

Hans Behringer und Kurt Falkenberg

Synthesen mit vinylogenen Säurederivaten, VII¹⁾

β - β -Substituierte 5-Äthyliden-rhodanine

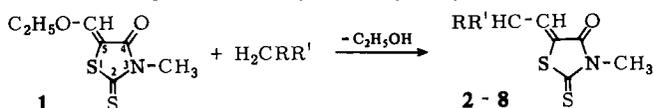
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 26. März 1965)

5-Äthoxymethylen-rhodanine **1** lassen sich mit aktiven Methylenverbindungen und tertiären Basen zu β - β -disubstituierten 5-Äthyliden-rhodaninen **2–8** kondensieren; mit Enaminen entstehen Merocyanine **10–13**. — Mit Diazomethan reagieren die stark aciden 5-Äthyliden-rhodanine unter Methylierung des Thiocarbonylschwefels am Ring zu Betainen **17**, die ihrerseits Kondensationen mit aktiven Methylenverbindungen oder Piperidin unter Abspaltung von Methylmercaptan eingehen.

5-Chlormethylen-rhodanine reagieren als vinyloge Säurechloride mit metallorganischen Verbindungen, CH-aktiven Heterocyclen sowie mit Aromaten nach Friedel-Crafts²⁾. Für die Kondensation mit aliphatischen CH-aciden Verbindungen verwendet man zweckmäßiger die entsprechenden 5-Äthoxymethylen-rhodanine **1** und **9**. So kondensiert z. B. 3-Methyl-5-äthoxymethylen-rhodanin (**1**) in Gegenwart von 1 Moläquiv. tertiärer Base (Triäthylamin, Pyridin) glatt mit den in Spalte 1 der Tab. aufgeführten aktiven Methylenverbindungen zu gelben bis roten, stark aciden, in der Seitenkette substituierten 5-Äthyliden-rhodaninen **2–8** (Tab., Spalte 2). Zum Teil wurden die Verbindungen **2–8** in Form ihrer wasserlöslichen Triäthylammoniumsalze (ν_{NH} : 2700–2800/cm, KBr) isoliert, aus welchen sie freigesetzt werden können.

β - β -Substituierte 3-Methyl-5-äthyliden-rhodanine durch Kondensation von aktiven Methylenverbindungen mit 3-Methyl-5-äthoxymethylen-rhodanin



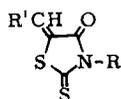
Aktive Methylenverbindung	3-Methyl-rhodanin R	R'	% Ausb.	Formel
Acetessigsäure-äthylester	CH ₃ CO	C ₂ H ₅ O ₂ C	92	2
Acetylaceton	CH ₃ CO	CH ₃ CO	90	3
Benzoylessigsäure-äthylester	C ₆ H ₅ CO	C ₂ H ₅ O ₂ C	82	4
Cyanessigsäure-äthylester	CN	C ₂ H ₅ O ₂ C	75	5
Cyanessigsäure-äthylester	CN	C ₂ H ₅ O ₂ C	67	(5)
Benzoylacetonitril	C ₆ H ₅ CO	CN	75	6
Malodinitril	CN	CN	95	7
Dihydroresorcin	$\text{OC} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO}$		57	8

¹⁾ VI. Mitteil.: H. Behringer und K. Falkenberg, Chem. Ber. **96**, 1428 (1963).

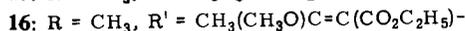
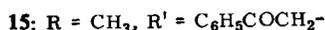
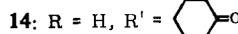
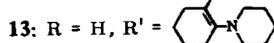
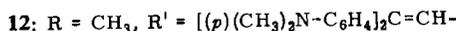
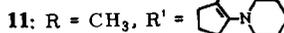
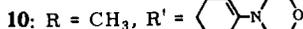
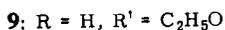
²⁾ H. Behringer, E. Dillinger, H. Suter und K. Kohl, Chem. Ber. **91**, 2773 (1958).

Schwach CH-acide Ketone oder Aldehyde lassen sich auf dem Umweg über ihre Enamine acylieren³⁾. 1-Morpholino-cyclohexen-(1), 1-Piperidino-cyclopenten-(1) und das enaminihnliche asymm. Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-äthylen lieferten mit dem vinylogenen Ester **1** erwartungsgemäß die Merocyanine **10–12**.

Mit 5-Äthoxymethylen-rhodanin (**9**) und 1-Piperidino-cyclohexen-(1) entstand analog **13**, aus dem sich mit Säuren leicht Piperidin abspalten ließ. Da der Rhodaninring unter diesen Bedingungen stabil ist, kann es sich bei dem braunen Verseifungsprodukt nur um das Keton **14** handeln.



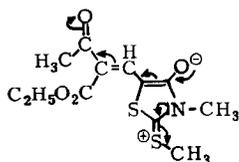
9 - 16



Schließlich ließ sich auch Acetophenon mit **1** in Gegenwart von 1.05 Moläquiv. Natriumalkoholat zum Phenacylderivat **15** verknüpfen.

Die starke Acidität der Rhodanine **2–8** könnte auf eine Enolisierung der zur exocyclischen Doppelbindung β -ständigen Acylgruppen zurückgeführt werden. Am Beispiel **2** versuchten wir deshalb mittels Diazomethan zum entsprechenden Enoläther **16** zu gelangen. Zwar wurde ein Produkt der erwarteten Zusammensetzung erhalten, doch reagierte es mit Piperidin bzw. mit Malodinitril und Benzoylacetoneitril in Gegenwart tertiärer Basen unter Abspaltung von Methylmercaptan. Offenbar war die Methylierung am Thiocarbonylschwefel des Rhodaninrings erfolgt; dem Methylierungsprodukt kommt also die Struktur eines resonanzstabilisierten Betains **17** zu.

Methylierungen von Rhodaninfarbstoffen mit Methyljodid oder Dimethylsulfat sind in der Patentliteratur^{4,5)} und von *A. van Dormael*⁶⁾ beschrieben worden. Der-



17

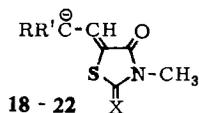
artige Salze kondensieren in basischem Medium unter Mercaptan-Abspaltung mit CH-aciden Verbindungen⁴⁻⁶⁾. Bei der Reaktion des Betains **17** mit Malodinitril und Triäthylamin erhielten wir ein Triäthylammoniumsalz, dem wir analog die Konstitution **18** zuschreiben. Dem Umsetzungsprodukt von **17** mit Piperidin kommt dann die Betainstruktur **20** zu.

³⁾ *G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesmann, J. Szmuskovicz und R. Terell, J. Amer. chem. Soc.* **85**, 207 (1963).

⁴⁾ *I. G. Farbenindustrie A. G., Engl. Pat.* 505 839 (1939), *C. A.* **33**, 9170⁸ (1939).

⁵⁾ *J. D. Kendall, Engl. Pat.* 487 051 (1938), *C. A.* **32**, 8789⁹ (1938); *I. G. Farbenindustrie A. G., Engl. Pat.* 509 927 (1939), *C. A.* **34**, 4278⁸ (1940).

⁶⁾ *A. van Dormael, Bull. Soc. chim. belges* **58**, 403 (1949); *Z. D. Sytnik, I. I. Levkoev, M. V. Deichmeister und L. D. Zhilina, Zhur. Obshei Khim.* **22**, 1228 (1952), *C. A.* **47**, 1511 (1953).



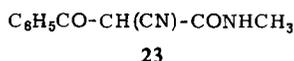
18: R = CH₃CO, R' = CO₂C₂H₅, X = (NC)₂C=

19: R = CH₃CO, R' = CO₂C₂H₅, X = (NC)(C₆H₅CO)C=

20: R = CH₃CO, R' = CO₂C₂H₅, X =

21: R = R' = CN, X = CH₃S[⊖]=

22: R = R' = CN, X =



Den Beweis für die 2-Substitution am Rhodaninring lieferte der alkalische Abbau des zu **18** analogen Kondensationsproduktes **19** (aus **17**, Benzoylacetoneitril und Triäthylamin). Es entstand ein Säureamid, dem wir aufgrund des IR-Spektrums (NH-Bande bei 3350, CN-Bande bei 2230 und „Phenylbanden“ bei 690 und 750/cm) die Konstitution **23** zuschreiben.

Die Diazomethan-Methylierung des Thiocarbonylschwefels zu einem Betain **21** ließ sich auch auf das Triäthylammoniumsalz von **7** übertragen. **21** lieferte mit Piperidin das zu **20** analoge Betain **22**.

Für die Gewährung eines Forschungsstipendiums dankt der eine von uns (K. F.) der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, die die Arbeit auch durch Sachmittel unterstützt hat.

Beschreibung der Versuche*)

1. *3-Methyl-5-[β-acetyl-β-äthoxycarbonyl-äthyliden]-rhodanin (2)*: 2.50 g (12.5 mMol) *3-Methyl-5-äthoxymethylen-rhodanin (1)*, 1.70 g (12.8 mMol) *Acetessigsäure-äthylester* und 1.50 g (14.8 mMol) *Triäthylamin* wurden in 30 ccm Methylenchlorid gelöst. Nach 24stdg. Aufbewahren schüttelte man mit dem gleichen Vol. 2*n* HCl kräftig durch, wusch mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und vertrieb das Methylenchlorid i. Vak. Der Rückstand lieferte aus Isopropylalkohol 3.30 g (92%) gelbe Nadeln mit Schmp. 106°.

Bei größeren Ansätzen verdampft man zweckmäßig zuerst das Lösungsmittel, nimmt hier etwas Wasser auf und fällt das Rhodanin durch verd. Säure.

C₁₁H₁₃NO₄S₂ (287.4) Ber. C 45.97 H 4.56 N 4.87 S 22.32

Gef. C 46.18 H 4.30 N 4.80 S 22.80

2. *3-Methyl-5-[β,β-diacetyl-äthyliden]-rhodanin (3)*: Eine Lösung von 20.0 g (100 mMol) **1**, 10.0 g (100 mMol) *Acetylaceton* und 10.0 g (100 mMol) *Triäthylamin* in 50 ccm Methylenchlorid wurde nach zwei Tagen, wie unter 1. (letzter Absatz) angegeben, aufgearbeitet: 23.0 g (90%). Aus Isopropylalkohol gelbe Nadeln, Schmp. 141–143°.

C₁₀H₁₁NO₃S₂ (257.3) Ber. C 46.67 H 4.31 N 5.45 S 24.92

Gef. C 46.89 H 4.35 N 5.78 S 24.60

3. *3-Methyl-5-[β-benzoyl-β-äthoxycarbonyl-äthyliden]-rhodanin (4)*: 4.0 g (20 mMol) **1** sowie 1.9 g (20 mMol) *Benzoylessigsäure-äthylester* wurden, in 30 ccm Methylenchlorid gelöst, nach Zugabe von 2.0 g (20 mMol) *Triäthylamin* über Nacht stehengelassen. Aufarbeitung wie bei 1. (letzter Absatz) lieferte 5.7 g (82%) gelbe Kristalle, aus Isopropylalkohol Schmp. 126°.

C₁₆H₁₅NO₄S₂ (349.4) Ber. C 54.98 H 4.33 N 4.01 S 18.30

Gef. C 54.92 H 4.31 N 4.37 S 18.19

4. *3-Methyl-5-[β-äthoxycarbonyl-β-cyan-äthyliden]-rhodanin (5)*

a) *Triäthylammoniumsalz*: 15.0 g (75.0 mMol) **1**, 8.6 g (76 mMol) *Cyanessigsäure-äthylester* und 7.5 g (75 mMol) *Triäthylamin* wurden in 50 ccm Methylenchlorid über Nacht stehenge-

*) Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

lassen. Die Lösung färbte sich unter Erwärmung rasch gelb. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieb ein rotgelbes Harz, das nach Anreiben mit Essigester langsam kristallisierte: 18.5 g (67%); aus Essigester gelbe Kristalle vom Schmp. 155—157°.

$C_6H_{16}N[C_{10}H_9N_2O_3S_2$ (371.5) Ber. C 51.73 H 6.78 N 11.31 S 17.26
Gef. C 52.01 H 7.03 N 11.28 S 17.03

b) Eine Lösung von 2.0 g (5.4 mMol) des *Triäthylammoniumsalzes* in 20 ccm Methylenchlorid schüttelte man mit dem gleichen Vol. 2*n* H_2SO_4 kräftig, wobei sich langsam blättrige, braune Kristalle abschieden. Das Gemisch wurde abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen: 1.1 g (76%); aus Eisessig braune Blättchen vom Schmp. 151—155°.

$C_{10}H_{10}N_2O_3S_2$ (270.3) Ber. C 44.43 H 3.73 N 10.37 Gef. C 44.58 H 3.94 N 10.23

5. *Triäthylammoniumsalz des 3-Methyl-5-[β-benzoyl-β-cyan-äthyliden]-rhodanins* (6): 2.00 g (10.0 mMol) **1** und 1.50 g (10.5 mMol) *Benzoylacetonitril* in 20 ccm Methylenchlorid wurden mit 1.0 g (10 mMol) *Triäthylamin* versetzt. Nach 5 Stdn. destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und rieb den Rückstand mit Butylacetat an: 3.0 g (75%); orangefarbene Kristalle aus Essigester/Acetonitril, Schmp. 140—141°.

$C_6H_{16}N[C_{14}H_9N_2O_2S_2$ (403.6) Ber. C 59.36 H 6.25 N 10.41 S 15.89
Gef. C 59.58 H 6.33 N 9.94 S 15.82

6. a) *Triäthylammoniumsalz des 3-Methyl-5-[β,β-dicyan-äthyliden]-rhodanins* (7)

6.0 g (30 mMol) **1** und 2.0 g (30 mMol) *Malodinitril* wurden in 30 ccm Methylenchlorid gelöst und nach Zugabe von 3.0 g (30 mMol) *Triäthylamin* 3 Stdn. aufbewahrt. Nach Vertreibung des Lösungsmittels i. Vak. wurde der kristalline Rückstand aus *n*-Butylacetat umkristallisiert: 9.8 g (95%) rotgelbe Nadeln vom Schmp. 93—95°.

$C_6H_{16}N[C_8H_4N_3OS_2$ (324.5) Ber. C 51.82 H 6.19 N 17.27 S 19.76
Gef. C 51.74 H 6.21 N 16.89 S 19.32

IR (KBr): NH^{\oplus} 2690, 2750; CN 2190, 2220; CO 1650/cm.

UV (in Dioxan): λ_{max} = 447 m μ (ϵ = 23400).

b) *Pyridiniumsalz des 5-[β,β-Dicyan-äthyliden]-rhodanins*

Eine Lösung von 2.0 g (10.6 mMol) **9** und 0.7 g (10.6 mMol) *Malodinitril* in 20 ccm Pyridin ließ man über Nacht stehen, zog anschließend das Lösungsmittel ab und kristallisierte die hinterbliebenen gelbbraunen Kristalle aus Acetonitril um: 1.9 g (62%), Schmp. 205°.

$C_5H_6N[C_7H_2N_3OS_2$ (288.4) Ber. C 49.99 H 2.80 N 19.44 S 22.25
Gef. C 49.67 H 2.65 N 19.10 S 21.97

7. *Triäthylammoniumsalz des 3-Methyl-5-[2.6-dioxo-cyclohexylmetylen]-rhodanins* (8): 2.00 g (10.0 mMol) **1**, 1.20 g (10.6 mMol) *Dihydroresorcin* und 1.00 g (10.0 mMol) *Triäthylamin* wurden in 20 ccm Methylenchlorid gelöst. Nach 5 Stdn. vertrieb man das Lösungsmittel auf dem Dampfbad und kristallisierte den Rückstand aus Essigester/Acetonitril um: 2.1 g (57%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 167—170°.

$C_6H_{16}N[C_{11}H_{10}NO_3S_2$ (370.5) Ber. C 55.10 H 7.07 N 7.56 S 17.31
Gef. C 54.99 H 7.39 N 7.48 S 17.16

Bei Versuchen, Dibenzoylmethan unter den gleichen Bedingungen mit **1** zu kondensieren, wurden nur Harze erhalten. Die Lösungen nahmen auch nach tagelangem Stehen nicht die für die Kondensationsprodukte charakteristische gelbe Farbe an.

8. *3-Methyl-5-[2-morpholino-cyclohexenylmetylen]-rhodanin* (10): 10.5 g (50.0 mMol) **1** und 8.0 g (51.0 mMol) *1-Morpholino-cyclohexen-(1)* wurden in 30 ccm Methylenchlorid 3 Tage aufbewahrt. Von den abgeschiedenen Kristallen filtrierte man ab und dampfte die

Mutterlauge i. Vak. ein. Der Rückstand wurde aus Butylacetat umkristallisiert: 11.0 g (65%) rote Nadeln vom Schmp. 188–189°.

$C_{15}H_{20}N_2O_2S_2$ (324.5) Ber. C 55.52 H 6.21 N 8.64 Gef. C 55.16 H 6.20 N 8.77

9. *3-Methyl-5-[2-piperidino-cyclopentenylmethyl]-rhodanin (11)*: Die Lösung von 5.00 g (24.6 mMol) **1** und 4.00 g (24.8 mMol) *1-Piperidino-cyclopenten-(1)* in 50 ccm Methylenchlorid war nach 10 Stdn. tiefrot. Der Eindampf-Rückstand wurde mit Essigester angerieben: 5.3 g (70%) rote Kristalle, die nach Umlösen aus Essigester bei 123–125° schmolzen.

$C_{15}H_{20}N_2OS_2$ (308.5) Ber. C 58.40 H 6.51 N 9.09 Gef. C 58.67 H 6.75 N 8.90

10. *3-Methyl-5-[γ,γ -bis-(*p*-dimethylamino-phenyl)-allyliden]-rhodanin (12)*: 2.00 g (10.0 mMol) **1** und 2.70 g (10.3 mMol) *1.1-Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-äthyl*en wurden in 20 ccm Eisessig 10 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten 3.6 g (85%) grün irrisierende, feine Nadeln aus; aus Eisessig Schmp. 225–230° (Zers.).

$C_{23}H_{25}N_3OS_2$ (423.6) Ber. C 65.21 H 5.95 N 10.16 Gef. C 65.13 H 5.96 N 10.13

UV (in Methylenchlorid): $\lambda_{max} = 514 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 41000$).

11. *5-[2-Piperidino-cyclohexenylmethyl]-rhodanin (13)*: 1.00 g (5.3 mMol) **9** und 0.90 g (5.5 mMol) *1-Piperidino-cyclohexen-(1)* in 20 ccm Methylenchlorid wurden nach 15 Stdn. vom Lösungsmittel befreit. Waschen des tiefroten kristallinen Rückstands mit Äther gab 1.4 g (86%) violettrote Kristalle; aus Chloroform Schmp. 161–163° (Zers.).

$C_{15}H_{20}N_2OS_2$ (308.5) Ber. C 58.40 H 6.54 N 9.09 S 20.79

Gef. C 58.45 H 6.56 N 9.20 S 21.17

12. *5-[2-Oxo-cyclohexylmethyl]-rhodanin (14)*: 6.00 g (19.5 mMol) **13** wurden in 50 ccm siedendem Eisessig gelöst und mit 10 ccm Wasser versetzt. Die sich rasch gelb färbende Lösung kühlte man nach 15 Min. ab und goß in das vierfache Vol. Wasser ein. Das ausfallende gelbe Pulver wurde aus Acetonitril zu 3.5 g (73%) braunen Kristallen vom Schmp. 162–163° umgelöst. Die Substanz muß längere Zeit bei 80° getrocknet werden, da sie das Lösungsmittel nur schwer abgibt.

$C_{10}H_{11}NO_2S_2$ (241.3) Ber. C 49.77 H 4.60 N 5.81 S 26.57

Gef. C 49.72 H 4.70 N 6.27 S 26.89

Das gleiche Produkt entstand beim Schütteln einer Lösung von **13** in Methylenchlorid mit 2*n* HCl.

13. *3-Methyl-5-[β -benzoyl-äthyliden]-rhodanin (15)*: 5.00 g (24.6 mMol) **1** und 3.00 g (25.0 mMol) *Acetophenon* wurden nach Zusatz einer Lösung von 26.0 mMol *Natriumäthylat* (0.60 g Na) in 40 ccm Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann mit Wasser versetzt und mit 2*n* H₂SO₄ neutralisiert. Dabei fielen 4.9 g (53%) eines gelben Niederschlags an, der aus Acetonitril zu gelben Kristallen vom Schmp. 155–158° umgelöst wurde.

$C_{13}H_{11}NO_2S_2$ (277.4) Ber. C 56.28 H 4.00 N 5.06 Gef. C 56.19 H 4.46 N 5.20

14. *Methylierung des Rhodanins 2 mit Diazomethan zum Betain 17*: 25.0 g (87.0 mMol) **2** wurden in 50 ccm Äther suspendiert und unter Eiskühlung langsam mit einer ätherischen Lösung von *Diazomethan* bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung versetzt. Die abgetrennten Kristalle wurden abfiltriert und aus Eisessig umgelöst: 15.0 g (59%); aus Dioxan gelbbraune Kristalle vom Schmp. 210–215° (Zers.).

$C_{12}H_{15}NO_4S_2$ (301.4) Ber. C 47.82 H 5.02 N 4.65 Gef. C 48.09 H 4.88 N 4.45

UV (in Dioxan): $\lambda_{max} (\epsilon) = 460$ (31100), 339 (5400), 256 m μ (18500). UV (in Methylenchlorid): $\lambda_{max} (\epsilon) = 458$ (25000), 335 (4600), 257 m μ (15400).

15. *Triäthylammoniumsalz des 4-Oxo-3-methyl-2-dicyanmethylen-5-[β-acetyl-β-äthoxycarbonyl-äthyliden]-thiazolidins (18)*: Die Lösung von 0.50 g (1.60 mMol) **17** und 0.11 g (1.70 mMol) *Malodinitril* in 20 ccm Methylenchlorid versetzte man unter Schütteln langsam mit 0.17 g (1.70 mMol) *Triäthylamin*. Nach 30 Min. wurde das Lösungsmittel i. Vak. vertrieben und der Rückstand aus Essigester zu 0.65 g (93%) gelbroten Nadeln vom Schmp. 162–164° umkristallisiert.

$C_6H_{16}N[C_{14}H_{12}N_3O_4S$ (420.5) Ber. C 57.12 H 6.71 N 13.32 S 7.63
Gef. C 56.85 H 6.80 N 13.44 S 7.53

IR (KBr): NH^{\oplus} 2780; CN 2200/cm.

UV (in Dioxan): λ_{max} (ϵ) = 459 (24400), 380 (16500), 297 m μ (14000).

16. *4-Oxo-3-methyl-5-[β-acetyl-β-äthoxycarbonyl-äthyliden]-thiazolidin-2-piperidiniumbetain (20)*: 0.50 g (1.60 mMol) **17** lösten sich in 15 ccm Methylenchlorid bei 5 min. Schütteln mit 0.15 g (1.80 mMol) *Piperidin* (Geruch nach Methylmercaptan). Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und der harzige Rückstand mit Äther angerieben: 0.52 g (93%) glänzende gelbe Blättchen aus Essigester; Schmp. 205–207° (Zers.). Bei längeren Reaktionszeiten tritt völlige Verharzung ein.

$C_{16}H_{22}N_2O_4S$ (338.4) Ber. C 56.77 H 6.55 N 8.28 Gef. C 56.83 H 6.66 N 8.10

UV (in Dioxan): λ_{max} (ϵ) = 442 (12800), 248 (12800). UV (in Methylenchlorid): λ_{max} = 445 (39000), 247 m μ (13500).

17. *4-Oxo-3-methyl-2-[benzoyl-cyan-methylen]-5-[β-acetyl-β-äthoxycarbonyl-äthyliden]-thiazolidin (19)*: 4.00 g (13.3 mMol) **17** und 2.00 g (13.8 mMol) *Benzoylacetoniiril*, in 20 ccm Methylenchlorid suspendiert, rührte man 3 Stdn. mit 1.40 g (14.0 mMol) *Triäthylamin*. Dann wurde mit 2*n* H_2SO_4 intensiv durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft; es hinterblieben 3.5 g (66%) gelbbraune Kristalle; aus Acetonitril ockerfarbene Nadeln vom Schmp. 195°.

$C_{20}H_{18}N_2O_5S$ (389.4) Ber. C 60.28 H 4.56 N 7.03 S 8.05
Gef. C 60.12 H 4.69 N 6.97 S 7.92

18. *Alkalischer Abbau von 19 zu Benzoyl-cyan-essigsäure-methylamid (23)*: 0.50 g (1.30 mMol) **19** wurden mit 10 ccm 30-proz. Natronlauge bis zu völliger Entfärbung eingekocht. Die kalte Lösung rührte man unter Eiskühlung in 20 ccm konz. Salzsäure ein und kochte das pastenartige Reaktionsprodukt mit Petroläther mehrmals aus. Beim Abkühlen kristallisierten 0.15 g (57%) aus. Zur Analyse wurde bei 12 Torr (Badtemp. 170°) sublimiert und nochmals aus Petroläther umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 122–124°.

$C_{11}H_{10}N_2O_2$ (202.2) Ber. C 65.34 H 4.99 N 13.86 *N-CH₃* 7.43
Gef. C 65.44 H 5.05 N 13.88 *N-CH₃* 6.42

IR (KBr): NH 3350; CN 2230; Phenyl 690 und 760/cm.

19. *Methylierung des Triäthylammoniumsalzes von 7 mit Diazomethan zum Sulfoniumbetain 21*: 1.00 g (3.1 mMol) des *Triäthylammoniumsalzes von 7* wurden analog 14. methyliert. Die ätherische Lösung dampfte man i. Vak. ein und rieb das hinterbliebene dunkle Harz mit Essigester an. Das braune Pulver wurde abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert; stahlblaue, grobe Kristalle, die beim Zerreiben gelbe Farbe annahmen: 400 mg (55%), Schmp. 246° (Zers.).

$C_9H_7N_3OS_2$ (237.3) Ber. C 45.54 H 2.98 N 17.71 Gef. C 45.88 H 3.14 N 17.52

IR (KBr): CO 1680; CN 2210 und 2230/cm.

UV (in Dioxan): λ_{max} (ϵ) = 457 (20200), 257 (9850), 323 m μ (10730).

20. *4-Oxo-3-methyl-5-[\beta,\beta-dicyan-äthyliden]-thiazolidin-2-piperidiniumbetain (22)*: Zur Suspension von 0.10 g (0.42 mMol) **21** in 10 ccm Methylenchlorid gab man 40 mg (0.47 mMol) *Piperidin*. Nach 10 Min. war die Suspension in eine rote Lösung übergegangen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und der harzige Rückstand mit Essigester angerieben. Das rote Pulver (90 mg, 80%) wurde zweimal mit Isopropylalkohol ausgekocht, in Pyridin gelöst und mit Wasser ausgefällt; rotes kristallines Pulver vom Schmp. 295° (Zers. unter Aufschäumen). Längere Reaktionszeiten bewirken völlige Verharzung.

$C_{13}H_{14}N_4OS$ (274.3) Ber. C 56.91 H 5.14 N 20.43 Gef. C 56.89 H 5.35 N 19.76

UV (in Methylenchlorid): λ_{max} (ϵ) = 515 (1200), 370 (13200), 342 (12200), 241 m μ (12500).

IR (KBr): CO 1670; CN 2220, 2250/cm (geringere Extinktion).

21. *3-Methyl-5-piperidinomethylen-rhodanin*: Eine Lösung von 2.00 g (10.0 mMol) **1** in 20 ccm Methylenchlorid wurde mit 0.90 g (10.6 mMol) *Piperidin* versetzt. Nach 5 Min. zog man das Lösungsmittel i. Vak. ab und digerierte den kristallinen Rückstand mit Äther: 2.3 g (95%); aus Acetonitril grüngelbe, grobe Kristalle vom Schmp. 170–171°.

$C_{10}H_{14}N_2OS_2$ (242.4) Ber. C 49.55 H 5.82 N 11.56 Gef. C 49.62 H 5.86 N 11.47

UV (in Dioxan): λ_{max} (ϵ) = 391 (32000), 280 m μ (16700).

[416/65]