenzgläsern mit Schliffstopfen zu einer 0.5 m äthanol. Lösung auflöste. Die Proben wurden im Thermostaten auf die gewünschte Temperatur erwärmt, nach geeigneten Zeiträumen mit Eiswasser abgekühlt und die Lösungen quantitativ in das Titriergefäß gespült, Gesamtvolumen dann 80ccm. Man gab 10ccm eingestellte äthanol. Benzylmercaptanlösung (ca. 0.1 m) und 1ccm einer Lösung von 5g Kaliumhydroxyd in 100ccm Äthanol hinzu und ließ das verschlossene Titriergefäß 3 Min.

bei Raumtemperatur stehen. Danach säuerte man mit 2ccm Eisessig an und titrierte den Mercaptanüberschuß mit 0.1 *n* J bis zur bleibenden Gelbfärbung zurück.

Zur Messung der *Dimerisierungsgeschwindigkeit* der monomeren α -Alkylmercapto-acrylnitrile wurden diese 2 mal rektifiziert und sofort nach der Destillation 1 *m* Lösungen in Äthanol hergestellt. Von diesen Vorratslösungen pipettierte man aliquote Teile (entsprechend 1–2 mMol des Monomeren) in die Reagenzgläser mit Schliffstopfen und verfuhr wie oben. Die z. B. beim α -Methylmercapto-acrylnitril sehr rasch einsetzende Dimerisierung bewirkte, daß die Titration von frisch dest. Proben nur einen Monomeregehalt von ca. 90% d. Th. ergab; nur für das sich sehr langsam dimerisierende α -tert.-Butylmercapto-acrylnitril wurden Werte von 100% Monomerem gefunden.

Ergebnisse vgl. Abbild. 2 und 3.

ROLF HUISGEN, HORST KÖNIG¹⁾ und NELE BLEEKER

Nucleophile aromatische Substitutionen, X²⁾

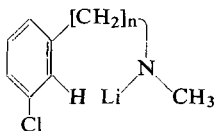
Kinetik der Ringschlußreaktionen zu *N*-Methyl-indolin und *N*-Methyl-tetrahydrochinolin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

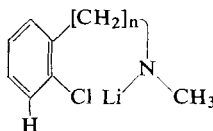
(Eingegangen am 22. Oktober 1958)

Kinetische Untersuchungen der Arin-Bildung aus I und II in Äther bei 20° mit und ohne Zusatz von Lithium-diäthylamid geben Aufschluß über *inter*- und *intra*-molekulare Beteiligung am *RG*-bestimmenden Akt. Eine starke *Assoziation der Lithium-dialkylamide* in Äther wird erschlossen; die in der Reihe I und II auftretenden Unterschiede lassen mechanistische Konsequenzen zu.

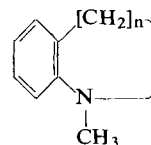
Wir beschrieben jüngst die Überführung der *N*-Lithium-Derivate von Methyl- $[\beta$ -(*m*-chlor- (Ia) und Methyl- $[\beta$ -(*o*-chlor-phenyl)-äthyl]-amin (IIa) in *N*-Methyl-dihydroindol (III); die höheren Homologen Ib und IIb gaben in gleicher Weise *N*-Methyl-tetrahydrochinolin (IV) in guter Ausbeute²⁾. Die *N*-Lithium-Derivate



Ia: $n = 2$
Ib: $n = 3$



IIa: $n = 2$
IIb: $n = 3$



III: $n = 2$
IV: $n = 3$

wurden aus den sek. Aminen mit Phenyl-lithium in Äther bereitet. Der Ringschluß kam dabei durch eine intramolekulare Anlagerung des basischen Seitenketten-Stickstoffs an die Arin-Zwischenstufen V und VI zustande.

¹⁾ Aus der Dissertat. H. KÖNIG, Univ. München 1958.

²⁾ IX. Mitteil.: R. HUISGEN und H. KÖNIG, Chem. Ber. **92**, 203 [1959].