

Steffen Scheithauer¹⁾ und Roland Mayer

Organische Schwefelverbindungen, 82²⁾

Synthese und Reaktionen einiger Thiomalonsäure-diäthylester und Dithiocarbonsäureester

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

(Eingegangen am 2. November 1966)

Die Synthese der Thiomalonsäureester **1**, **3**, **5**, **7** und **9** aus den Imidsäureestern **2**, **4**, **6** und **8**, ferner Folgereaktionen mit Diazomethan, Brom, Acrylnitril, Acrylsäure-äthylester, Valeraldehyd und Benzaldehyd, sowie die Hydrolyse und Amidolyse werden beschrieben. Der Dithioester **7** ist reaktiver als der Monothioester **1** bzw. Malonester, und diese sind reaktiver als die Thionester **3**, **5** und **9**. Bei der Selbstkondensation von Dithioessigsäureester (**23**) entsteht unter H₂S-Abspaltung β -Methylmercapto-dithiocrotonsäureester (**24**) und unter Abspaltung von Methylmercaptan und Methan 5-Methyl-trithion (**25**). **23** bzw. Dithiobenzoesäureester (**29**) kondensieren glatt mit Benzylcyanid unter Eliminierung von Methylmercaptan zu den vollständig enthiolisierten Verbindungen **30a** bzw. **30b**.

Es interessierte die Frage, wie der schrittweise Austausch von Sauerstoff im Malonsäure-diäthylester durch Schwefel Folgereaktionen in präparativer Hinsicht beeinflusst. Im folgenden berichten wir über die Synthese einiger Thioester und deren chemisches Verhalten.

Synthese der Thiomalonsäure-diäthylester **1**, **3**, **5**, **7** und **9**^{*)}

Die als Ausgangsmaterial benötigten Thiomalonester **1**, **3**, **5**, **7** und **9** wurden aus Cyanessigsäure-äthylester bzw. Malonsäure-dinitril über die Imidsäureester-hydrochloride **2**, **4**, **6** und **8** dargestellt.

Die Thioester **1**, **3**, **5** und **9** waren unbekannt und resultierten in 76-, 55-, 75- bzw. 14-proz. Ausbeute. **7** konnte in 67-proz. Ausbeute erhalten werden und war schon auf anderem Wege³⁾ dargestellt.

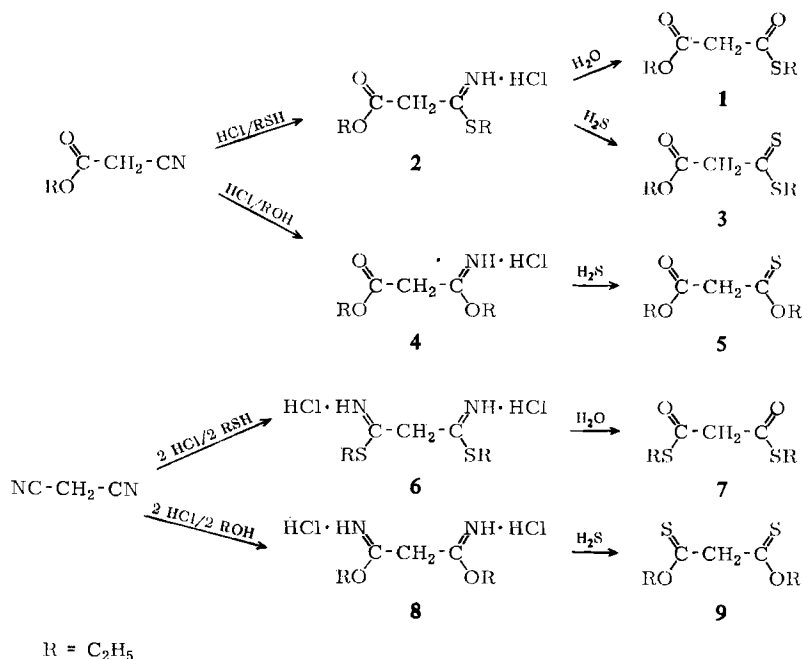
^{*)} *Anm. b. d. Korr.* (9. März 1967): Über die Synthese von **5** und **9** sowie deren Folgereaktionen berichteten G. Barnikow und G. Strickmann auf der Haupttagung der Chem. Gesellschaft in Leipzig (Nov. 1966). Es erfolgte Manuskriptaustausch. Vgl. Chem. Ber. 100, 1428 (1967), nachstehend.

¹⁾ Teil der Dissertat. S. Scheithauer, Techn. Univ. Dresden 1966.

²⁾ 81. Mittel.: R. Mayer, B. Hunger, R. Prousa und A. K. Müller, J. prakt. Chem., im Druck.

³⁾ Vgl. Zitat: Beilstein, 1. Erg.-Wk., Bd. 2, S. 259.

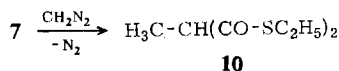
Die Synthese des Tetrathiomalonsäure-diäthylesters (**9**, SC_2H_5 statt OC_2H_5) aus Malodinitril gelang nicht, obwohl das Imidsäureester-hydrochlorid **6**⁴⁾ leicht zugänglich war. Das bei der Sulphydrolyse von **6** anfallende gelbe Öl zersetzte sich bei der Destillation im Feinvakuum.



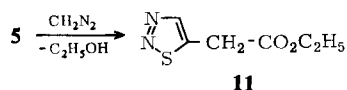
Folgereaktionen der Thiomalonester

Einwirkung von Diazomethan

Malonsäure-diäthylester ist nicht CH-acid genug, um von Diazomethan methyliert zu werden. Auch der Monothioester **1** setzt sich in Äther nicht mit Diazomethan um. Dagegen reagiert der Dithioester **7** stürmisch unter N_2 -Entwicklung zum methylierten Derivat **10**. Eine Zweitmethylierung erfolgt nicht.



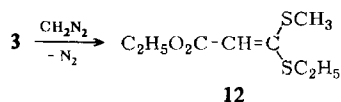
Der Monothioester **5** und der Dithioester **9** entwickeln mit Diazomethan keinen Stickstoff. **5** reagiert aber an der Thiocarbonylgruppe unter Cyclisierung und Abspaltung von Äthanol zum [1.2.3-Thiadiazolyl-(5)]-essigsäure-äthylester (**11**).



Die Reaktion ist allerdings auch bei mehrtägiger Einwirkung überschüssigen Diazomethans unvollständig.

⁴⁾ S. M. McElvain und J. P. Schroeder, J. Amer. chem. Soc. 71, 40 (1946).

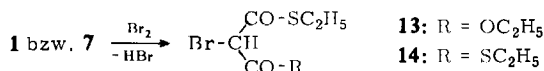
Eine nicht nur theoretisch interessante Reaktion geht der einseitig doppelt geschwefelte Malonester **3** mit Diazomethan ein: Unter stürmischer N_2 -Entwicklung erfolgt *S*-Methylierung zum Ketenmercaptop **12**:



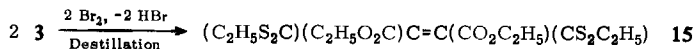
Auch der im Versuchsteil nicht aufgeführte Phenylthioessigsäure-methylester entwickelt mit Diazomethan lebhaft Stickstoff. Offenbar ist in den entsprechenden Dithioestern bereits eine Neigung zur Enthiolisierung der Thiocarbonylgruppe vorhanden, die allerdings noch unter der IR-spektroskopischen Nachweisgrenze (in Substanz) liegt. Vgl. Abschnitt „Hydrolyse“.

Einwirkung von Brom

Ester hoher CH-Acidität lassen sich bekanntlich leicht halogenieren. Daher reagieren auch die Thioester **1** und **7** mit Brom in CCl_4 zu den Monobromestern **13** und **14**.



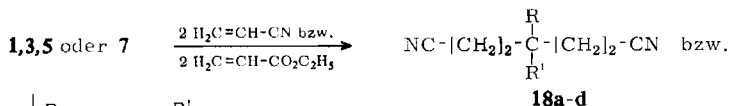
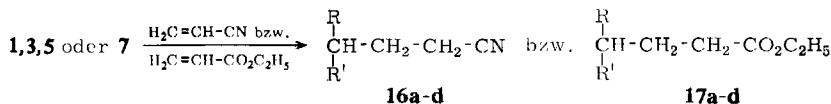
Das entsprechende Monobromderivat des Dithioesters **3** war nicht zu fassen, da bei der Destillation weitgehende Zersetzung eintrat. Es konnte aber wenig eines halogenfreien Öles isoliert werden, das wir auf Grund der Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung als rohes Dehydrohalogenierungsprodukt **15** ansehen. Ein eindeutiger Strukturbeweis steht allerdings aus.



Die analoge schwefelfreie Verbindung ist aus Brommalonsäure-diäthylester ebenfalls durch milde Dehydrohalogenierung erhältlich⁵⁾.

Michael-Additionen

Wie der Malonsäure-diäthylester selbst, reagieren auch die von uns untersuchten Thiomalonsäure-diäthylester **1**, **3**, **5**, **7** unter Alkalkatalyse mit Acrylnitril bzw. Acrylsäure-äthylester zu den Mono-Addukten **16** bzw. **17** oder zu den Di-Addukten **18** bzw. **19**.



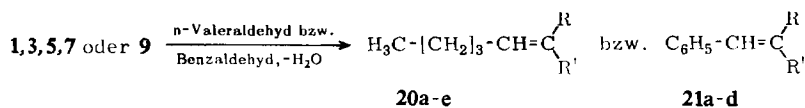
	R	R'	
a	CO-SC ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	$C_2H_5O_2C-[CH_2]_2-\begin{array}{c} R \\ \\ C-[CH_2]_2-CO_2C_2H_5 \\ \\ R' \end{array}$ 19a-d
b	CO-SC ₂ H ₅	CO-SC ₂ H ₅	
c	CS-OC ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	
d	CS ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	

⁵⁾ B. B. Corson und W. L. Benson, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 273 (1943).

Bei einigen der meist flüssigen Addukte, vor allem der Typen **16** und **17**, bereiteten Reindarstellung und Analyse Schwierigkeiten. Trotz der gelegentlich zu niedrigen Schwefelwerte ist auf Grund der Spektren und Folgereaktionen kein Zweifel an der Struktur **16** bzw. **17**.

Knoevenagel-Kondensationen

Die Thiomalonester **1**, **3**, **5**, **7** und **9** ließen sich wie Malonsäure-diäthylester mit *n*-Valeraldehyd oder Benzaldehyd zu **20** bzw. **21** kondensieren. Sie reagieren aber unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit Di-*n*-propylketon oder Cyclohexanon.

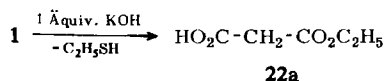


R-Schlüssel wie bei **16-19** **20e**: R = R' = CS-OC₂H₅

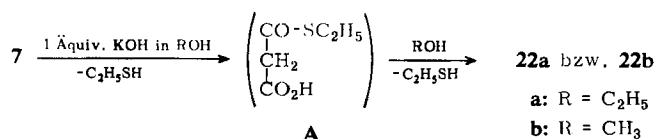
Der Versuchsteil enthält die Synthese der Typen **20a** — **e** bzw. **21a** — **d** aus den Thioestern **1**, **3**, **5**, **7** und **9**.

Hydrolyse

Monothiolmalonsäure-diäthylester (**1**) reagiert ebenso wie der Malonsäure-diäthylester schon in der Kälte mit einem Äquivalent methanolischer KOH, wobei ausschließlich die Thioestergruppierung unter Abspaltung von Äthylmercaptan zum Malonsäure-monoäthylester (**22a**) verseift wird.

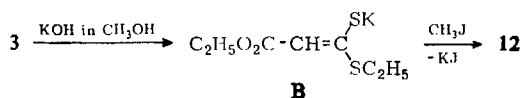


Dies stimmt mit vergleichbaren kinetischen Arbeiten⁶⁾ überein, wonach Thioester im Alkalischen weit aktivere Carbonylverbindungen sind als Ester, da der Schwefel weniger zur Mesomerie mit der CO-Gruppierung neigt als der Sauerstoff. Die verstärkte Reaktivität der Thioester gegenüber den Estern wird auch bei der Hydrolyse des Dithioesters **7** deutlich: Arbeitet man mit einem Äquivalent KOH in Äthanol, so erfolgt Abspaltung von Äthylmercaptan und, unter nochmaliger Eliminierung von Äthylmercaptan, sofortige Umesterung des Malonsäurethiohalbesters **A** zum Malonsäure-monoäthylester (**22a**). Arbeitet man in methanolischer Lösung, resultiert Malonsäure-monomethylester (**22b**).



⁶⁾ J. R. Schaefgen, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1308 (1948); P. N. Rylander und D. S. Tarbell, ebenda **72**, 3021 (1950); D. S. Tarbell und D. P. Harnisch, Chem. Reviews **49**, 50 (1951); P. J. Hawkins, D. S. Tarbell und P. Noble, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4462 (1953); H. G. Mautner, S. H. Chu und W. H. H. Günther, ebenda **85**, 3458 (1963).

Als extrem hydrolysebeständig erwies sich der halbseitige Dithioester **3**: Nach 10stündigem Erhitzen mit 1.2 Äquivalenten methanolischer KOH wurde der größte Teil des Ausgangsproduktes zurückgewonnen. Dies steht in Einklang mit der schon bekannten⁷⁾ sehr langsamen Hydrolyse auch anderer Dithioester im Alkalischen. Der Dithioester **3** löst sich glatt in wäßriger KOH, während in alkoholischer KOH eine deutliche Farbaufhellung eintritt. Nach den oben beim Diazomethan mitgeteilten Befunden vermag offensichtlich die Salzbildung mindestens teilweise auch am Schwefel der Thiocarbonylgruppe unter Ausbildung von **B** zu erfolgen, wodurch die chromophore CS-Gruppierung verschwindet und ein hydrolytischer Angriff erschwert ist. Gleichzeitig stabilisiert die C=C-Doppelbindung in **B** die Äthoxycarbonylgruppierung und verringert deren Carbonylaktivität.



Daß tatsächlich der Strukturtyp **B** in der alkoholisch-alkalischen Lösung von **3** vorhanden ist, ergibt sich aus der Einwirkung von Methyljodid, bei der quantitativ das schon oben aus **3** und Diazomethan isolierte Ketenmercaptal **12** anfällt.

Vgl. dazu l. c.⁸⁾

Zur weiteren Darstellung von Ketenmercaptalen aus Alkalisalzen entthiolisierbarer Dithioester vgl. z. B. l. c.⁹⁾

Im Gegensatz zu **3** wird der Benzyliden-dithiomalonester **21d**, bei dem die Enthiolisierungsmöglichkeit der Thiocarbonylgruppe beseitigt ist, durch ein Äquivalent methanolischer KOH an der Äthoxycarbonylgruppe verseift. Beim Ansäuern des Reaktionsproduktes entweicht CO₂. Der noch unbekannte Dithiozimsäure-äthylester ist auf diese Weise jedoch nicht zugänglich, da das resultierende rotbraune Öl sofort verharzt.

Amidolyse

Die alkalikatalysierte Amidolyse des Malonsäure-diäthylesters mit Harnstoff führt bekanntlich zur Barbitursäure, mit Thioharnstoff zur Thiobarbitursäure. Es ist erwähnenswert, aber im Versuchsteil nicht näher aufgeführt, daß sich lediglich die Thioester **1** und **7**, nicht aber die Thiocarbonylverbindungen **3**, **5** und **9** unter analogen Bedingungen mit Harnstoff bzw. Thioharnstoff zu Barbitursäure bzw. Thiobarbitursäure umsetzen. Die Reaktion erfolgt rascher als mit Malonester selbst.

Folgerungen zur Reaktivität

Obwohl es nicht Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, kinetische Untersuchungen und Aciditätsmessungen an den Thioestern durchzuführen, ergaben sich doch aus den oben beschriebenen Versuchen einige qualitative Folgerungen: So ist der Dithioester **7** acider als der Monothioester **1** oder Malonsäure-diäthylester, da er von Diazome-

⁷⁾ Vgl. schon I. Bloch, F. Höhn und G. Bugge, J. prakt. Chem. [2] **82**, 473 (1910); I. Bloch und F. Höhn, ebenda [2] **82**, 486 (1910); J. Houben und K. M. L. Schultze, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 3226 (1911).

⁸⁾ P. V. Laakso, Suomen Kemistilehti, Ser. B. **17**, 1–26 (1944), C. **1946** I, 321–322.

⁹⁾ R. Gompper und W. Töpfl, Chem. Ber. **95**, 2861 (1962); R. Gompper, R. R. Schmidt und E. Kutter, Liebigs Ann. Chem. **684**, 37 (1965).

than leicht zu **10** monomethyliert wird. Deren Carbonylaktivität ist andererseits geringer als die vergleichbarer Ketone, Säurehalogenide und Säureanhydride, die bekanntlich mit Diazomethan an der Carbonylgruppe reagieren.

Eine Thiolestergruppierung wird auch in der Thiomalonesterreihe leichter alkalisch hydrolysiert als eine Estergruppierung, woraus generell auf eine erhöhte Carbonylaktivität der Thiolestergruppe gegenüber einem Ester zu schließen ist.

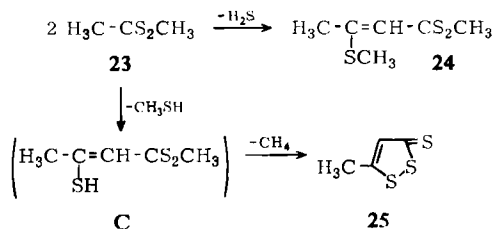
Für die gezeigten Umsetzungen läßt sich folgende Reaktivitätsreihe sowohl hinsichtlich der CH-Acidität als auch des nucleophilen Angriffs an der Carbonyl- bzw. Thiocarbonylgruppe ableiten:



Selbstkondensation von Dithioessigsäure-methylester (**23**)

Von Interesse war, ob bei Fortfall der Äthoxycarbonylgruppierung im Dithiomalonester **3** (\rightarrow **23**) die CH-Acidität erhalten bleibt. Es war schon bekannt¹⁰, daß Thioessigsäure-S-äthylester in geringer Ausbeute nach Claisen zu Thioacetessigsäure-S-äthylester zu kondensieren ist. Ebenso konnte Dithionacetessigsäure-äthylester durch Claisen-Kondensation des Thioessigsäure-O-äthylesters erhalten werden¹¹. Kürzlich ist auch die Synthese von β -Thioxo-ketonen aus Thion- bzw. Dithioestern und Ketonen in Gegenwart von Natriumamid und die Umsetzung von α -Picolin mit Thioestern beschrieben worden¹².

In Gegenwart von alkoholfreiem Natriummethylat läßt sich auch Dithioessigsäure-methylester (**23**) in siedendem Toluol mit sich selbst kondensieren, wobei CH_3SH und H_2S entweichen. Der erwartete Trithioacetessigsäure-methylester (C) ist aber nicht zu isolieren. Stattdessen resultiert aus der chromatographischen Trennung des anfallenden roten Öles in etwa gleicher Menge β -Methylmercapto-dithiocrotonsäure-methylester (**24**) und 5-Methyl-trithion (**25**). Im IR-Spektrum von **24** erkennt man eine breite, aufgespaltene C=C-Bande bei 1559–1585/cm.



Unterschiedlich zu den gesättigten aliphatischen Dithioestern ist **24** tiefrot. Der für die Farbe verantwortliche $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang verursacht das Absorptionsmaximum bei 496 m μ in Äthanol. Die analoge Bande des Dithiobenzoessäure-methylesters (**29**) wird in Äthanol bei 498 m μ gefunden. Auch das polarographische Halbstufenpotential

¹⁰ R. B. Baker und E. E. Reid, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1567 (1929).

¹¹ J. V. Koštír und V. Král, Chem. Listy **41**, 92 (1947), C. A. **47**, 3240f (1953).

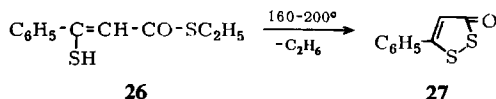
¹² E. Uhlemann und H. Müller, Angew. Chem. **77**, 172 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 154 (1965); E. Uhlemann und H. Müller, J. prakt. Chem. **30**, 163 (1965).

(Bedingung L_1 in l. c.¹³⁾) entspricht mit -1.12 V genau demjenigen von **29**. Gesättigte aliphatische Dithioester werden dagegen erst ab -1.30 V reduziert (vgl. l. c.¹³⁾).

Zum Strukturbeweis für **25** diente der Vergleich mit authent. Material und das UV-Spektrum. Das gelbe, bei $32-33^\circ$ schmelzende Trithion **25** ist auf diesem Wege präparativ und analysenrein erhältlich. Es bildet sich aus **23** über die nicht isolierbare Zwischenstufe C durch Abspaltung von Methan, das wir gaschromatographisch nachweisen konnten.

Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie ließ sich zeigen, daß **24** auch nach langer Lagerung bei Raumtemperatur oder beim Erhitzen auf 110° nicht in **25** übergeht. Der Ester **24**, das Trithion **25** und damit auch Methan entstehen nicht erst nach dem Ansäuern, sondern bereits in der alkalischen Toluollösung.

Die Methanabspaltung unter diesen schonenden Reaktionsbedingungen ist ungewöhnlich. Sie hat aber eine Parallele in der thermischen Umwandlung von β -Mercaptothioizimtsäure-äthylester (**26**) in 5-Phenyl-1,2-dithiolon-(3) (**27**), obwohl die Literatur¹⁴⁾ das Auftreten von Äthan nicht erwähnt.



Wir haben die Reaktion nachgearbeitet und gaschromatographisch festgestellt, daß aus **26** ab 160° , stärker bei 200° , tatsächlich Äthan abgespalten wird. Das Dithion **27** entstand in über 70-proz. Ausbeute.

Kondensation von Dithioestern mit Benzylcyanid

Um zu prüfen, ob Dithioester auch mit CH-aktiven Nitrilen zu kondensieren sind, wählten wir den Dithioessigsäure-methylester (**23**) als aliphatischen und den Dithiobenzoesäure-methylester (**29**) als aromatischen Vertreter. Die Umsetzung mit Benzylcyanid führte glatt zu 2-Mercapto-1-phenyl-1-cyan-propen-(1) (**30a**) bzw. α -Mercapto- α' -cyan-stilben (**30b**).

Deren Formulierung als vollständig enthiolisiertes α -Thioacetyl-benzylcyanid bzw. α -Thiobenzoyl-benzylcyanid ergibt sich aus den Folgereaktionen und IR-Spektren. (Z. B. **30a**: $\text{C}=\text{C}$ 1604; konjug. CN 2212; SH 2570/cm.)

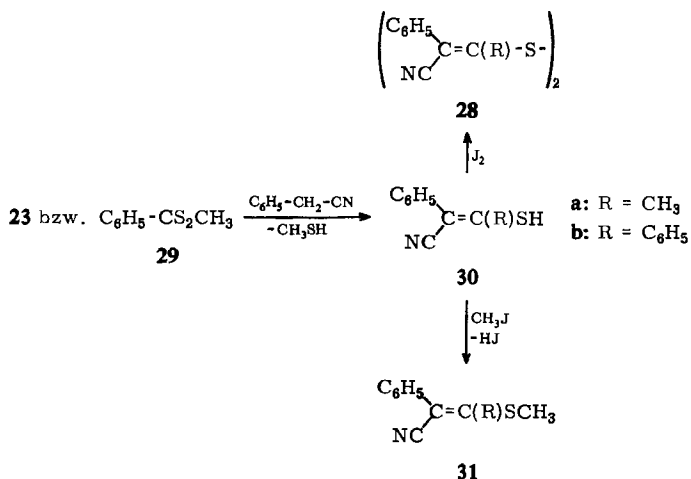
Die Kondensationsprodukte **30a** und **30b** sind alkalilöslich und mit Methyljodid am Schwefel zu **31a** bzw. **31b** zu methylieren und mit äthanolischer Jodlösung zu den Disulfiden **28a** bzw. **28b** zu oxydieren.

Auch nach sorgfältigem Umkristallisieren bleiben die Schmelzpunkte von **30a** und **31b** unscharf, so daß *cis-trans*-Isomerengemische vorliegen dürften.

In diesem Zusammenhang sei abschließend über vergebliche Versuche zur Synthese des bisher unbekanntem Cyan-dithioessigsäure-äthylesters aus Diäthyl-trithiocarbonat und Acetonitril berichtet: Auch nach mehrstündigem Erhitzen trat weder in Gegenwart von Natrium-

¹³⁾ R. Mayer, S. Scheithauer und D. Kunz, Chem. Ber. **99**, 1393 (1966).

¹⁴⁾ A. Yokoyama und H. Tanaka, Chem. Pharm. Bull. (Tokio) **12**, 683 (1964).



äthylat noch mit Kalium-tert.-amylat eine Umsetzung ein. Diäthylcarbonat kann dagegen bequem in Gegenwart von Natriumäthylat mit Acetonitril zu Cyanessigsäure-äthylester kondensiert werden¹⁵⁾.

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind mit dem Mikroheiztisch „Boëtius“ bestimmt und korrigiert. Die Analysen wurden unter Leitung von Herrn Dipl.-Chem. *Vetter* von der Analytischen Abteilung unseres Institutes angefertigt.

Monothiolmalonsäure-diäthylester (1): Die Behandlung von 127 g (1.00 Mol) *Cyanessigsäure-äthylester* mit 75 g (1.20 Mol) *Äthylmercaptan* und trockenem *Chlorwasserstoff* in 100 ccm absol. Benzol bei 0° lieferte 160 g (76%) *Äthoxycarbonyl-thioacetimidsäure-äthylesterhydrochlorid* (2). Diese Menge wurde durch kurzes Erhitzen mit 300 ccm Wasser quantitativ in 1 übergeführt. Farbloses Öl vom Sdp.₄₀ 143°; Sdp.₁₄ 122°; n_D^{20} 1.4675.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ (176.2) Ber. C 47.70 H 6.86 S 18.19 Gef. C 47.77 H 7.08 S 18.23

Asymm. Dithiomalonsäure-diäthylester (3): Aus dem vorstehend beschriebenen Imidsäurethiolestersalz 2 in 55-proz. Ausb. bei der Sulphydrolyse in Pyridin. Sdp.₉ 124°.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$ (192.3) Ber. C 43.72 H 6.29 S 33.35 Gef. C 43.94 H 6.46 S 32.88

Monothionmalonsäure-diäthylester (5): Aus 2.00 Mol *Cyanessigsäure-äthylester*, 2.50 Mol *Äthanol* und trockenem *Chlorwasserstoff* ohne Verwendung eines Lösungsmittels resultierten nach 12 Stdn. 271 g Imidsäureestersalz 4 (70%). Diese Menge suspendierte man unter Rühren in 500 ccm Pyridin und leitete 8 Stdn. trockenen *Schwefelwasserstoff* ein. Nach Eingießen in halbkonz. kalte *Chlorwasserstoffsäure* und Ausäthern wurde destillativ aufgearbeitet. Ausb. 182 g (75%). Sdp._{2.6} 74–76°; n_D^{20} 1.4680.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ (176.2) Ber. C 47.70 H 6.86 S 18.19 Gef. C 48.04 H 7.05 S 18.30

Dithiolmalonsäure-diäthylester (7): Die Einwirkung von 155 g (2.50 Mol) *Äthylmercaptan* und *Chlorwasserstoff* auf 1.00 Mol *Malonsäure-dinitril* in Benzol und anschließendes Erhitzen

¹⁵⁾ V. H. Wallingford, D. M. Jones und A. H. Homeyer, J. Amer. chem. Soc. 64, 577 (1942).

des entstandenen rohen Dithio-malondiimidsäure-diäthylester-dihydrochlorides **6** in Wasser führte zu **128 g Ester 7** (67%). Sdp._{2,5} 109° (Lit.³): Sdp.₁₀ 135°; n_D^{20} 1.5179.

$C_7H_{12}O_2S_2$ (192.3) Ber. C 43.72 H 6.29 S 33.35 Gef. C 43.82 H 6.28 S 32.83
Mol.-Gew. 194 (kryoskop. in Benzol)

Dithionmalonsäure-diäthylester (9): Das Imidsäureestersalz **8** wurde nach l. c.⁴) hergestellt: Aus 1.00 Mol *Malodinitril* resultierten 205 g (90%) **8** vom Schmp. 123–129°. Davon wurden 157 g in 350 ccm Pyridin unter Rühren 4 Stdn. mit H_2S behandelt. Bei der Aufarbeitung goß man nicht in Wasser ein, sondern zog das Pyridin nach dem Absaugen seines Hydrochlorides i. Vak. ab. Der Rest wurde fraktioniert. Rohausb. 24 g einer konstant bei 92°/0.6 Torr siedenden Fraktion; n_D^{20} 1.5138. Der größte Teil des Destillates ging vorher über und hatte einen Schwefelgehalt von etwa 10%.

$C_7H_{12}O_2S_2$ (192.3) Ber. C 43.72 H 6.29 S 33.35 Gef. C 44.35 H 6.42 S 30.31

Weitere Charakterisierung durch Folgereaktionen.

Methyl-dithiolmalonsäure-diäthylester (10): 19.2 g (0.10 Mol) des *Esters 7* wurden zu einer Lösung von *Diazomethan* (aus 0.25 Mol Nitrosomethylharnstoff) in 200 ccm Äther getropft. Die stürmische Reaktion macht sich an der lebhaften Stickstoffentwicklung bemerkbar. Am andern Morgen wurde destillativ aufgearbeitet. Ausb. 14.4 g (70%). Sdp.₂ 140°; n_D^{20} 1.5828.

$C_8H_{14}O_2S_2$ (206.2) Ber. C 46.57 H 6.84 S 31.08 Gef. C 47.17 H 6.96 S 30.86
Mol.-Gew. 204 (kryoskop. in Benzol)

[1.2.3-Thiadiazolyl-(5)]-essigsäure-äthylester (**11**): Aus 0.10 Mol des *Esters 5* und einer aus 0.20 Mol Nitrosomethylharnstoff bereiteten ätherischen Lösung von *Diazomethan* (5 Tage im Dunkeln). Bei der nachfolgenden Aufarbeitung gewann man einen Teil des eingesetzten *Esters 5* wieder zurück. Der Destillationsrückstand ergab aus Äthanol farblose Blättchen vom Schmp. 33.5°. Ausb. etwa 10%.

$C_6H_8N_2O_2S$ (172.2) Ber. C 41.84 H 4.68 N 16.27 S 18.62
Gef. C 42.26 H 4.74 N 16.67 S 18.53

β -Methylmercapto- β -äthylmercapto-acrylsäure-äthylester (12)

a) 0.10 Mol **3** tropfte man zu einer aus 0.40 Mol Nitrosomethylharnstoff bereiteten ätherischen Lösung von *Diazomethan*, wobei stürmische N_2 -Entwicklung einsetzte. Man ließ 3 Tage im Dunkeln stehen und arbeitete auf. Es war kein konstanter Siedepunkt zu erreichen. Das zwischen 80–170° bei 1.1 Torr übergehende Destillat war anfangs nahezu farblos, später intensiv orange und erstarrte beim Abkühlen auf –70° zu einem schlammigen Kristallbrei. Durch Absaugen und erneute Kühlung des Filtrats wurden 5.8 g (28%) **12** erhalten, aus Äthanol farblose Balken vom Schmp. 55.5°.

$C_8H_{14}O_2S_2$ (206.3) Ber. C 46.57 H 6.84 S 31.08 Gef. C 46.37 H 6.82 S 30.85
Mol.-Gew. 213 (kryoskop. in Benzol)

b) 0.10 Mol des *Esters 3* wurde in 50 ccm einer methanol. Lösung der äquiv. Menge $NaOCH_3$ gelöst, wobei Erwärmung und Farbaufhellung eintraten. Zu der gekühlten Lösung tropfte man 14.2 g (0.10 Mol) CH_3J , goß nach dem Abklingen der exothermen Reaktion in kaltes Wasser, ätherte aus, trocknete und destillierte. Ausb. nahezu quantitativ. Sdp._{0,5} 120–122°. Der Misch-Schmp. mit dem nach a) hergestellten Produkt zeigte keine Depression.

Monobrom-monothiolmalonsäure-diäthylester (13): Zu 26.4 g (0.15 Mol) des *Esters 1*, gelöst in 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff, wurden unter Eiskühlung im Verlaufe von 3 Stdn. 21 g *Brom* (0.13 Mol) unter Rühren getropft. Man erhitzte nach Abklingen der HBr-Entwicklung

noch 2 Stdn. unter Rückfluß, behandelte in der Kälte mit 10-proz. Natriumdithionitlösung sowie Wasser und destillierte. Ausb. an **13** 11.7 g (35%); Sdp._{2,2} 112°.

$C_7H_{11}BrO_3S$ (255.1) Ber. C 32.95 H 4.34 Br 31.32 S 12.57
Gef. C 33.36 H 4.47 Br 30.89 S 11.83

Monobrom-dithiolmalonsäure-diäthylester (14): Wie vorstehend aus 28.8 g (0.15 Mol) des *Esters 7* mit 21 g (0.13 Mol) *Brom*. Ausb. an **14** 23.6 g (67%). Sdp._{1,4} 117°.

$C_7H_{11}BrO_2S_2$ (271.2) Ber. C 31.00 H 4.08 Br 29.46 S 22.53
Gef. C 31.41 H 4.41 Br 29.36 S 22.53

1,2-Bis-äthoxycarbonyl-1,2-bis-[äthylmercaptopthiocarbonyl]-äthylen (?) (15): Zu 38.4 g des *Esters 3* in 100 ccm CCl_4 tropfte man bei 0° unter Rühren einen Unterschub von 25 g *Brom*, wobei unter Dunkelfärbung der Lösung stürmische HBr-Entwicklung einsetzte. Trotz Destillation i. Feinvak. erfolgte starke Zersetzung. Es wurden 8 g einer orangefarbenen Fraktion vom Sdp._{0,8} 192° aufzufangen und nach erneuter Destillation als Rohprodukt analysiert.

$C_{14}H_{20}O_4S_4$ (380.6) Mol.-Gew. 360 (kryoskop. in Benzol)

Über Einzelheiten zur Charakterisierung vgl. l. c.¹⁾.

Michael-Addukte 16—19 der Thiomalonester 1, 3, 5 und 7 an Acrylnitril und Acrylsäure-äthylester

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einem 250-ccm-Dreihalskolben wird 0.1 Mol der CH-aciden Komponente **1, 3, 5** bzw. **7** vorgelegt und 3 ccm einer Lösung von 1 g Natrium in 10 ccm Methanol zugegeben. Dann tropft man je nachdem, ob man das Mono- (**16** bzw. **17**) oder Di-Addukt (**18** bzw. **19**) darstellen möchte, unter Rühren 0.10 bzw. 0.20 Mol der frisch dest. *Olefinkomponente* zu und wählt die Eintropfgeschwindigkeit so, daß die Temperatur 40° nicht übersteigt. Nach Stehenlassen über Nacht setzt man 50 ccm Äther zu, neutralisiert mit Eisessig und arbeitet destillativ über eine Vigreux-Kolonnen auf. Trotz doppelter Fraktionierung kann besonders bei den Mono-Addukten keine völlige Reinigung erzielt werden. Einzelbeispiele enthalten die Tabellen 1 und 2.

Knoevenagel-Kondensation der Thiomalonester 1, 3, 5, 7 und 9 mit Valeraldehyd bzw. Benzaldehyd zu 20 bzw. 21

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 0.10 Mol des jeweiligen Thiomalonesters, 0.10 Mol *Valeraldehyd* bzw. *Benzaldehyd*, 1 g Ammoniumacetat und 1 g Eisessig werden mit 50 ccm Benzol am Wasserabscheider erhitzt, wobei zu beachten ist, daß sich die offenbar reaktionsträgeren Thionester **5** und **9** auch nach 5 Stdn. noch nicht vollständig umsetzen. Vor der Destillation wird das Gemisch mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und danach mit Wasser gewaschen. Festsubstanzen lassen sich vorteilhaft aus Äthanol umkristallisieren. Einzelbeispiele sind in Tab. 3 aufgeführt.

Malonsäure-monoäthylester (22a)

a) Aus *Monothiolmalonsäure-diäthylester (1)*: 17.6 g (0.10 Mol) des *Esters 1* wurden in 130 ccm absol. *Äthanol* und 5.6 g (0.10 Mol) *KOH* 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei Äthylmercaptan entweicht. Die beim Abkühlen sich abscheidende Salzmasse saugte man ab, dampfte die Lösung ein, vereinte den Rückstand mit dem vorher abgetrennten Festkörper, suspendierte das Salz in Äther und gab 15-proz. Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaktion zu. Die Destillation ergab 8.2 g (62%) des *Halbesters 22a* vom Sdp.₃ 116°; n_D^{20} 1.4284 (Lit.¹⁶⁾; n_D^{20} 1.4283).

$C_5H_8O_4$ (132.1) Ber. C 45.46 H 6.10 Gef. C 45.66 H 6.02

¹⁶⁾ C. Contzen-Crowet, Bull. Soc. chim. Belg. **35**, 165 (1926).

Tab. 1. Michael-Addition mit Acrylnitril

Ausgangs- prod.	Endprodukt	% Ausb.	Physik. Eigenschaften	Summenformel	C	Analyse H N S	Mol- Gew.
1	Mono-[2-cyan-äthyl]-monothio- malonsäure-diäthylester (16a)	90	Farbl. Öl. Sdp. _{0.5} 134°	C ₁₀ H ₁₅ NO ₃ S	Ber. 52.38 Gef. 53.32	6.60 6.10 13.97 6.65 5.75 12.87	229.3 206
1	Bis-[2-cyan-äthyl]-monothio- malonsäure-diäthylester (18a)	53	Farbl., hochviskoses Öl. Sdp. _{0.3} 191.5 – 193°	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	Ber. 55.29 Gef. 55.05	6.42 9.92 11.35 6.28 9.72 10.81	282.4 259
7	Mono-[2-cyan-äthyl]-dithio- malonsäure-diäthylester (16b)	29	Farbl. Öl. Sdp. _{2.4} 175 bis 180°; n_D^{20} 1.5152	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ S ₂	Ber. 48.95 Gef. 48.83	6.16 5.71 26.13 6.19 6.01 25.48	245.4 234
7	Bis-[2-cyan-äthyl]-dithio- malonsäure-diäthylester (18b)	76	Farbl. Kristallmasse. Kp. _{0.8} 225°; Schmp. 54.5° (Äthanol)	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂	Ber. 52.32 Gef. 52.63	6.07 9.38 21.49 6.02 9.31 21.32	266.9 260
5	Mono-[2-cyan-äthyl]-monothion- malonsäure-diäthylester (16c)	42	Blaßgelbes Öl. Sdp. _{1.4} 146°; n_D^{20} 1.4761	C ₁₀ H ₁₅ NO ₃ S	Ber. 52.38 Gef. 52.52	6.60 6.11 13.97 6.65 6.12 13.22	229.3 223
5	Bis-[2-cyan-äthyl]-monothion- malonsäure-diäthylester (18c)	64	Blaßgelbe Kristalle. Schmp. 62° (Methanol)	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	Ber. 55.29 Gef. 55.19	6.42 9.92 11.35 6.41 9.51 10.81	282.4 288
3	Mono-[2-cyan-äthyl]-dithio- malonsäure-diäthylester (asymm.) (16d)	34	Orangefarbenes Öl. Sdp. _{0.7} 180°	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ S ₂	Ber. 48.95 Gef. 49.86	6.16 5.71 26.13 6.12 6.06 23.89	244.4 254
3	Bis-[2-cyan-äthyl]-dithio- malonsäure-diäthylester (asymm.) (18d)	90	Orangefarbenes, zähes Öl. Kp. _{0.2} 205 – 212°	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂	Ber. 52.32 Gef. 52.34	6.07 9.38 21.49 6.19 9.43 21.75	266.9 271

Tab. 2. Michael-Addition mit Acrylsäure-äthylester

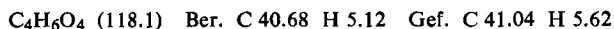
Ausgangs- prod.	Endprodukt	% Ausb.	Physik. Eigenschaften	Summenformel	C	H	S	Mol- Gew.
1	α -Äthylmercaptocarbonyl- glutarsäure-diäthylester (17a)	27	Farbl. Öl. Sdp. _{0.35} 106—107°	C ₁₂ H ₂₀ O ₅ S	Ber. Gef. 52.15 53.24	7.29 7.50	11.60 9.80	276.4 252
1	γ -Äthoxycarbonyl- γ - äthylmercaptocarbonyl- pimelinsäure-diäthylester (19a)	83	Blaßgelbes, zähes Öl. Sdp. _{0.4} 174°	C ₁₇ H ₂₈ O ₇ S	Ber. Gef. 54.23 54.89	7.49 7.61	8.51 7.39	376.5 341
7	γ - γ -Bis-äthylmercaptocarbonyl- buttersäure-äthylester (17b)	53	Farbl. Öl. Sdp. ₃ 165—169°; n_D^{20} 1.4980	C ₁₂ H ₂₀ O ₄ S ₂	Ber. Gef. 49.28 49.45	6.89 6.88	21.93 21.51	292.4 281
7	γ - γ -Bis-äthylmercaptocarbonyl- pimelinsäure-diäthylester (19b)	43	Farbl., zähes Öl. Sdp. _{0.6} 191°	C ₁₇ H ₂₈ O ₆ S ₂	Ber. Gef. 52.01 51.54	7.19 7.06	16.33 14.54	392.5 347
5	α -Äthoxythiocarbonyl- glutarsäure-diäthylester (17c)	66	Gelbes Öl. Kp. _{0.45} 130°	C ₁₂ H ₂₀ O ₅ S	Ber. Gef. 52.15 52.20	7.29 7.22	11.60 10.89	276.4 263
5	γ -Äthoxycarbonyl- γ - äthoxythiocarbonyl- pimelinsäure-diäthylester (19c)	59	Gelbes Öl. Sdp. _{1.1} 186°; n_D^{20} 1.4690	C ₁₇ H ₂₈ O ₇ S	Ber. Gef. 54.23 54.63	7.49 7.65	8.51 8.32	376.5 343
3	α -[Äthylmercaptothiocabonyl]- glutarsäure-diäthylester (17d)	66	Orangefarbenes Öl. Sdp. _{1.3} 163°	C ₁₂ H ₂₀ O ₄ S ₂	Ber. Gef. 49.28 49.34	6.89 6.98	21.93 21.53	292.4 264
3	γ -[Äthylmercaptothiocabonyl]- γ -äthoxycarbonyl- pimelinsäure-diäthylester (19d)	59	Orangefarbenes Öl. Sdp. _{0.45} 186°	C ₁₇ H ₂₈ O ₆ S ₂	Ber. Gef. 52.01 52.18	7.19 6.89	13.79 13.89	392.5 399

Tab. 3. Knoevenagel-Kondensation mit Valeraldehyd und Benzaldehyd

Ausgangs- prod.	Endprodukt	% Ausb.	Physik. Eigenschaften	Summenformel	Analyse C H S	Mol.- Gew.
1	n-Amyliden-monothio- malonsäure-diäthylester (20a)	66	Farbl. Öl. Sdp. _{0.45} 102—104°	C ₁₂ H ₂₀ O ₃ S	Ber. 58,98 8,25 13,11 Gef. 58,85 8,52 13,23	244,4 256
1	Benzyliden-monothio- malonsäure-diäthylester (21a)	70	Farbl. Kristallmasse, Sdp. ₂ 167°; Schmp. 61—62° (Methanol)	C ₁₄ H ₁₆ O ₃ S	Ber. 63,61 6,10 12,13 Gef. 63,83 6,01 11,99	264,4 268
7	n-Amyliden-dithio- malonsäure-diäthylester (20b)	56	Farbloses Öl. Sdp. _{0.8} 121—127°; n_D^{20} 1,5205	C ₁₂ H ₂₀ O ₂ S ₂	Ber. 55,34 7,74 24,62 Gef. 55,00 7,67 24,73	260,4 258
7	Benzyliden-dithio- malonsäure-diäthylester (21b)	39	Farbloses Öl. Sdp. _{0.3} 175°; n_D^{20} 1,6182	C ₁₄ H ₁₆ O ₂ S ₂	Ber. 59,96 5,75 22,86 Gef. 60,17 5,85 22,70	280,4 288
5	n-Amyliden-monothion- malonsäure-diäthylester (20c)	50	Zitronengelbes Öl. Sdp. ₁ 114—115°; n_D^{20} 1,4894	C ₁₂ H ₂₀ O ₃ S	Ber. 58,98 8,25 13,11 Gef. 61,07 8,45 12,73	244,4 259
5	Benzyliden-monothion- malonsäure-diäthylester (21c)	41	Orangefarbenes Öl. Sdp. _{0.33} 148,5°; n_D^{20} 1,5900	C ₁₄ H ₁₆ O ₃ S	Ber. 63,61 6,10 12,13 Gef. 63,68 6,11 12,04	264,4 272
9	n-Amyliden-dithion- malonsäure-diäthylester (20e)	8	Gelbes Öl. Sdp. ₃ 138—140°; n_D^{20} 1,5222	C ₁₂ H ₂₀ O ₂ S ₂	Ber. 55,34 7,74 24,62 Gef. 56,48 7,85 23,56	260,4 252
3	n-Amyliden-dithio- malonsäure-diäthylester (asymm.) (20d)	39	Rotes Öl. Sdp. _{0.7} 136—141°	C ₁₂ H ₂₀ O ₂ S ₂	Ber. 55,34 7,74 24,62 Gef. 55,58 7,73 25,00	260,4 272
3	Benzyliden-dithio- malonsäure-diäthylester (asymm.) (21d)	68	Blutrotes zähes Öl. Sdp. _{0.35} 175°	C ₁₄ H ₁₆ O ₂ S ₂	Ber. 59,96 5,75 22,86 Gef. 59,98 5,80 22,79	280,4 301

b) Aus *Dithiolmalonsäure-diäthylester* (7): 38.4 g (0.20 Mol) des *Dithioesters* 7 verseifte man wie vorstehend und erhielt 15.6 g (59%) *Halbester* 22a vom Sdp._{1,5} 105°; n_D^{20} 1.4282.

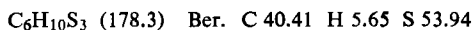
Malonsäure-monomethylester (22b): Der *Methylester* 22b resultierte in 71-proz. Ausb. bei der Verseifung von 7 in einer *methanolischen* Lösung von *Kaliumhydroxid*. Sdp.₆ 130° (Lit.¹⁷⁾: Sdp.₁₁₋₁₂ 131–133°).



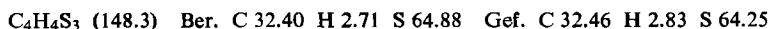
Claisen-Kondensation von Dithioessigsäure-methylester (23) zu β -*Methylmercapto-dithiocrotonsäure-methylester* (24) bzw. *5-Methyl-trithion* (25): Zu einer Suspension von 0.25 Mol *Natriummethylat* in 150 ccm absol. Toluol tropfte man bei Siedehitze im Verlauf von 30 Min. 53 g (0.50 Mol) 23 unter Rühren ein, erhitze danach noch 3 Stdn. unter Rückfluß und destillierte schließlich den Hauptteil des Toluols i. Wasserstrahlvak. ab. Den Rückstand goß man in 200 ccm 33-proz. Essigsäure und ätherte aus. Nach mehrmaligem Waschen der organischen Phase mit Wasser und NaHCO₃-Lösung wurde i. Vak. eingengt und an einer 30-cm-Säule mit neutralem Al₂O₃ (Akt.-St. I) unter Verwendung von CH₂Cl₂ als Laufmittel chromatographiert.

Methan: Der Methan-Nachweis erfolgte gaschromatographisch (Säulenlänge 2 m; Aktivkohle + 1.5% Dinonylphthalat, 240 m A). Bei direkter Analyse der Abgase sofort nach Beginn der Reaktion war nur ein schwacher Peak zu bemerken. Eine Anreicherung wurde durch Adsorption an gekörnte Aktivkohle bei der Siedetemperatur des Stickstoffs und anschließende Desorption durch Erwärnung vorgenommen.

β -*Methylmercapto-dithiocrotonsäure-methylester* (24): Der *Ester* 24 bildet die erste, rote Zone an der Säule, die getrennt von der nachfolgenden gelben aufgefangan und durch weitere zweimalige Chromatographie gereinigt wurde. Sdp._{0.2} 106°. Ausb. 18% (bez. auf eingesetzten Ester 23).



5-Methyl-1,2-dithiol-thion-(3) (25): Das *Trithion* 25 lief als breite gelbe Zone über die Säule und wurde durch weitere zweimalige Chromatographie gereinigt, so daß es nach Vertreibung des Lösungsmittels im Kühlschrank erstarrte. Schmp. 30–33°. Ausb. 15% (bez. auf eingesetzten Dithioessigester 23).



Die weitere Charakterisierung erfolgte UV-spektroskopisch durch Vergleich mit authent. Material.

5-Phenyl-1,2-dithiolon-(3) (27): Beim Erwärmen von 2.00 g 26¹⁴⁾ auf 160–200° (10 Min.) entwich zunächst ein Gas, das gaschromatographisch durch Vergleich mit authent. Material als Äthan identifiziert wurde. Daneben entstand durch teilweise Zersetzung Äthylmercaptan. Das Reaktionsprodukt erstarrte bei Raumtemp. Nach Behandlung mit Aktivkohle und Umkristallisation aus Äthanol resultierten 1.26 g (72%) 27 vom Schmp. 115° (Lit.¹⁴⁾: Schmp. 115°).

Dithiobenzoessäure-methylester (29) wurde nach l. c.¹³⁾ dargestellt.

2-Mercapto-1-phenyl-1-cyan-propen-(1) (30a): Zu einer Suspension von 1/3 Mol *Natriummethylat* in 200 ccm absol. Toluol tropfte man unter Rühren ein Gemisch aus 1/3 Mol *Dithioessigsäure-methylester* (23) und 1/3 Mol *Benzylcyanid* und erwärmte 6 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad. Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben; statt zu chromatographieren

¹⁷⁾ E. v. Rudloff, *Canad. J. Chemistry* 36, 486 (1958).

destillierten wir jedoch unter Zusatz von etwas Hydrochinon und erhielten 25 g einer gelben Fraktion vom Sdp.₁ 112–120°, die im Kühlschrank erstarre. (Die gelbe Farbe verursacht anwesendes **25**.) Ausb. 43%. Nach 4facher Umkristallisation aus Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 36–42.5° (Gemisch von *cis*- und *trans*-Form?).

$C_{10}H_9NS$ (175.3) Ber. C 68.53 H 5.18 N 7.99 S 18.29
 Gef. C 68.61 H 5.38 N 7.85 S 17.95
 Mol.-Gew. 177 (kryoskop. in Benzol)

α-Mercapto-*α'*-cyan-stilben (**30b**): Analog **30a** aus *Dithiobenzoessäure-methylester* (**29**) und *Benzylcyanid*. Das Reaktionsprodukt wurde in 33-proz. Essigsäure gegossen und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Vertreiben des Äthers kristallisierte rohes **30b** im Kühlschrank bei –20°. Man löste das Rohprodukt in 250 ccm 15-proz. Natronlauge, ätherte aus, säuerte an und ätherte erneut aus. Aus den vereinigten Ätherauszügen konnten 34 g (43%) **30b** gewonnen werden. Schmp. 100° (Äthanol).

$C_{15}H_{11}NS$ (237.3) Ber. C 75.91 H 4.67 N 5.90 S 13.51
 Gef. C 75.80 H 4.86 N 5.90 S 13.13

2-Methylmercapto-1-phenyl-1-cyan-propen-(1) (**31a**): 8.8 g **30a** in 50 ccm Methanol wurden mit der äquiv. Menge KOH versetzt. Beim Eintropfen von 7 g CH_3J erwärmte sich die Mischung. Nachdem man 30 Min. unter Rückfluß erhitzt hatte, goß man in Wasser und ätherte aus. Die Destillation der getrockneten organischen Phase lieferte 7.3 g (76%) hellgelbes **31a** vom Sdp._{1,4} 145°.

$C_{11}H_{11}NS$ (189.3) Ber. C 69.80 H 5.85 N 7.40 S 16.94
 Gef. C 69.25 H 6.06 N 7.56 S 16.43

α-Methylmercapto-*α'*-cyan-stilben (**31b**): Analog **31a** aus 6 g (0.025 Mol) **30b**. Das Rohprodukt kristallisierte in der Kälte und wurde dreifach aus Äthanol umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln mit Schmelzbereich 97–130°.

$C_{16}H_{13}NS$ (251.4) Ber. C 76.45 H 5.21 N 5.57 S 12.75
 Gef. C 76.66 H 5.53 N 5.44 S 12.54

Mol.-Gew. 238 (Isotherme Destillation in Aceton)

Disulfid 28a: 1.75 g rohes **30a**, gelöst in 75 ccm Äthanol, brachte man unter Rühren langsam mit einer Lösung von 1.35 g *Jod* in 17 ccm Äthanol zusammen und rührte noch 1 Stde. Nach Zugabe von etwas 10-proz. Natriumdithionitlösung zur Reduktion überschüss. Jods saugte man den gebildeten Kristallbrei ab und kristallisierte zweimal aus Äthanol. Ausb. 1.10 g (65%); Schmp. 129.5°.

$C_{20}H_{16}N_2S_2$ (348.5) Ber. C 68.93 H 4.62 N 8.04 S 18.40
 Gef. C 68.76 H 4.51 N 8.26 S 18.11

Disulfid 28b: Analog **28a** aus 2.37 g **30b** und 1.35 g *Jod* in insgesamt 30 ccm Äthanol. Ausb. 1.95 g (83%). Gelbes Pulver vom Zers.-P. 151–163°.

$C_{30}H_{20}N_2S_2$ (472.6) Ber. C 76.23 H 4.26 N 5.93 S 13.56
 Gef. C 75.99 H 4.63 N 5.80 S 13.16

Mol.-Gew. 465 (Isotherme Destillation in Aceton)