

# RUDOLF GOMPPER und WERNER TÖPFL

## Carbonsäurederivate, V<sup>1)</sup>

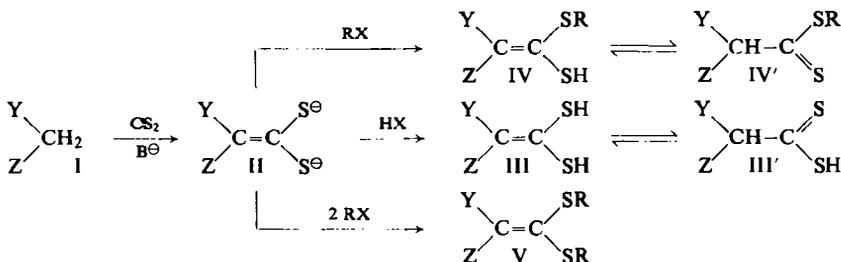
### Substituierte Dithiocarbonsäuren und Ketenmercaptale<sup>2, 3)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 2. Juni 1962)

Die Herstellung von Dithiocarbonsäuren aus CH-aciden Verbindungen und Schwefelkohlenstoff wird beschrieben. Die Alkylierung ihrer Salze führt zu substituierten Ketenmercaptalen; bei der Oxydation entstehen Trithiacyclopentane und Dithiacyclobutane (Desaurine), letztere auch bei der Acylierung. Die Umsetzung mit Äthylenimin liefert Thiazolidine. Die Struktur (Tautomerie) der Dithiocarbonsäureester und Ketenmercaptale wird an Hand der IR-Spektren diskutiert.

Die aus metallorganischen Verbindungen und Schwefelkohlenstoff zugänglichen Dithiocarbonsäuren<sup>4)</sup> sind bis jetzt relativ wenig untersucht worden. Interessanter und variationsfähiger sind Dithiocarbonsäuren III, die man durch Umsetzung der Salze methylenaktiver Verbindungen I mit Schwefelkohlenstoff erhält:



Sie können u. a. alkyliert werden, wobei entweder Dithiocarbonsäureester IV (tautomere Formen IV und IV') oder *S,S*-dialkylierte Derivate V entstehen, die als substituierte Keten-mercaptale aufzufassen sind.

Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Salze von I verläuft allerdings häufig recht komplex, da z. B. Salze von III Sekundärreaktionen eingehen können. TH. NORTON und A. OPPENHEIM<sup>5)</sup> erhielten als erste aus Acetessigester und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Metalloxyden eine kristalline Verbindung, der sie die Konstitution eines Thioketens zuschrieben. H. BERGREEN<sup>6)</sup> vermutete, daß es sich um ein Dimeres handelt. V. MEYER<sup>7)</sup>

<sup>1)</sup> IV. Mittel.: R. GOMPPER, Chem. Ber. 93, 198 [1960].

<sup>2)</sup> Zugleich I. Mittel. über „Ketenderivate“.

<sup>3)</sup> Vgl. Angew. Chem. 73, 537 [1961].

<sup>4)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. IX, S. 747, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 701 [1877].

<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 337 [1888].

<sup>7)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 353 [1888]; 23, 1571 [1890]; 24, 3535 [1891].



Bedingungen entstanden nur die Salze I A und nicht die gewünschten Dinatriumsalze; das schlechte Lösungsvermögen von Äther für I A und II bedingt zudem sehr lange Reaktionszeiten<sup>14)</sup>. Benzylcyanid und Desoxybenzoin konnten wir dagegen in Äther oder Benzol nach Zugabe von zwei Äquiv. Natriumamid glatt mit Schwefelkohlenstoff umsetzen. Der Reaktionsverlauf hängt z. T. stark von der eingesetzten methylenaktiven Verbindung ab. Die Umsetzung des 1.2-Diphenyl-pyrazolidin-dions-(3.5)<sup>15)</sup> in *N,N*-Dimethylformamid, das sich allgemein für Carbanionenreaktionen gut eignet<sup>16,17)</sup>, läuft ohne Schwierigkeiten ab, obwohl nur die Mononatriumverbindung eingesetzt wurde.

Die angedeuteten präparativen Variationsmöglichkeiten haben wir bis jetzt nur in speziellen Fällen weiterverfolgt, da auch in alkoholischen Lösungen mit Alkoholat gute Ausbeuten an II, III und IV oder V erzielt werden können, wenn man einen bereits von L. CLAISEN<sup>18)</sup> bei der Acylierung der  $\beta$ -Ketoester benutzten Kunstgriff anwendet. Man gibt zur alkoholischen Lösung von I zunächst nur *ein* Äquiv. Alkoholat. Es bildet sich dabei I A, das mit  $1/2$  Äquiv. Schwefelkohlenstoff zu II umgesetzt wird,  $1/2$  Äquiv. I wird wieder frei. Jetzt fügt man  $1/2$  Äquiv. Alkoholat und danach  $1/4$  Äquiv. Schwefelkohlenstoff zu;  $1/4$  Äquiv. von I bleibt unumgesetzt. Nach dreimaliger wechselweiser Zugabe von jeweils halbierten Mengen von Alkoholat und Schwefelkohlenstoff sind maximal 87.5% der methylenaktiven Verbindung umgesetzt. Geht man von zwei bis drei Molen I aus, so erhält man innerhalb zwei Stdn. orange-gelbe Lösungen von II, die sofort zu weiteren Umsetzungen verwendet werden können. Durch Einengen gewinnt man die kristallisierten Alkalisalze II, am einfachsten, wenn man mit Kaliumalkoholat arbeitet. Durch Ansäuern bekommt man die instabilen Dithiosäuren III.

Wir haben auf die beschriebene Weise Malodinitril, Cyanessigeste, Cyanacetamid und Malonester umgesetzt. Unter z. T. etwas abgeänderten Bedingungen lassen sich aber praktisch alle CH-aciden Verbindungen einsetzen, z. B. Anthron,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, Fluoren und Phenylacetylen; darüber und über die Fortsetzung dieser Versuche soll in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Neben den bisher erwähnten methylenaktiven Verbindungen wurden bereits früher Nitromethan<sup>19)</sup>, Acetophenon<sup>8)</sup>, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)<sup>20)</sup>, 3-Äthyl-2-methyl-benzthiazoliumjodid<sup>21)</sup>, *N*-substituierte Rhodanine<sup>22)</sup> und Phenacyl-pyridiniumbetain<sup>23)</sup> mit Schwefelkohlenstoff umgesetzt und z. T. in die Ketenmercaptale V umgewandelt.

Die Umsetzungen der Dithiocarbonsäuren und ihrer Salze lassen sich in Oxydationen, Alkylierungen und Acylierungen unterteilen.

15) Privatmitteil. von Herrn Dr. EBERHARD DEGENER, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (E. DEGENER, K. SWINCICKI und C.-W. SCHELLHAMMER, Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. F 30894 v. 1. 4. 1960).

16) D. P. TSCHUDY und A. COLLINS, J. org. Chemistry **24**, 556 [1959].

17) G. BÄHR, G. SCHLEITZER und H. BIELING, Chem. Techn. **8**, 597 [1956].

18) Liebigs Ann. Chem. **291**, 67 [1896].

19) E. FREUND, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 542 [1919].

20) P. PAPINI und M. RIDI, Gazz. chim. ital. **89**, 526 [1959]; C. A. **54**, 12122 [1960].

21) GEVAERT-PHOTOPRODUKTE, Brit. Pat. 623990 [1949]; C. A. **44**, 7681<sup>h</sup> [1950].

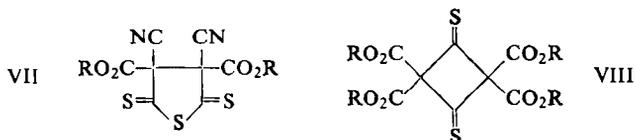
22) H. D. EDWARDS und J. D. KENDALL, Brit. Pat. 624028 [1949]; C. A. **44**, 5605 [1950]; Amer. Pat. 2535276 [1950]; C. A. **45**, 4052 [1951].

23) F. KRÖHNKE und K. GERLACH, Chem. Ber. **95**, 1108 [1962]; siehe auch F. KROLL-PFEIFFER und A. MÜLLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1171, 1176 [1935].

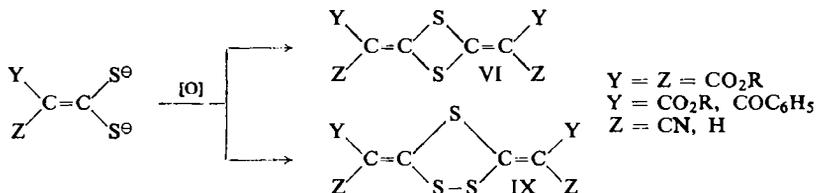
## OXYDATION

Die Salze II werden in Lösung leicht durch Jod, Brom oder Peroxydisulfat oxydiert. Wir hofften, Derivate des 1.2.4.5-Tetrathia-cyclohexans zu erhalten. Die Reaktionsprodukte enthielten jedoch statt vier nur noch drei oder zwei Atome Schwefel pro Molekül.

Durch Einwirkung von Brom auf Natriumacetessigester in Schwefelkohlenstoff hatte schon G. WENZEL<sup>24)</sup> in schlechten Ausbeuten Verbindungen bekommen, die den von uns isolierten entsprechen; er schrieb ihnen Strukturen analog VII und VIII zu. Auf Grund ihrer

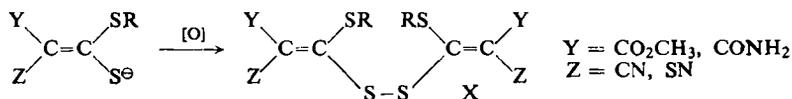


chemischen Eigenschaften und IR-Spektren (konjugierte Nitril- und Estergruppen), die große Ähnlichkeit mit Spektren entsprechender Desaurine VI zeigen bzw. mit ihnen identisch sind, scheidet VII und VIII aus. Die Oxydation der Dithiocarbonsäuren muß vielmehr folgenden Verlauf nehmen:



Es entstehen entweder substituierte 2.4-Dimethylen-1.3-dithia-cyclobutane VI (Desaurine) oder substituierte 3.5-Dimethylen-1.2.4-trithia-cyclopentane IX, Trithia-Analoga der Ozonide (gesättigte Verbindungen dieses Typs entstehen bei der Luftoxydation von Thioketonen<sup>25)</sup>).

Oxydiert man die Salze der Dithiocarbonsäureester IV, so erhält man in normaler Reaktion die Disulfide X:



## ALKYLIERUNG

Die Umsetzung der Alkalisalze II mit einem Äquiv. eines Alkylierungsmittels (Alkylhalogenid, Dialkylsulfat) liefert Dithiocarbonsäureester IV' (in der tautomeren Form IV als Keten-halbmercaptale aufzufassen), als gegen Säuren stabile Verbindungen; sie verändern sich beim Aufbewahren allmählich, sind bei tiefer Temperatur dagegen ebenso wie ihre gut kristallisierenden Kaliumsalze stabil.

<sup>24)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 2041 [1900]; 34, 1044 [1901].

<sup>25)</sup> E. CAMPAIGNE und W. M. BRADLEY-REID, J. org. Chemistry 12, 807 [1947].

Tab. 1. IR-Spektren von Keten-halbmercaptalen IV und Keten-mercaptalen V (cm<sup>-1</sup>)

Typ	Verbindung	CN	CO <sub>2</sub> R	Amid I
IV		2209	1669	—
V		2205	1713	—
X	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO}_2\text{C} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{NC} \quad \text{SCH}_3 \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{S}- \end{array} \right]_2$	2213	1695	—
I	H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> -CN	2260	1755	—
IV		2210	—	1650
IV		2210	1737	1658
V		2200	—	1652
X	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{NOC} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{NC} \quad \text{SCH}_3 \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{S}- \end{array} \right]_2$	2226	—	1627
I	H <sub>2</sub> NOC-CH <sub>2</sub> -CN	2270	—	1689
IV'		—	1746	—
V		—	1691	—
		—	1692	—
V		—	1726 1703	—
I	H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	—	1760 1741	—

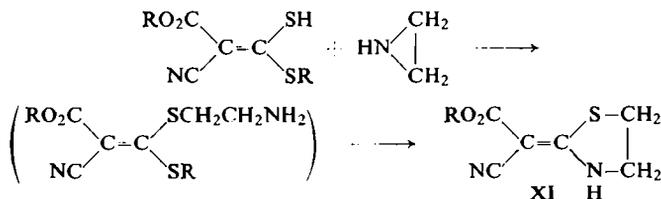
Diphenyl-dithioessigsäure-phenylester ist in beiden tautomeren Formen IV und IV' bekannt; die farblose Thionform IV (X, Z = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) lagert sich beim Erwärmen in die gelbrote Thionform IV' um<sup>26)</sup>. Die von uns synthetisierten, fast farblosen Verbindungen IV zeigen IR-Spektren (Tab. 1), die nur mit der Konstitution IV in Einklang zu bringen sind. Charak-

<sup>26)</sup> A. SCHÖNBERG und L. V. VARGHA, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1390, 2582 [1931].

teristisch für alle Verbindungen des Typs V und IV ist die durch den Konjugationseffekt hervorgerufene Verschiebung der Nitril-, Ester- und Amidbanden nach niedrigeren Wellenzahlen. Asymm. Dithiomalonsäure-dimethylester, den wir in Analogie zum asymm. Dithiomalonsäure-*O*-äthylester-*S*-methylester<sup>13)</sup> hergestellt haben, zeigt nur eine intensive und scharfe Bande bei 1746/cm; das Fehlen einer weiteren Absorption im Doppelbindungsgebiet beweist, daß die Substanz praktisch vollständig in der Thionform vorliegt. Dies steht im Widerspruch zum Befund von LAAKSO<sup>13)</sup>, der für die *O*-Äthyl-*S*-methyl-Verbindung durch Jodtitration einen Thiolgehalt von 35% ermittelt hat. Zwar ist die Titration in verdünnt alkoholischer Lösung vorgenommen worden, während für das IR-Spektrum die Reinsubstanz eingesetzt wurde; jedoch wäre wie beim Acetessigester durch das Auflösen in Äthanol eher eine Erniedrigung des Thiolgehaltes zu erwarten. Der durch Methylieren des asymm. Dithiomalonsäure-dimethylesters gewonnene  $\beta,\beta$ -Bis-methylmercapto-acrylsäure-methylester zeigte wieder die starke Verschiebung der Esterfrequenz (1691/cm), die ähnlich bei dem von C. O. PARKER<sup>27)</sup> beschriebenen 2-Carbäthoxymethylen-1.3-dioxolan zu beobachten ist und an der Strukturzuordnung für den asymm. Dithiomalonester keinen Zweifel läßt.

Setzt man die Alkalisalze II mit zwei Äquiv. eines Alkylierungsmittels um, so gelangt man zu den Keten-mercaptalen V. Die beiden Stufen der Umsetzung unterscheiden sich deutlich in ihrer Wärmetönung. Mit verschiedenen Alkylierungsmitteln kommt man zu unsymmetrisch alkylierten Derivaten. Dabei ist es zweckmäßig, für die erste Stufe das weniger reaktionsfähige der beiden Alkylierungsmittel einzusetzen. Benutzt man Dihalogenverbindungen, so entstehen cyclische Ketenmercaptale, mit Diphenyldichlormethan substituierte 2-Methylen-4.4-diphenyl-1.3-dithia-cyclobutane, mit 1.2-Dibrom-äthan substituierte 2-Methylen-1.3-dithia-cyclopentane (vgl. I. c.<sup>14)</sup>).

Im Sinne einer Alkylierung verläuft auch die Einwirkung von Äthylenimin auf die Monoalkylverbindungen IV. Die Reaktion bleibt allerdings nicht wie bei Mercaptanen<sup>28)</sup> auf der Stufe eines  $\beta$ -Amino-äthylsulfids stehen. Die entstandene Amino-gruppe verdrängt intramolekular die Methylmercaptofunktion, und es resultiert in sehr guter Ausbeute das Thiazolidin XI:



#### ACYLIERUNG

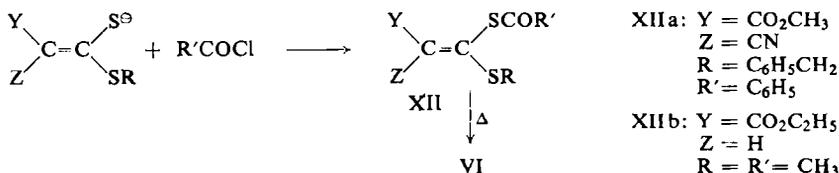
Bei der Acylierung der Salze II werden nur in speziellen Fällen (Acetophenon<sup>8)</sup> oder Fluoren) und in mäßigen Ausbeuten Verbindungen des Typs V (R = Acyl) erhalten. Im allgemeinen entstehen an ihrer Stelle die Desaurine VI. Dies gilt auch für die Umsetzung mit Phthalylchlorid. Dagegen lassen sich die Salze von IV ohne weiteres acylieren.

Die Ketenmercaptalderivate XII sind in trockenem Zustand haltbar. Beim Erhitzen über den Schmp. zersetzt sich XIIa und liefert in guter Ausbeute das entspre-

27) J. Amer. chem. Soc. **78**, 4944 [1956].

28) H. BESTIAN, Liebigs Ann. Chem. **566**, 226 [1950].

chende Desaurin VI. Analog verhalten sich  $\beta,\beta$ -Bis-methylmercapto-acrylophenon<sup>8)</sup>, Diphenyldithioessigsäure<sup>29)</sup>, Diphenyldithioessigsäure-phenylester und 1.1-Di-phenyl-2-mercapto-2-phenylmercapto-äthylen<sup>30)</sup>.



Herrn Professor Dr. H. BREDERECK, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Den FARBENFABRIKEN BAYER danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Reaktion von Cyanessigester mit Schwefelkohlenstoff*: 40.2 g Na (1.75 g-Atom) löste man in 500 ccm Methanol und füllte die Lösung auf 525 ccm auf. 300 ccm davon versetzte man im Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter, Thermometer) bei 20° mit 90 ccm *Cyanessigsäure-methylester* (1 Mol), kühlte auf 5° ab und ließ 30 ccm  $\text{CS}_2$  (0.5 Mole) zutropfen (Temperatur nicht über 20°). Nach Zugabe weiterer 150 ccm der Methylatlösung und Abkühlen auf 10° wurden 15 ccm  $\text{CS}_2$  (0.25 Mole) zugetropft. Schließlich gab man die restliche Methylatlösung und noch 7.5 ccm  $\text{CS}_2$  (0.125 Mole) zu. Die gelbe Lösung des Dinatriumsalzes der  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -carbomethoxy-dithioessigsäure kann sofort für weitere Reaktionen verwendet werden. Analog wurden Malondinitril, Cyanacetamid und Malonester umgesetzt. In diesen Fällen ist es zweckmäßig, in größerer Verdünnung zu arbeiten.

2. *2-Mercapto-2-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester*: Zu einer nach 1) bereiteten Lösung wurden 83 ccm *Dimethylsulfat* (0.875 Mole) zugetropft (Temperatur nicht über 20°); nach 1 stdg. Rühren bei Raumtemperatur verdünnte man mit Wasser auf 2 l und säuerte mit konz. Salzsäure an. Der entstandene Kristallbrei wurde abgesaugt, mit verd. Salzsäure gewaschen und i. Vak. über KOH getrocknet. Aus Methanol fast farblose Kriställchen; Schmp. etwa 145° (Zers.). Verfärbung bereits ab 80°. Ausb. 142 g (85% d. Th.).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}_2$  (189.3) Ber. C 38.07 H 3.73 N 7.40 Gef. C 38.40 H 3.86 N 7.93

Analog lassen sich 2-Mercapto-2-methylmercapto-1-cyan-acrylsäureamid und 2-Mercapto-2-[carbomethoxy-methylmercapto]-1-cyan-acrylsäureamid herstellen. Bei kleineren Ansätzen sind aber auch die beiden folgenden Vorschriften brauchbar:

3. *2-Mercapto-2-methylmercapto-1-cyan-acrylsäureamid*: 11.2 g KOH (0.2 Mole) wurden in 60 ccm Methanol gelöst und zur abgekühlten Lösung 8.4 g *Cyanacetamid* (0.1 Mole) und danach 6 ccm  $\text{CS}_2$  zugegeben. Anschließend tropfte man 6.5 ccm *Methyljodid* (0.1 Mole) unter Rühren und Kühlung zu, hielt 15 Min. bei 0°, goß die Lösung in 500 ccm Wasser und säuerte mit konz. Salzsäure an. Rohausb. 11 g (63% d. Th.). Aus wenig Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 145–146° (Zers.).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{OS}_2$  (174.2) Ber. C 34.46 H 3.47 N 16.08 S 36.80  
Gef. C 34.90 H 3.77 N 16.11 S 35.37

<sup>29)</sup> A. SCHÖNBERG, A. STEPHENSON, H. KALTSCHMITT, E. PETERSEN und H. SCHULTEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 237 [1933].

<sup>30)</sup> A. SCHÖNBERG, L. v. VARGHA und H. KALTSCHMITT, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2582 [1931].

4. *2-Mercapto-2-[carbomethoxymethyl-mercapto]-1-cyan-acrylsäureamid*: Wie voranstehend beschrieben mit 11 ccm *Bromessigsäure-äthylester* (0.1 Mole). Zur gekühlten methanol. Lösung des Kaliumsalzes wurde der Bromessigester zugegeben und die Mischung 5 Min. bei 0° stehengelassen. Anschließend wurde in 500 ccm Wasser eingegossen, filtriert und mit konz. Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag ließ sich aus wenig Methanol oder Essigester umkristallisieren, Schmp. 142–143° (Zers.). Rohausb. 15 g (65% d. Th.).

$C_7H_8N_2O_3S_2$  (232.3) Ber. C 36.19 H 3.47 N 12.06 S 27.61

Gef. C 36.29 H 3.42 N 12.19 S 27.48

5. *Asymm. Dithiomalonsäure-dimethylester*: In Analogie zu *asymm. Dithiomalonsäure-diäthylester* aus *Acetessigsäure-methylester*<sup>1)</sup>. Sdp.<sub>11</sub> 112°.

$C_5H_8O_2S_2$  (164.2) Ber. C 36.56 H 4.91 Gef. C 36.98 H 5.37

6. *2,2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester*: Zu einer nach 1) bereiteten Lösung wurden 165 ccm *Dimethylsulfat* (1.75 Mole) zugetropft (Temperatur nicht über 25°); man rührte 1 Stde. bei Raumtemperatur, verdünnte mit Wasser auf 2 l, saugte das ausgefallene Produkt ab und kristallisierte aus wenig Methanol um, Schmp. 87°. Ausb. 155 g (87% d. Th.).

$C_7H_9NO_2S_2$  (203.3) Ber. C 41.36 H 4.46 N 6.89 S 31.55

Gef. C 41.09 H 4.68 N 7.02 S 29.96

7. *2,2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylnitril*: Wie vorstehend beschrieben aus 66 g *Malo-dinitril* (1 Mol). Ausb. 101 g (68% d. Th.). Aus wenig Methanol farblose Nadelchen; Schmp. 81° (Lit.<sup>14)</sup>: 81°).

8. *2,2-Bis-methylmercapto-1-carbomethoxy-acrylsäure-methylester*: Wie vorstehend beschrieben aus 132 g *Malonsäure-dimethylester*. Das nach Eingießen in Wasser ausgeschiedene Öl wurde ausgeäthert. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers kristallisierte der Rückstand. Aus wenig Methanol Schmp. 77–78°. Ausb. 82 g (40% d. Th.).

$C_8H_{12}O_4S_2$  (236.3) Ber. C 40.66 H 5.12 S 27.14 Gef. C 40.65 H 5.61 S 26.17

9. *2,2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylsäureamid*: Wie unter 3) beschrieben, jedoch mit 13 ccm *Methyljodid* (0.2 Mole). Das Methyljodid wurde zur Methanollösung des Kaliumsalzes unter Rühren und Kühlen zugetropft, die Mischung 1 Stde. bei Raumtemperatur stehengelassen und anschließend in 300 ccm Wasser eingegossen. Das abgeschiedene Öl kristallisierte nach einiger Zeit. Aus wenig Methanol Schmp. 105–106°. Ausb. 4.0 g (20% d. Th.).

$C_6H_8N_2OS_2$  (188.3) Ber. C 38.27 H 4.28 N 14.88 S 34.06

Gef. C 37.89 H 4.40 N 14.89 S 32.68

10. *2,2-Bis-benzylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester*: Die nach Vorschrift 1) aus 9 ccm *Cyanessigsäure-methylester* (0.1 Mole) bereitete Lösung wurde mit 20 ccm *Benzylchlorid* (0.175 Mole) 2 Stdn. auf 60° erhitzt. Nach 24 Stdn. wurde mit Wasser verdünnt, das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert; blaßgelbe Kristalle, Schmp. 99–102°. Ausb. 28 g (90% d. Th.).

$C_{19}H_{17}NO_2S_2$  (355.5) Ber. C 64.19 H 4.82 N 3.94 Gef. C 63.93 H 4.83 N 4.12

11. *2,2-Bis-methylmercapto-acrylsäure-methylester*: In Analogie zu *2,2-Bis-methylmercapto-acrylsäure-äthylester*. Schmp. 59–61°.

$C_6H_{10}O_2S_2$  (178.3) Ber. C 40.42 H 5.65 Gef. C 40.34 H 5.72

12. *β,β-Bis-methylmercapto-α-benzoyl-styrol*: Zur Aufschlammung von 7.8 g Natriumamid (0.2 Mole) in 100 ccm Benzol gab man 39.2 g *Desoxybenzoin* (0.2 Mole) und rührte bis zur Auflösung. Dann wurden 6 ccm  $CS_2$  (0.1 Mole) zugetropft, unter Eiskühlung 13 ccm *Methyljodid* (0.2 Mole) zugegeben. Nach 12 Stdn. versetzte man mit Wasser und trennte die Benzol-

schicht ab. Der Rückstand dieser Lösung wurde durch fraktioniertes Kristallisieren aus Methanol gereinigt. Schmp. 109–111°. Ausb. 15 g (50% d. Th.).

$C_{17}H_{16}OS_2$  (300.4) Ber. C 67.96 H 5.37 S 21.35 Gef. C 67.76 H 5.30 S 19.84

13. *2,2-Bis-methylmercapto-1-phenyl-acrylnitril*: 23.4 g Natriumamid (0.6 Mole) wurden in 500 ccm Äther aufgeschlämmt und 33 ccm *Benzylcyanid* (0.3 Mole) zugetropft. Nach 1 Stde. tropfte man 18 ccm  $CS_2$  (0.3 Mole), nach einer weiteren Stde. 57 ccm *Dimethylsulfat* (0.6 Mole) zu. Nach 12 Stdn. wurde mit Wasser versetzt, die Ätherschicht abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte aus Methanol in farblosen Kristallen, Schmp. 49–51°. Ausb. 50 g (75% d. Th.).

$C_{11}H_{11}NS_2$  (221.3) Ber. C 59.69 H 5.01 N 6.33 Gef. C 59.45 H 4.92 N 6.43

14. *2-[Dicyan-methylen]-1,3-dithia-cyclopentan*: Zu einer nach 1) aus 6.6 g *Malodinitril* (0.2 Mole) bereiteten Lösung wurden 9 ccm *1,2-Dibrom-äthan* (0.1 Mole) gegeben; nach  $\frac{1}{2}$ stdg. Erwärmen auf 50–60° goß man in Wasser. Aus Äthanol farblose Blättchen, Schmp. 199–200°. Rohausb. 14 g (83% d. Th.).

$C_6H_4N_2S_2$  (168.2) Ber. C 42.83 H 2.40 N 16.65 S 38.12

Gef. C 43.07 H 2.75 N 16.82 S 38.28

15. *2-[Carbamoyl-cyan-methylen]-1,3-dithia-cyclopentan*: Wie vorstehend beschrieben mit 8.4 g *Cyanacetamid* (0.1 Mole). Aus Äthanol farblose Nadelchen, Schmp. 202–203°. Rohausb. 10 g (54% d. Th.).

$C_6H_6N_2OS_2$  (186.3) Ber. C 38.69 H 3.25 N 15.04 S 34.43

Gef. C 38.34 H 3.43 N 15.08 S 34.60

16. *2-[Carbomethoxy-cyan-methylen]-1,3-dithia-cyclopentan*: Wie unter 14) beschrieben aus 9 ccm *Cyanessigsäure-methylester* (0.1 Mole). Das zunächst abgeschiedene Öl erstarrte bald. Aus Äthanol Schmp. 145–146°. Rohausb. 8 g (40% d. Th.).

$C_7H_7NO_2S_2$  (201.3) Ber. C 41.77 H 3.51 N 6.96 S 31.86

Gef. C 41.94 H 3.66 N 7.17 S 31.18

17. *2-[Dicyan-methylen]-4,4-diphenyl-1,3-dithia-cyclobutan*: Wie unter 14) beschrieben mit 19 ccm *Dichlor-diphenyl-methan* (0.1 Mole). Nach raschem Umkristallisieren aus Äthanol fast farblose Kristalle, Schmp. 116–118° (Zers.). Rohausb. 11 g (36% d. Th.).

$C_{17}H_{10}N_2S_2$  (306.4) Ber. C 66.64 H 3.29 N 9.14 S 20.93

Gef. C 64.33 H 3.33 N 8.82 S 20.95

18. *2-Benzylmercapto-2-benzoylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester*: Zu einer nach Vorschrift 1) bereiteten Lösung wurden 100 ccm *Benzylchlorid* (0.875 Mole) und nach 1 Stde. 101 ccm *Benzoylchlorid* (0.875 Mole) zugegeben. Nach 12 Stdn. verdünnte man mit Wasser auf 2 l und saugte ab. Aus Methanol farblose Nadelchen, Schmp. 104–106°. Ausb. 310 g (96% d. Th.).

$C_{19}H_{15}NO_3S_2$  (369.4) Ber. C 61.77 H 4.09 N 3.79 Gef. C 61.63 H 4.34 N 4.64

19. *2,4-Bis-[dicarbomethoxy-methylen]-1,3-dithia-cyclobutan*

a) Zu einer nach 1) aus 12 ccm *Malonsäure-dimethylester* (0.1 Mole) bereiteten Lösung wurde eine wäbr. Lösung von 22.8 g *Ammoniumperoxydisulfat* (0.1 Mole) zugetropft (Temperatur nicht über 20°), mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Aus Dimethylformamid farblose Nadelchen, Schmp. 255–260° (Zers.). Ausb. 4.3 g (25% d. Th.).

$C_{12}H_{12}O_8S_2$  (348.3) Ber. C 41.37 H 3.47  $CH_3O$  35.64 Gef. C 41.03 H 3.66  $CH_3O$  35.79

b) In eine nach Vorschrift 1) aus 12 ccm *Malonsäure-dimethylester* (0.1 Mole) bereitete Lösung wurden 22.2 g *Jod* (0.087 Mole) eingetragen (Temperatur nicht über 20°). Nach 12 Stdn. wurde wie unter a) aufgearbeitet. Ausb. 6.0 g (35% d. Th.).

## 20. 2.4-Bis-[carbomethoxy-cyan-methylen]-1.3-dithia-cyclobutan

a) Zu einer nach Vorschrift 1) bereiteten Lösung wurden 127 ccm *Phthalychlorid* (0.87 Mole) zuge tropft (Temperatur nicht über 25°). Nach 12 Stdn. wurde der Niederschlag abgesaugt und mit viel Wasser behandelt. Aus Dioxan farblose Kriställchen, Schmp. 245–250° (Zers.). Ausb. 87 g (70% d. Th.).

$C_{10}H_6N_2O_4S_2$  (282.3) Ber. C 42.54 H 2.14 S 22.72 Gef. C 42.55 H 2.55 S 22.72

b) 36.9 g 2-Benzylmercapto-2-benzoylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester (0.1 Mole) wurden rasch auf 150° erhitzt und unter Rühren 10 Min. auf dieser Temperatur gehalten. Nach Erkalten wurde mit Methanol verdünnt und abgesaugt. Ausb. 12.0 g (85% d. Th.).

## 21. 3.5-Bis-[carbomethoxy-cyan-methylen]-1.2.4-trithia-cyclopentan

a) Zu einer nach Vorschrift 1) bereiteten Lösung wurde eine Lösung von 200 g *Ammoniumperoxydisulfat* (0.87 Mole) in 300 ccm Wasser zuge tropft (Temperatur nicht über 30°). Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und mit viel Wasser und Methanol gewaschen. Aus n-Butanol oder Dioxan gelbliches Pulver, Schmp. 225–228° (Zers.). Ausb. 124 g (90% d. Th.).

b) Analog Vorschrift 19b) aus 9 ccm *Cyanessigsäure-methylester* (0.1 Mole). Ausb. 11 g (70% d. Th.).

$C_{10}H_6N_2O_4S_3$  (314.4) Ber. C 38.21 H 1.92 N 8.91 Gef. C 37.53 H 1.86 N 8.83

22. 3.3-Bis-[benzoylmethylen]-1.2.4-trithia-cyclopentan: 7.8 g Natriumamid (0.2 Mole) wurden in 100 ccm Äther aufgeschlämmt, 24 ccm *Acetophenon* (0.2 Mole) zuge tropft; man rührte, bis alles gelöst war. Bei 10° ließ man 6 ccm  $CS_2$  (0.1 Mole) zufließen (Temperatur nicht über 25°). Nach Zugabe von 50 ccm Methanol wurden 5 ccm *Brom* (0.1 Mole) zuge tropft; der Niederschlag wurde mit Wasser und Methanol gewaschen und aus Dimethylformamid umkristallisiert, gelbe Kriställchen vom Schmp. 216–220° (Zers.). Ausb. 17 g (95% d. Th.).

$C_{18}H_{12}O_2S_3$  (356.5) Ber. C 60.64 H 3.39 S 26.99 Gef. C 59.57 H 3.25 S 26.50

23. Bis-[1-methylmercapto-2-carbomethoxy-2-cyan-vinyl]-disulfid: Zu einer nach 2) hergestellten Lösung des Natriumsalzes von 2-Mercapto-2-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester wurde die berechnete Menge einer wäßr. Lösung von *Ammoniumperoxydisulfat* zuge tropft (Temperatur nicht über 25°). Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert; gelbliche Nadelchen, Schmp. 132–135° (Zers.).

$C_{12}H_{12}N_2O_4S_4$  (376.5) Ber. C 38.28 H 3.21 N 7.44 Gef. C 37.72 H 3.00 N 7.68

24. Bis-[1-methylmercapto-2-carbamoyl-2-cyan-vinyl]-disulfid: In eine analog Vorschrift 2) bereitete Lösung des Natriumsalzes von 2-Mercapto-2-methylmercapto-1-cyan-acrylsäureamid wurde in kleinen Portionen die berechnete Menge *Jod* eingetragen. Nach 12 Stdn. wurde mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Aus Methanol farblose Kriställchen, Schmp. 235–238° (Zers.).

$C_{10}H_{10}N_4O_2S_4$  (346.4) Ber. C 34.67 H 2.91 N 16.17 Gef. C 34.90 H 2.48 N 16.19

25. 2-[Carbomethoxy-cyan-methylen]-thiazolidin: 18.9 g 2-Mercapto-2-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester (0.1 Mole) wurden in 100 ccm Methanol aufgeschlämmt und 10 ccm *Äthylenimin* in 20 ccm Methanol unter Rühren zuge tropft (Temperatur nicht über 20°). Dann wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Aus Methanol/Wasser Schmp. 96–99°. Ausb. 10.5 g (57% d. Th.).

Die Verbindung löst sich in Natronlauge und fällt beim Ansäuern unverändert wieder aus.  $C_7H_8N_2O_2S + H_2O$  (202.2) Ber. C 41.57 H 4.98 N 13.85 Gef. C 41.10 H 4.85 N 12.98

Aus dem Hydrat wurde durch 48stdg. Trocknen bei 80° i. Vak. über  $P_2O_5$  die wasserfreie Verbindung erhalten. Schmp. 104–106°.

$C_7H_8N_2O_2S$  (184.2) Ber. C 45.64 H 4.38 N 15.21 Gef. C 45.54 H 4.77 N 15.02