

# RUDOLF GOMPPER und WERNER TÖPFL

## Ketenderivate, II<sup>1)</sup>

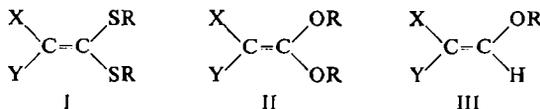
### Reaktionen substituierter Ketenmercaptale

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

(Eingegangen am 2. Juni 1962)

Substituierte Ketenmercaptale reagieren mit aromatischen und aliphatischen Aminen und Diaminen zu Keten-*S,N*-acetalen und Ketenaminalen; mit prim. heterocyclischen Aminen entstehen kondensierte Pyrimidine. Die Umsetzung mit  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen führt zu stark sauren 1.1.3.3-tetra-substituierten 2-Alkylmercapto-propenen-(1); mit 3-Amino-1-phenyl-pyrazolon-(5) erfolgt Ringschluß zu einem Pyrazolo[3.4-*b*]pyridin. Die *N*-Aryl-keten-*S,N*-acetale lassen sich zu Chinolinen cyclisieren.

Die Ketenmercaptale I, deren Herstellung in vorstehender Mitteil.<sup>1)</sup> beschrieben worden ist, sind Schwefelanaloga der Ketenacetale II. Von diesen sind vor allem die über das Tetracyanäthylen zugänglichen Dicyanketenacetale ausführlich untersucht worden<sup>2)</sup>; solche mit anderen funktionellen Gruppen sind meist schwerer zugänglich<sup>3,4)</sup>. Ebenso wie die lange



bekanntesten Alkoxy-methylenverbindungen III tauschen die Ketenacetale II ihre Alkoxygruppen leicht gegen nucleophile Reste aus. Mit bifunktionellen Reaktionspartnern erfolgt entweder Ringschluß unter Ersatz zweier Alkoxygruppen in II oder unter Einbeziehung der Gruppen X bzw. Y. Analoge Umsetzungsmöglichkeiten bieten auch die Ketenmercaptale I. Ihre Reaktivität ist im allgemeinen geringer als die von II und III und stärker von den Substituenten X und Y abhängig. Die Ketenmercaptale sind im Gegensatz zu den Ketenacetalen aus methylenaktiven Verbindungen und Schwefelkohlenstoff leicht zugänglich, die Reste X und Y in weiten Grenzen variierbar.

#### REAKTIONEN DER KETENMERCAPTALE MIT AMINEN \*)

Ketenmercaptale I tauschen mit Ammoniak, prim. und sek. Aminen auch bei Aminüberschuß zunächst nur eine Alkylmercaptogruppe aus; es entstehen die Keten-*S,N*-acetale IV. Erst unter schärferen Bedingungen (mit Ammoniak z. B. bei 100°

\*) Ähnliche Arbeiten wurden von Herrn Dr. K. SWINCICKI, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, durchgeführt. In wechselseitigem Einverständnis wurden in Leverkusen die Reaktionen mit Diphenylpyrazolidindion, mit Pyrazolonen und ähnlichen heterocyclischen Verbindungen studiert, während wir uns mit den aliphatischen Verbindungen mit aktiver Methylengruppe beschäftigten. Eine Patentanmeldung erfolgte gemeinsam.

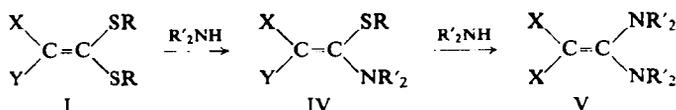
1) I. Mitteil.: R. GOMPPER und W. TÖPFL, Chem. Ber. **95**, 2861 [1962], vorstehend.

2) W. J. MIDDLETON und V. A. ENGELHARDT, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2788 [1958].

3) F. ARNDT und C. MARTIUS, Liebigs Ann. Chem. **499**, 246 [1932].

4) S. M. McELVAIN, Chem. Reviews **45**, 453 [1949]. H.-D. STACHEL, Chem. Ber. **93**, 756 [1960].

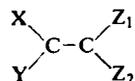
im Autoklaven) werden die Keten-*N,N*-acetale (Ketenaminale) V gebildet. Während die Substitution der ersten Alkylmercaptogruppe beim Bis-methylmercapto-methylenmalodinitril und -cyanessigester schon bei Raumtemperatur oder beim Erhitzen in Äthanol mit guten Ausbeuten gelingt, reagiert der Bis-methylmercapto-methylen-



malonester erst unter schärferen Bedingungen. Beim Bis-methylmercapto-methylenbenzylcyanid schließlich sowie bei den entsprechenden Derivaten des Acetophenons und Desoxybenzoin findet keine Umsetzung mehr statt. Es ist deshalb bemerkenswert, daß sich beim 3-Äthyl-5-[ $\alpha$ -methylmercapto- $\alpha$ -pyrrolidyl-(1)-methylene]-rhodanin<sup>5)</sup> die Methylmercaptogruppe durch eine Dimethylaminogruppe ersetzen läßt. Im Gegensatz zu den cyclischen Ketenacetalen<sup>2)</sup> reagieren cyclische Ketenmercaptale beim Erhitzen mit Aminen nicht unter Aufspaltung des Ringes.

Die IR-Spektren der Keten-*S,N*-acetale IV und Ketenaminale V (s. Tab. 1) zeigen die erwartete Verschiebung der Nitril- und Esterbanden nach kleineren Wellenzahlen. Sie ist, als Folge des größeren +M-Effekts der Aminogruppe, noch stärker ausgeprägt als bei den Ketenmercaptalen und Ketenhalbmercaptalen<sup>1)</sup>. Tautomeriefähige Derivate von IV und V liegen als echte Enamine vor; im Gebiet oberhalb von 3100/cm treten NH-Banden auf.

Tab. 1. IR-Spektren<sup>6)</sup> von Keten-*S,N*-acetalen und Ketenaminalen (cm<sup>-1</sup>)

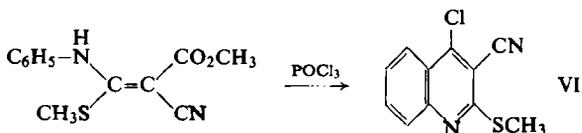


X	Y	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	$\nu$ CN	$\nu$ CO	$\delta$ NH <sub>2</sub>	$\delta$ NH	$\nu$ C=C
CN	CN	SCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	2225 2195	—	1649	—	1513
CN	CN	SCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH	2198 2190	—	—	1596	1522
CN	CN	SCH <sub>3</sub>	( <i>p</i> )CH <sub>3</sub> O·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH	2199 2181	—	—	1613	1532
CN	CN	SCH <sub>3</sub>	$\beta$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NH	2204	—	—	1604	1531
CN	CN	NH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH	2219 2186	—	1641	1601	1571
CN	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	2200	1658	1610	—	?
CN	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2187	1678	—	—	1552
CN	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH	2225	1659	—	1593	1569
CN	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	( <i>p</i> )CH <sub>3</sub> O·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH	2210	1671	—	1611	1535
CN	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	$\beta$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NH	2206	1668	—	1564	1551
CN	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH	2194	1660	1637	1590	1570
H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	—	1659	1633	—	1563

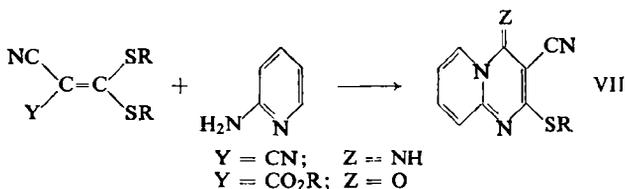
5) H. V. RINTELEN und O. RIESTER, Mitteil. Forsch. Lab. Agfa Leverkusen-München 1 65 [1955]; C. A. 51, 7913 [1957].

6) Die Zuordnung der Banden zwischen 1510 und 1650/cm erfolgte in Anlehnung an die Zuordnung für Spektren von entsprechenden Produkten aus Ketenacetalen<sup>2)</sup>.

Die *N*-Aryl-keten-*S,N*-acetale eignen sich als Ausgangsprodukte für die Herstellung von Chinolinderivaten, z. B. des 4-Chlor-2-methylmercapto-3-cyan-chinolins (VI) (diese Reaktion soll in anderem Zusammenhang ausführlicher behandelt werden):

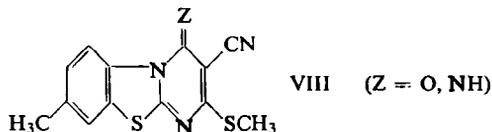


Bei prim. heterocyclischen Aminen schließt sich an die Verdrängung einer Alkylmercaptogruppe aus I ein Ringschluß an, der im Falle des  $\alpha$ -Amino-pyridins in die Reihe der Pyrido[1.2-*a*]pyrimidine VII führt:

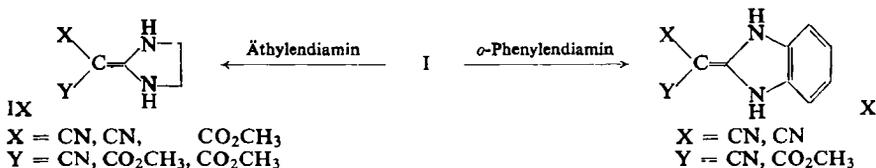


Daß die Methylmercaptogruppe durch die Aminogruppe des Aminopyridins und nicht, von der tautomeren Imino-dihydropyridin-Form ausgehend, durch die Ring-N-Iminogruppe substituiert wird, schließen wir aus dem Verlauf der Umsetzung des Äthoxymethylenmalonesters mit  $\alpha$ -Amino-pyridin<sup>7)</sup>.

Offenbar sind nicht alle Amino-Heterocyclen für diese Cyclisierung geeignet. Während z. B. aus I mit 2-Amino-6-methyl-benzthiazol die Benzthiazolo[3.2-*a*]pyrimidine VIII gebildet wurden, reagierte 2-Amino-pyrimidin unter vergleichbaren Bedingungen kaum.



Unter Austausch beider Alkylmercaptogruppen setzen sich die Ketenmercaptale I mit 1.2-Diaminen zu cyclischen Ketenaminalen um. Äthylendiamin liefert substituierte 2-Methylen-imidazolidine IX, auch Bis-methylmercapto-methylenmalonester reagiert auffallend glatt:



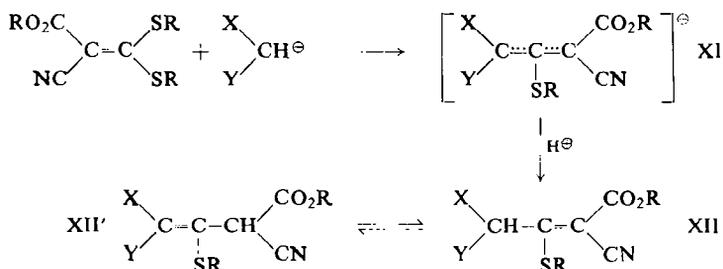
Mit *o*-Phenylendiamin erhält man substituierte 2-Methylen-benzimidazoline X. Die IR-Spektren der Verbindungen IX und X zeigen, daß es sich nicht um die tautomeren 2-Methyl-imidazoline und 2-Methyl-benzimidazole handelt.

<sup>7)</sup> G. R. LAPPIN, J. Amer. chem. Soc. 70, 3348 [1948].

Im Hinblick auf die Synthese von 3-Amino-pyrrolen haben wir u. a. auch Glycinerester mit I umgesetzt. Die Cyclisierung des in guter Ausbeute erhaltenen  $\beta$ -Methylmercapto- $\beta$ -[carb-äthoxymethyl-amino]- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-methylesters gelang jedoch nicht, was nach den Erfahrungen beim Phenylglycin-carbonsäure-diester<sup>8)</sup> nicht überrascht. Inzwischen ist uns durch Verwendung *N*-substituierter Glycinerester die Pyrrolsynthese gelungen; darüber soll später berichtet werden.

#### REAKTIONEN DER KETENMERCAPTALE MIT METHYLENAKTIVEN VERBINDUNGEN

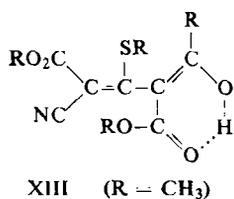
Ketenmercaptale I reagieren glatt mit Alkalimetallsalzen CH-acider Verbindungen zu tiefgelben Lösungen der Anionen XI. Durch Ansäuern erhält man daraus die farblosen 1.1.3.3-tetrasubstituierten 2-Alkylmercapto-propene(1) XII.



Die ausgeprägte Mesomeriestabilisierung des Anions XI erklärt die hohe Acidität der Propene XII.

Da die Umsetzung des Cyanessigesters mit Schwefelkohlenstoff so gelenkt werden kann<sup>1)</sup>, daß nach der Methylierung die eine Hälfte unverändert vorliegt, die andere in Bis-methylmercapto-methylen-cyanessigestern umgewandelt ist, versuchten wir, durch anschließende Zugabe der berechneten Menge Na-Methylat die Reaktion zum 2-Methylmercapto-1.3-dicarbomethoxy-1.3-dicyan-propen(1) weiterzuführen. Offenbar wird jedoch beim Ansäuern eine der beiden Nitrilgruppen verseift; man isoliert in guter Ausbeute das 2-Methylmercapto-1.3-dicarbomethoxy-3-carbaminy-1-cyan-propen(1).

Bei den IR-Spektren (s. Tab. 2) der Verbindungen XII ist auffallend, daß bei XIIc die Bande von  $\text{CO}_2\text{R}_{\text{nk}}$  fehlt, während im Bereich von  $\text{CO}_k$  dafür eine Doppelbande auftritt. Dies deutet darauf hin, daß XIIc so gut wie vollständig als chelatisiertes Enol (XIII) vorliegt.



Beim  $\alpha$ -Methyl-acetessigestern und  $\alpha,\gamma$ -Dimethyl-acetessigestern, die beide praktisch nicht enolisiert sind, tritt  $\text{CO}_2\text{R}_{\text{nk}}$  als starke Bande auf; eine Absorption im Gebiet zwischen 1570 und 1650/cm fehlt dagegen. Acetessigestern, der in Substanz zu etwa 7% enolisiert ist, nimmt eine Mittelstellung ein, denn  $\text{CO}_2\text{R}_{\text{nk}}$  ist als starke Bande neben einer schwachen bei 1640/cm vorhanden. Die übrigen Substanzen fügen sich zwanglos in dieses Schema ein. XIIa und XIIb sind praktisch vollständig enolisiert, die Bande von  $\text{CO}_{\text{nk}}$  fehlt (beim Acetylaceton, das zu 74% enolisiert ist, ist  $\text{CO}_{\text{nk}}$  noch in Form von zwei schwachen Banden sichtbar). XIIId und XIIe zeigen dagegen, wie Malonester selbst, keinerlei Anzeichen von Enolisierung.

Im Ammoniumsalz entspr. XIe sind als Folge der mesomeren Ladungsverteilung die Banden von  $\text{CO}_2\text{R}_{\text{nk}}$  und  $\text{CO}_2\text{R}_k$  verschwunden. Die Nitril- und Amidbanden liegen dagegen fast

<sup>8)</sup> D. VORLÄNDER, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 1683 [1902].

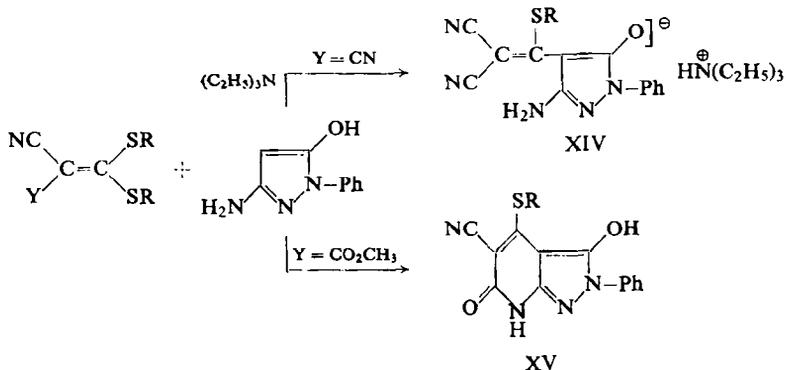
Tab. 2. IR-Spektren<sup>9)</sup> von 2-Methylmercapto-tetraacyl-propenen-(I) XII und Vergleichssubstanzen (cm<sup>-1</sup>)

			CN	CO <sub>2</sub> R <sub>nk</sub>	CO <sub>2</sub> R <sub>k</sub>	CO <sub>nk</sub>	CONH <sub>2</sub>	CO <sub>k</sub>
XII	X	Y						
a	COCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	2216	--	1717	--	--	1628 1581
b	COCH <sub>3</sub>	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2212	--	1720	--	--	1600 1660
c	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	2217	--	1709	--	--	1603
d	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2213	1780	1706	--	--	--
e	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CONH <sub>2</sub>	2218	1740	1713	--	1692 1598	--
XI:								
e	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CONH <sub>2</sub>	2223	--	--	--	1689 1581	--
Acetylaceton			--	--	--	(1731) (1712)	--	1620
Acetessigsäure-äthylester			--	1741	--	1722	--	(1640)
α-Methyl-acetessigsäure-äthylester			--	1738	--	1718	--	--
α,γ-Dimethyl-acetessigsäure-äthylester			--	1744	--	1716	--	--
Malonsäure-dimethylester			--	1760 1741	--	--	--	--

an der gleichen Stelle wie in XIIe. Anscheinend sind die Nitril- und die Amidgruppe an der Mesomeriestabilisierung der negativen Ladung nur wenig beteiligt, was möglicherweise mit dem Anstreben einer symmetrischen Ladungsverteilung zusammenhängt.

Die Delokalisierung der negativen Ladung in XI läßt beim Ansäuern zwei tautomere Verbindungen, XII und XII', erwarten. Aus Tab. 2 ist aber zu entnehmen, daß XII' nicht in nennenswerter Menge gebildet wird. Wie die Beispiele XII d und XII e lehren, ist für die Bevorzugung von XII gegenüber XII' die Möglichkeit zur Ausbildung eines Chelatringes nicht entscheidend.

Als methylenaktive Verbindungen können auch Heterocyklen eingesetzt werden. Aus Bis-methylmercapto-methylen-cyanessigsäure-methylester und 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5) haben wir z. B. den β-Methylmercapto-α-cyan-β-[1-phenyl-3-methyl-



<sup>9)</sup> CO<sub>2</sub>R<sub>nk</sub> und CO<sub>nk</sub> = nichtkonjugierte Ester- und Ketogruppen; CO<sub>2</sub>R<sub>k</sub> und CO<sub>k</sub> = konjugierte Ester- und Kctogruppen.

pyrazolon-(5)-yl-(4)]-acrylsäure-methylester erhalten (zur Umsetzung mit 3-Äthyl-rhodanin vgl. l. c.<sup>10,11</sup>). Auch 1-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5) reagiert primär als methylenaktive Verbindung; mit Bis-methylmercapto-methylen-malodinitril und Triäthylamin als Base kristallisiert aus der tiefroten Lösung ein orangefarbenes Triäthylammoniumsalz aus, dem nach Farbe und IR-Spektrum nur die Konstitution XIV zukommen kann. Verwendet man Bis-methylmercapto-methylen-cyanessigester, dann folgt auf die Substitution der Ringschluß zum Pyrazolo[3.4-*b*]pyridin XV.

Über die Umsetzung von Ketenmercaptalen mit Quartärsalzen von Methyl-Heterocyclen haben KENDALL und EDWARDS<sup>11,12</sup> berichtet.

Herrn Professor Dr. H. BREDERECK, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT 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. *2-Amino-2-methylmercapto-1-cyan-acrylnitril*: 3.4 g *2.2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylnitril* (0.02 Mol) wurden mit 30 ccm gesätt. äthanol.  $NH_3$ -Lösung 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach 12 Stdn. wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 229–230°. Ausb. 2.6 g (93% d. Th.).

$C_5H_5N_3S$  (139.2) Ber. C 43.15 H 3.62 N 30.19 Gef. C 43.09 H 3.82 N 30.41

2. *2-Amino-2-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester*: Aus 4.1 g *2.2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester* (0.02 Mol) wie vorstehend beschrieben. Aus Äthanol Schmp. 190–192°. Ausb. 3.4 g (98% d. Th.).

$C_6H_8N_2O_2S$  (172.2) Ber. C 41.84 H 4.68 N 16.27 Gef. C 42.05 H 4.78 N 15.81

3. *2-Dimethylamino-2-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester*: 2.3 g Na (0.1 g-Atom) wurden in 40 ccm Methanol gelöst, 8.2 g *Dimethylamin-hydrochlorid* (0.1 Mol) und 10.2 g *2.2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester* (0.05 Mol) zugegeben; anschließend erhitzte man die Mischung 15 Min. unter Rückfluß. Nach 11 Stdn. wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus wenig Methanol umkristallisiert; Schmp. 96–98°. Ausb. 8.3 g (83% d. Th.).

$C_8H_{12}N_2O_2S$  (200.3) Ber. C 47.98 H 6.04 N 13.99 Gef. C 47.89 H 5.69 N 13.53

4. *2-Anilino-2-methylmercapto-1-cyan-acrylnitril*: 3.4 g *2.2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylnitril* (0.02 Mol) wurden mit 2 ccm *Anilin* (0.02 Mol) und 25 ccm Äthanol 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Das ausgefallene Produkt wurde nach 12 Stdn. abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 174–176°. Ausb. 4.2 g (97% d. Th.).

$C_{11}H_9N_3S$  (215.3) Ber. C 61.37 H 4.21 N 19.52 Gef. C 61.15 H 4.26 N 19.38

5. *2-Anilino-2-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester*: Aus 4.1 g *2.2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester* (0.02 Mol) wie vorstehend beschrieben. Aus Methanol farblose Nadelchen vom Schmp. 79–81°. Ausb. 4.9 g (98% d. Th.).

$C_{12}H_{12}N_2O_2S$  (248.3) Ber. C 58.04 H 4.87 N 11.28 Gef. C 57.90 H 4.89 N 11.42

<sup>10</sup>) A. VAN DORMAEL, Sci. Ind. fotogr. 20, 169 [1949]; C. A. 44, 59 [1950].

<sup>11</sup>) J. D. KENDALL und H. D. EDWARDS, Engl. Pat. 610569 [1948]; C. A. 43, 7849 [1949].

<sup>12</sup>) J. D. KENDALL und H. D. EDWARDS, Amer. Pat. 2533233 [1950]; C. A. 45, 2804 [1951].

6. *2-Anisidino-2-methylmercapto-1-cyan-acrylnitril*: 6.8 g *2.2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylnitril* (0.04 Mol) wurden mit 5 g *p-Anisidin* (0.04 Mol) in 30 ccm Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das ausgefallene Produkt wurde nach 2 Stdn. abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 149—151°. Ausb. 8.9 g (90% d. Th.).

$C_{12}H_{11}N_3OS$  (245.3) Ber. C 58.75 H 4.52 N 17.13 Gef. C 58.44 H 4.49 N 16.74

7. *2-Anisidino-2-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester*: Aus 6.2 g *2.2-Bis-methylmercapto-acrylsäure-methylester* (0.03 Mol) wie vorstehend beschrieben. Aus Äthanol Schmp. 116—118°. Ausb. 7.5 g (90% d. Th.).

$C_{13}H_{14}N_2O_3S$  (278.3) Ber. C 56.10 H 5.07 N 10.07 Gef. C 55.91 H 4.96 N 9.91

8. *2-[β-Naphthylamino]-2-methylmercapto-1-cyan-acrylnitril*: 8.5 g *2.2-Bis-methylmercapto-acrylnitril* (0.05 Mol) wurden mit 7.2 g *β-Naphthalamine* (0.05 Mol) und 1 ccm Triäthylamin in 50 ccm Äthanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wurde 3 Tage stehen gelassen, das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus *n*-Butanol umkristallisiert; Schmp. 190—192°. Ausb. 6.5 g (49% d. Th.).

$C_{15}H_{11}N_3S$  (265.3) Ber. C 67.90 H 4.18 N 15.84 Gef. C 67.70 H 3.98 N 15.12

9. *2-[β-Naphthylamino]-2-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester*: Aus 10.2 g *2.2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester* (0.05 Mol) wie vorstehend beschrieben. Aus Äthanol Schmp. 108—110°. Ausb. 10.3 g (69% d. Th.).

$C_{16}H_{14}N_2O_2S$  (298.3) Ber. C 64.41 H 4.73 N 9.39 Gef. C 64.09 H 4.48 N 9.13

10. *2-Amino-2-anilino-1-cyan-acrylnitril*: 4.3 g *2-Anilino-2-methylmercapto-1-cyan-acrylnitril* (0.02 Mol) wurden mit 20 ccm gesätt. Äthanol.  $NH_3$ -Lösung 14 Stdn. im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Nach Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Dioxan umkristallisiert; Schmp. 236—238° (Zers.). Ausb. 2.8 g (76% d. Th.).

$C_{10}H_8N_4$  (184.2) Ber. C 65.20 H 4.38 N 30.42 Gef. C 65.35 H 4.45 N 30.36

11. *2-Amino-2-anilino-1-cyan-acrylsäure-methylester*: Aus 5.0 g *2-Anilino-2-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester* (0.02 Mol) wie vorstehend beschrieben. Aus Äthanol/Wasser Schmp. 173—175°. Ausb. 3.6 g (83% d. Th.).

$C_{11}H_{11}N_3O_2$  (217.2) Ber. C 60.82 H 5.10 N 19.35 Gef. C 60.37 H 5.06 N 19.52

12. *4-Chlor-2-methylmercapto-3-cyan-chinolin*: 15 g *2-Anilino-2-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester* (0.06 Mol) wurden in 20 ccm  $POCl_3$  auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles klar gelöst war. Dann wurde etwas abgekühlt und vorsichtig 0.5 ccm 85-proz. Phosphorsäure zugegeben, 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und nach 24 Stdn. der entstandene Sirup in Eiswasser eingerührt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert; farblose Nadelchen vom Schmp. 130—133°. Ausb. 1.4 g (30% d. Th.).

$C_{11}H_7ClN_2S$  (234.7) Ber. C 56.29 H 3.01 S 13.66 Gef. C 56.49 H 3.58 S 13.42

13. *2-[Dicyan-methylen]-imidazolidin*: 3.4 g *2.2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylnitril* (0.02 Mol) wurden unter Rühren in 25 ccm *Äthylendiamin* eingetragen. Nach 1 Stde. gab man 25 ccm Äthanol zu und erhitzte 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad. Nach Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 268—270° (Zers.). Ausb. 2.2 g (82% d. Th.).

$C_6H_6N_4$  (134.1) Ber. C 53.72 H 4.51 N 41.77 Gef. C 54.04 H 4.77 N 41.33

14. *2-[Carbomethoxy-cyan-methylen]-imidazolidin*: Aus 4.1 g *2.2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester* (0.02 Mol) wie vorstehend beschrieben. Aus Äthanol farblose Nadelchen vom Schmp. 236—239° (Zers.). Ausb. 2.9 g (87% d. Th.).

$C_7H_9N_3O_2$  (167.2) Ber. C 50.29 H 5.43 N 25.14 Gef. C 50.44 H 5.28 N 25.53

15. 2-[Dicarbomethoxy-methylen]-imidazolidin: 9.4 g 2.2-Bis-methylmercapto-1-carbomethoxy-acrylsäure-methylester (0.04 Mol) wurden mit 20 ccm Äthylendiamin vorsichtig erhitzt, bis unter Aufschäumen die Reaktion einsetzte. Nach Erkalten wurde mit wenig Methanol verdünnt, das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 153—155°. Ausb. 6.0 g (75% d. Th.).

$C_8H_{12}N_2O_4$  (200.2) Ber. C 47.99 H 6.04 N 14.00 Gef. C 48.01 H 5.59 N 14.36

16. 2-[Dicyan-methylen]-benzimidazol: 8.5 g 2.2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylnitril (0.05 Mol) wurden mit 5.4 g *o*-Phenylendiamin (0.05 Mol) und 2.8 ccm Triäthylamin (0.02 Mol) in 50 ccm Äthanol 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach 12 Stdn. wurde abgesaugt und aus Dimethylformamid/Methanol umkristallisiert; Schmp. über 320° (Zers.). Ausb. 4.6 g (50% d. Th.).

$C_{10}H_6N_4$  (182.2) Ber. C 65.92 H 3.32 N 30.76 Gef. C 65.11 H 3.25 N 29.64

17. 2-[Carbomethoxy-cyan-methylen]-benzimidazol: Aus 10.2 g 2.2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester (0.05 Mol) wie vorstehend beschrieben. Aus *n*-Butanol Schmp. 286—288° (Zers.). Ausb. 10.1 g (94% d. Th.).

$C_{11}H_9N_3O_2$  (215.2) Ber. C 61.39 H 4.21 N 19.53 Gef. C 61.59 H 3.99 N 19.75

18. 2-Methylmercapto-3-cyan-pyrido[1.2-*a*]pyrimidon-(4): 4.1 g 2.2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester (0.02 Mol) wurden mit 2.4 g 2-Amino-pyridin (0.025 Mol) in 25 ccm *n*-Butanol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Dimethylformamid umkristallisiert; blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 231—233°. Ausb. 3.2 g (74% d. Th.).

$C_{10}H_7N_3OS$  (217.2) Ber. C 55.28 H 3.25 N 19.34 Gef. C 54.78 H 3.18 N 18.77

19. 2-Methylmercapto-3-cyan-pyrido[1.2-*a*]pyrimidon-(4)-imid: 3.4 g 2.2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylnitril (0.02 Mol) wurden mit 2.4 g 2-Amino-pyridin (0.025 Mol) in 25 ccm Äthanol 45 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert; gelbe Nadelchen vom Schmp. 207—210° (Zers.).

$C_{10}H_8N_4S$  (216.3) Ber. C 55.53 H 3.73 N 25.91 Gef. C 55.61 H 3.82 N 25.25

20. 2-Methylmercapto-8-methyl-3-cyan-pyrimido[2.1-*b*]benzthiazolon-(4): 6.2 g 2.2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester (0.03 Mol) wurden mit 5 g 2-Amino-6-methyl-benzthiazol (0.03 Mol) in 25 ccm *n*-Butanol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Dimethylformamid umkristallisiert; Schmp. 307—309° (Zers.). Ausb. 4.0 g (46% d. Th.).

$C_{13}H_9N_3OS_2$  (287.4) Ber. C 54.33 H 3.16 N 14.62 Gef. C 54.22 H 3.47 N 14.47

21. 2-Methylmercapto-8-methyl-3-cyan-pyrimido[2.1-*b*]benzthiazolon-(4)-imid: 5.1 g 2.2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylnitril (0.03 Mol) wurden mit 5 g 2-Amino-6-methyl-benzthiazol (0.03 Mol) und 1.4 ccm Triäthylamin (0.01 Mol) in 25 ccm Äthanol 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus *n*-Butanol umkristallisiert; hellgelbe Nadelchen, Schmp. 260—265° (Zers.). Ausb. 1.1 g (13% d. Th.).

$C_{13}H_{10}N_4S_2$  (286.4) Ber. C 54.52 H 3.52 N 19.57 Gef. C 55.03 H 3.76 N 19.95

22. 2-[Carbäthoxymethyl-amino]-2-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester: 4.1 g 2.2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester (0.02 Mol) wurden mit 2.8 g Glycin-äthylester-hydrochlorid (0.02 Mol) und 4.2 ccm Triäthylamin (0.03 Mol) in 20 ccm Äthanol 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach 12 Stdn. wurde mit Wasser verdünnt, das ausgefallene

Produkt abgesaugt und aus Methanol mit A-Kohle umkristallisiert; farblose Nadelchen, Schmp. 98–100°. Ausb. 5.0 g (96% d. Th.).

$C_{10}H_{14}N_2O_4S$  (258.3) Ber. C 46.50 H 5.46 N 10.85 Gef. C 46.44 H 5.86 N 11.09

23. *2-Methylmercapto-3,3-diacetyl-1-cyan-crotonsäure-methylester*: 1.2 g Na (0.05 g-Atom) wurden in 20 ccm Methanol gelöst und 5.2 ccm *Acetylaceton* (0.05 Mol) zugegeben. Nach 30 Min. wurden 10.2 g *2,2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester* (0.05 Mol) eingetragen. Nach 3 Tagen wurde mit Wasser verdünnt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 108–110°. Ausb. 10.7 g (84% d. Th.).

$C_{11}H_{13}NO_4S$  (255.3) Ber. C 51.75 H 5.13 N 5.49 Gef. C 51.76 H 5.07 N 5.90

24. *2-Methylmercapto-3-acetyl-3-benzoyl-1-cyan-crotonsäure-methylester*: Aus 8.1 g *Benzoylaceton* (0.05 Mol) wie vorstehend beschrieben. Aus Methanol Schmp. 124–126°. Ausb. 9.2 g (58% d. Th.).

$C_{16}H_{15}NO_4S$  (317.4) Ber. C 60.55 H 4.76 N 4.41 Gef. C 60.50 H 4.69 N 4.47

25. *3-Methylmercapto-2-acetyl-4-cyan-gluactonsäure-dimethylester*: Mit 6 ccm *Acetessigsäure-methylester* (0.05 Mol) wie vorstehend beschrieben. Aus Methanol Schmp. 97–98°. Ausb. 12.9 g (95% d. Th.).

$C_{11}H_{13}NO_5S$  (271.3) Ber. C 48.69 H 4.83 N 5.16 Gef. C 48.55 H 4.78 N 5.42

26. *3-Methylmercapto-2-carbomethoxy-4-cyan-glutaconsäure-dimethylester*: Mit 5.8 ccm *Malonsäure-dimethylester* (0.05 Mol) wie vorstehend beschrieben. Aus Dioxan/Methanol Schmp. 159–161°. Ausb. 10.9 g (76% d. Th.).

$C_{11}H_{13}NO_6S$  (287.3) Ber. C 45.98 H 4.56 N 4.88 Gef. C 45.50 H 4.55 N 4.86

27. *3-Methylmercapto-2-carbamoyl-4-cyan-glutaconsäure-dimethylester*: 23 g Na wurden in 300 ccm Methanol gelöst und bei 20° 90 ccm *Cyanessigsäure-methylester* (1 Mol) zugegeben. Dann kühlte man auf 5° ab und tropfte 30 ccm  $CS_2$  (0.5 Mol) zu (Temperatur nicht über 25°). Nach 30 Min. wurden bei 5° 95 ccm *Dimethylsulfat* (1 Mol) zugetropft (Temperatur nicht über 25°). Nach 30 Min. wurden 11.5 g Na (0.5 g-Atom), gelöst in 200 ccm Methanol, zugegeben. Nach 3 Tagen wurde mit Wasser auf 2 l verdünnt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wurde nach 24 Stdn. abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert; farblose Blättchen, Schmp. 161–162°. Ausb. 110 g (81% d. Th.).

$C_{10}H_{12}N_2O_5S$  (272.3) Ber. C 44.11 H 4.44 N 10.29 S 11.78  
Gef. C 43.92 H 4.11 N 10.46 S 11.63

5.5 g der Verbindung (0.02 Mol) wurden mit 25 ccm Äthanol.  $NH_3$ -Lösung 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach 8 Tagen wurden die gelben Kristalle des *Ammoniumsalzes* abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 132–133° (Zers.). Ausb. 5.5 g (95% d. Th.).

$C_{10}H_{15}N_3O_5S$  (289.3) Ber. C 41.51 H 5.23 N 14.53 Gef. C 42.10 H 5.25 N 14.12

Mit 7 ccm *Triäthylamin* in 25 ccm Methanol entstand, wie vorstehend beschrieben, das *Triäthylammoniumsalz*, das aus Methanol umkristallisiert wurde; Schmp. 121–123° (Zers.). Ausb. 5.0 g (67% d. Th.).

$C_{16}H_{27}N_3O_5S$  (373.5) Ber. C 51.45 H 7.29 N 11.25 Gef. C 51.11 H 6.78 N 11.04

28. *2-Methylmercapto-1-cyan-2-[1-phenyl-3-methyl-5-hydroxy-pyrazolyl-(4)]-acrylsäure-methylester*: Mit 8.7 g *1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)* (0.05 Mol) wie unter Versuch 23. beschrieben. Aus Eisessig Schmp. 223–226° (Zers.). Ausb. 15.5 g (94% d. Th.).

$C_{16}H_{15}N_3O_3S$  (329.4) Ber. C 58.34 H 4.59 N 12.76 Gef. C 58.69 H 4.80 N 12.73

29. *2-Methylmercapto-1-cyan-2-[1-phenyl-3-amino-pyrazolon-(5)-yl-(4)]-acrylnitril*: 3.4 g *2.2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylnitril* (0.02 Mol) wurden mit 3.5 g *1-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5)* (0.02 Mol) und 3.5 ccm *Triäthylamin* (0.025 Mol) in 25 ccm Äthanol 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wurde abgesaugt und das Triäthylammoniumsalz aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 166–168° (Zers.). Ausb. 7.4 g (93% d. Th.).

$C_{14}H_{11}N_5OS \cdot C_6H_5N$  (398.5) Ber. C 60.27 H 6.58 S 8.05 Gef. C 60.47 H 6.66 S 7.97

30. *2-Phenyl-3-hydroxy-4-methylmercapto-5-cyan-pyrazolo[3.4-b]pyridon-(6)*: Aus 4.1 g *2.2-Bis-methylmercapto-1-cyan-acrylsäure-methylester* (0.02 Mol) wie vorstehend beschrieben. Nach Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit konz. Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert; Schmp. 249–252° (Zers.). Ausb. 4.0 g (67% d. Th.).

$C_{14}H_{10}N_4O_2S$  (298.3) Ber. C 56.37 H 3.38 N 18.78 Gef. C 56.53 H 3.66 N 18.16

---