

Günter Barnikow und Günter Strickmann¹⁾

Thioncarbonsäureester, I

Monothionmalonsäureester²⁾

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 10. November 1966)

Ausgehend vom Cyanessigsäure-äthylester wurden über die Stufe der Imidsäureester-hydrochloride **1a–f** die Monothionmalonsäureester **2a–f** dargestellt. Die Thionmalonsäureester unterliegen ebenso wie methylenaktive Thioamide einer Thion-Enthiol-Tautomerie. Sie werden in Gegenwart von Natriumalkoholat bevorzugt am Schwefel alkyliert. Ihre Methylenaktivität läßt sich durch Michael-Addition und Knoevenagel-Kondensation nachweisen.

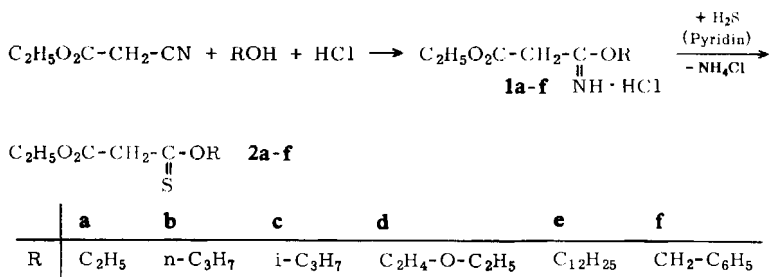
Im Unterschied zu den Monothiocarbonsäuren, in denen die Thiolform dominiert^{3,4)}, lassen sich in ihren Derivaten Thion- und Thiolform fixieren, so daß Thioncarbonsäureamide^{4–7)}, Thionsäureanhydride⁸⁾ und Thioncarbonsäureester^{4,9–15)} eine Untersuchung der Reaktivität der Thiocarbonylgruppe im Vergleich zu den analogen Sauerstoffverbindungen erlauben.

Uns interessierte im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an CH-aciden Thioamiden^{7,16–18)} das reaktive Verhalten weiterer Mono- und Dithio- β -dicarbonylverbindungen, wie sie z. B. in den Thionmalonsäureestern gegeben sind. Derartige

- 1) G. Strickmann, Arbeit im vertieften organ. Praktikum und Teil d. Diplomarb., Humboldt-Univ. Berlin 1965 und 1966.
- 2) Vortrag zur Haupttagung der Chemischen Gesellschaft 1966 in Leipzig, gehalten am 2. Nov. 1966; s. Referat im Vortragsprogramm S. 42.
- 3) W. Crouch, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2926 (1952).
- 4) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 741, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.
- 5) R. N. Hurd und G. De La Mater, Chem. Reviews **61**, 45 (1961).
- 6) W. Walter und K.-D. Bode, Angew. Chem. **78**, 517 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 447 (1966).
- 7) G. Barnikow, Liebigs Ann. Chem. **700**, 46 (1966).
- 8) W. G. Toland, J. org. Chemistry **26**, 2929 (1961).
- 9) M. Matsui, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. **1**, 285 (1908), C. A. **3**, 2697 (1909).
- 10) M. Delépine, Bull. Soc. chim. France [4] **9**, 901 (1911).
- 11) H. Staudinger und J. Siegwart, Helv. chim. Acta **3**, 824 (1920).
- 12) R. Mayer und S. Scheithauer, Chem. Ber. **98**, 829 (1965).
- 13) U. Schmidt, E. Heymann und K. Kabitzke, Chem. Ber. **96**, 1478 (1963).
- 14) H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger, Chem. Ber. **96**, 2671 (1963); Engl. Pat. 976057, C. A. **62**, 7697 (1965).
- 15) R. Mayer und H. Berthold, Z. Chem. **3**, 310 (1963).
- 16) G. Barnikow, Chem. Ber. **100**, 1389 (1967); J. prakt. Chem. [4] **32**, 259 (1966).
- 17) G. Barnikow und H. Kunzek, J. prakt. Chem. [4] **30**, 13, 67 (1965); Liebigs Ann. Chem. **695**, 49 (1966); **700**, 36 (1966).
- 18) G. Barnikow, K. Krüger und G. Hilgetag, J. prakt. Chem., im Druck.

Thionester sollten eine Thion-Enthiol-Tautomerie aufweisen und bei der Umsetzung mit nucleophilen Partnern, wie Aminen, als Thioacylierungsmittel bzw. unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff reagieren.

Zur Synthese der Monothionmalonsäureester **2a-f** überführten wir Cyanessigsäure-äthylester in die entsprechenden Imidsäureester-hydrochloride **1a-f** und setzten diese nach einem Verfahren von *Schmidt, Heymann* und *Kabitzke*¹³⁾ in Pyridin mit Schwefelwasserstoff zu **2a-f** um¹⁹⁾.

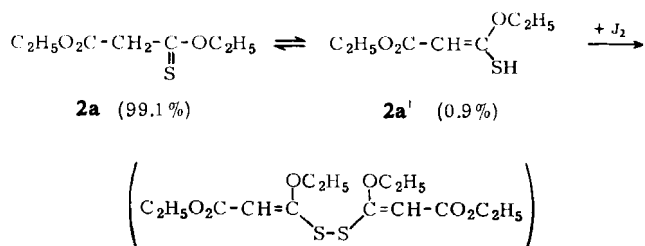


Die Thionester sind gelbe bis orangefarbene Flüssigkeiten. **2e, f** ließen sich auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren. Die als Zwischenstufe dargestellten zum Teil bisher unbekanntes Imidsäureester-hydrochloride fielen bei wasserfreiem Arbeiten kristallisiert an und konnten ohne weitere Reinigung zu den Thionestern umgesetzt werden.

Auf dem gleichen Syntheseweg erhielten wir, ausgehend von Malodinitril bzw. Benzoylacetonitril, als charakteristische Vertreter zweier bisher ebenfalls unbekannter Thionestertypen den Dithionmalonsäure-diäthylester (**3**) und den Benzoyl-thionessigsäure-äthylester (**4**).



Im Gegensatz zum Acetessigsäure-äthylester weist der Malonester keinen Enolgehalt auf²⁰⁾. Für den Monothionmalonsäure-diäthylester (**2a**) fanden wir hingegen einen Enthiolgehalt von 0.9%. Als Nachweismethode benutzten wir die von *Mitra*²¹⁾ ausgearbeitete Jodtitration.



¹⁹⁾ Vorgetragen anlässlich der Chemiedozententagung 1965 in Potsdam am 5. Juli 1965 im Rahmen eines Vortrags über „Synthese und Reaktionen N-substituierter Thioamide der Malonsäure“.

²⁰⁾ *K. H. Meyer* und *P. Kappelmeier*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **44**, 2718 (1911); *K. H. Meyer*, *ebenda* **45**, 2864 (1912).

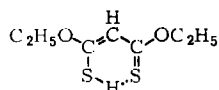
²¹⁾ *S. K. Mitra*, *J. Indian chem. Soc.* **15**, 205 (1938).

Die Jodtitration beruht auf der Oxydation von Mercaptoverbindungen zu Disulfiden. Dazu werden die enthiolhaltigen Substanzproben in äthanolischer Lösung mit einem Überschuß äthanolischer Jodlösung versetzt, kurz danach wird der nichtverbrauchte Jodanteil mit wäßriger Thiosulfatlösung zurücktitriert. Voraussetzungen für die Anwendung der Bestimmungsmethode sind, daß die Einstellung des Thion-Enthiol-Gleichgewichtes langsamer erfolgt als die Bildung des Disulfids, letztere muß zudem quantitativ sein; ein Angriff des Halogens an anderen Molekülgruppen, z. B. der C=C-Doppelbindung, der C=S-Bindung oder der Disulfidbrücke muß ausgeschlossen werden können.

Eine weitere Fehlerquelle liegt in der Unbeständigkeit der Disulfide in Gegenwart von Wasser. Die bei der Hydrolyse auftretenden Thiol- und Sulfensäuregruppen werden ebenfalls oxydiert und täuschen durch den eintretenden Halogenverbrauch höhere Enthiolgehalte vor. Die Titration mit der wäßrigen Thiosulfatlösung muß infolgedessen schnell ablaufen, eine Zugabe wäßriger Stärkelösung zur Endpunktsbestimmung vermieden werden.

Da die Thionester meist gelb, andere Thionverbindungen gelb bis rot sind, ist die Endpunktsbestimmung ungenau, der Fehler kann bis zu 10% des gefundenen Enthiolgehalts betragen, z. B. für **2a'** $0.9 \pm 0.1\%$. In derartigen Fällen empfiehlt sich eine Leitfähigkeitstitration bzw. die Bestimmung des Thiolgehaltes durch spektroskopische Methoden, wie die UV-Spektroskopie.

Für den Dithionmalonester **3** ermittelten wir einen Enthiolgehalt von $30 \pm 1\%$. Ein Nachweis der Thiolform mit Hilfe des IR-Spektrums war weder bei **3** noch bei den Monothionmalonsäureestern **2a–f** möglich. Die Spektren der Thionester **2a–f** zeigen die $\nu_{C=O}$ -Absorption bei 1740 bis 1750/cm (**2a** 1745/cm), eine C=C-Valenzabsorption oder eine ν_{SH} -Bande ist nicht vorhanden, da der geringe Enthiolgehalt unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze des Meßgerätes liegt. Die Abwesenheit einer im normalen Bereich liegenden SH- und C=C-Absorption im Spektrum von **3**, sowie die Struktur der Banden im Bereich bis 1470/cm machen die Ausbildung eines $-SH \cdots S=C<$ -Chelats der Enthiolform wahrscheinlich.



Während vom Malonester nur C-Alkylierungen und -Acylierungen bekannt sind, können andere β -Dicarbonylverbindungen wie z. B. Dimedon C- und O-Alkylierungs- und -Acylierungsprodukte ergeben²²⁾. Alkylierungen des Thioacetessigesters führen ausschließlich zu S-Alkylderivaten^{23,24)}.

Wir erhielten bei der Umsetzung von **2a** mit Äthyljodid in äthanolischer Lösung bei Anwesenheit molarer Mengen Natriumäthylat ein Gemisch der C- und S-Alkylierungsprodukte, das durch fraktionierte Destillation getrennt werden konnte¹⁹⁾. C- und S-Derivat waren im Verhältnis 1 : 1.7 entstanden.

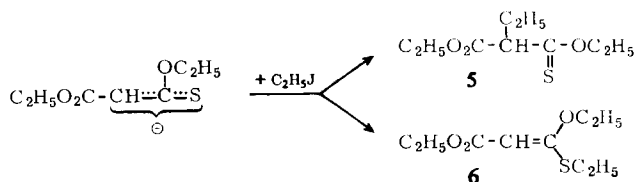
Die Struktur der Verbindungen konnte mit Hilfe der IR-Spektren gesichert werden. Während das Spektrum des Äthyl-monothionmalonsäure-diäthylesters (**5**) eine C=O-Valenzabsorption bei 1740/cm enthält, findet man im Spektrum des Keten-O.S-acetals **6** eine C=C-

²²⁾ H. Stetter, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. II, S. 34. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960.

²³⁾ H. Scheibler, H. T. Topouzada und H. A. Schulze, J. prakt. Chem. [2] **124**, 1 (1930).

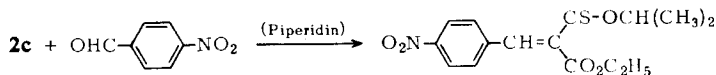
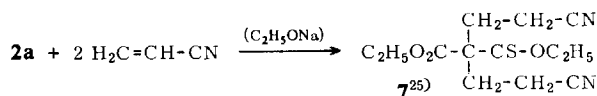
²⁴⁾ S. K. Mitra, J. Indian chem. Soc. **15**, 31 (1938).

Absorption bei 1565/cm und eine durch Konjugation zur C=C-Bindung nach kleineren Wellenzahlen verlagerte EstercarbonylabSORption bei 1690/cm.



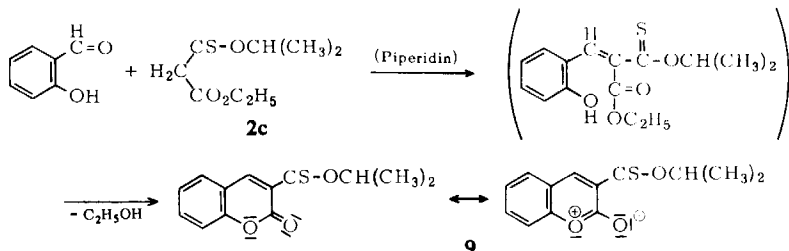
6 zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure unter Abspaltung von Äthylmercaptan, das als Quecksilbermercaptid identifiziert wurde.

Zeigen die bisher beschriebenen Reaktionen die Unterschiede in den Eigenschaften der Malonester und ihrer Thionanalogen, so machen andererseits die Anlagerungs- und Kondensationsreaktionen an der aktiven Methylengruppe von **2** die Verwandtschaft beider Verbindungsklassen deutlich. Monothionmalonester **2a** und Acrylnitril ergaben bei der Umsetzung im Molverhältnis 1 : 2 in Gegenwart katalytischer Mengen Alkoholat das der Michael-Addition entsprechende Produkt **7**. Die Knoevenagel-Kondensation von **2c** mit *p*-Nitro-benzaldehyd führte zum *p*-Nitro-benzalderivat **8**²⁵⁾.



8: νC=O bei 1725/cm

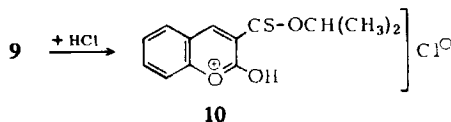
Setzt man bei der Knoevenagel-Kondensation der Thionmalonester Salicylaldehyd als Carbonylkomponente ein, so erhält man eine über die Primärkondensation hinausgehende Reaktion, die unter Äthanolabspaltung Cumarinderivate liefert. Malonester reagiert analog²⁶⁾. Aus **2c** und Salicylaldehyd entstand Cumarin-thioncarbonsäure-(3)-isopropylester (**9**). Der Angriff der phenolischen Hydroxylgruppe erfolgte (evtl. aus sterischen Gründen) nicht an der reaktiveren Thiongruppe, sondern an der Carbonylgruppe.



²⁵⁾ Die Synthese von **2a**, **3** und Untersuchungen zur Michael-Addition und Knoevenagel-Kondensation wurden gleichzeitig, unabhängig von unseren Arbeiten, auch von *R. Mayer* und *S. Scheithauer* durchgeführt (*R. Mayer*, Privatmittel., Manuskriptaustausch), s. *Chem. Ber.* **100**, 1413 (1967), vorstehend.

²⁶⁾ *E. Knoevenagel*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **31**, 2591 (1898).

Entsprechend der δ -Lactonstruktur liegt die $\nu_{\text{C=O}}$ -Absorption im IR-Spektrum von **9** bei 1730/cm. Da in der Verbindung die Ausbildung einer polaren Grenzform begünstigt ist, nimmt die Verbindung leicht Chlorwasserstoff auf, unter Entstehung eines Pyryliumsalzes **10**.



Dem Direktor des II. Chemischen Instituts der Humboldt-Universität, Herrn Prof. Dr. G. Hilgetag, danken wir herzlich für die Förderung unserer Untersuchungen. Die IR-Spektren wurden unter der Leitung von Fräulein Dr. I. Wendel aufgenommen, der wir für Hinweise bei der Auswertung danken.

Beschreibung der Versuche²⁷⁾

α -Äthoxycarbonyl-acetimidsäureester-hydrochloride (**1a–f**) (Tab. 1)

Allgemeine Vorschrift: In eine Mischung aus 0.5 Mol Cyanessigsäure-äthylester und 0.5 Mol des wasserfreien Alkohols wird unter Eiskühlung trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach ein- oder mehrtägigem Stehenlassen im Kühlschrank kristallisieren die Hydrochloride aus. Zur Vervollständigung der Fällung wird Äther zugesetzt. Man trennt den Niederschlag ab, wäscht mit Äther und bewahrt die Verbindungen im Exsikkator auf. **1e, f** zeigten nur geringe Kristallisationstendenz und waren hygroskopisch.

Die erhaltenen Hydrochloride **1a–f** waren für die Weiterverarbeitung zu **2a–f** hinreichend rein.

Tab. 1. α -Äthoxycarbonyl-acetimidsäureester-hydrochloride (**1a–f**)

Nr.	Farbe und Kristallform	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)
1a	farblose Prismen	53	102–103° (Lit. ²⁸⁾ : 102°)	C ₇ H ₁₄ ClNO ₃ (195.7)
1b	farblose Kristalle	94	106–109°	C ₈ H ₁₆ ClNO ₃ (209.7)
1c	farblose Prismen	80	103–105°	C ₈ H ₁₆ ClNO ₃ (209.7)
1d	farblose Kristalle	61	110–114°	C ₉ H ₁₈ ClNO ₄ (239.7)
1e	farblose Kristalle	56	—	C ₁₇ H ₃₄ ClNO ₃ (335.9)
1f	farblose Prismen	53	—	C ₁₂ H ₁₆ ClNO ₃ (257.7)

Malondiimidsäure-diäthylester-dihydrochlorid²⁹⁾: In eine Lösung von 13.2 g (200 mMol) Malodinitril und 18.4 g (400 mMol) absol. Äthanol in 100 ccm trockenem Dioxan wurde unter Eiskühlung Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach einer Stde. begannen farblose Kristalle auszufallen. Die Lösung wurde bis zur Sättigung mit Chlorwasserstoff behandelt, eine Nacht im

²⁷⁾ Die Schmelzpunkte und Siedepunkte sind unkorrigiert.

²⁸⁾ A. Pinner und C. Oppenheimer, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 478 (1895).

²⁹⁾ S. M. McElvain und J. P. Schroeder, J. Amer. chem. Soc. **71**, 40 (1949).

Kühlschrank aufbewahrt und vom Niederschlag getrennt. Letzterer gab nach dem Waschen mit Äther und Trocknen über Kaliumhydroxid 40 g (87%) farblose Kristalle, Schmp. 130–135°.

*Benzoyl-acetimidssäure-äthylester-hydrochlorid*³⁰⁾: Eine Lösung aus 17 g (117 mMol) *Benzoylacetoneitril* und der äquimolaren Menge absol. *Äthanol* in 100 ccm trockenem Dioxan wurde unter Kühlung mit *Chlorwasserstoff* gesättigt, danach bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt. Im Kühlschrank kristallisierten lange farblose Nadeln aus. Ausb. 18 g (68%), Schmp. 138–140° (Lit.³⁰⁾: 140°).

Monothionmalonester (2a–f) (Tab. 2)

Allgemeine Vorschrift: In eine Lösung von 200 mMol des *Imidsäureester-hydrochlorids* in 250 ccm Pyridin werden 10 Stdn. *Schwefelwasserstoff* eingeleitet. Danach säuert man mit konz. Salzsäure an, nimmt das ausgeschiedene Öl in Äther auf, trocknet über Natriumsulfat und destilliert nach Vertreiben des Äthers i. Vak. oder Hochvak. **2e, f** konnten auch i. Hochvak. nicht unzersetzt destilliert werden. **2b, c** sind farblos, **2a, d, f**, gelb.

Tab. 2. Monothionmalonester (2a–f)

Äthoxycarbonyl- thionessigsäure-	Nr.	Ausb. %	Brechungsindex Sdp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H S
-äthylester	2a	80	n^{22} 1.4622 Sdp. ₁₇ 103.5–105°	C ₇ H ₁₂ O ₃ S (176.2)	Ber. 47.71 6.86 — Gef. 47.53 7.07 —
-propylester	2b	64	n^{22} 1.4571 Sdp. ₁₆ 110–112°	C ₈ H ₁₄ O ₃ S (190.3)	Ber. 50.50 7.42 — Gef. 50.20 7.07 —
-isopropylester	2c	99	n^{22} 1.4609 Sdp. ₁₈ 110.5–111°	C ₈ H ₁₄ O ₃ S (190.3)	Ber. 50.50 7.42 16.85 Gef. 50.66 8.03 17.05
-[2-äthoxy- äthylester]	2d	85	n^{22} 1.4562 Sdp. ₁₆ 143–145°	C ₉ H ₁₆ O ₄ S (220.3)	Ber. 49.08 7.32 — Gef. 49.46 7.30 —
-dodecylester	2e	69	braunes Öl, bei Dest. Zers.	C ₁₇ H ₃₂ O ₃ S (316.5)	— — — — — —
-benzylester	2f	47	gelbes Öl, zersetzt sich bei der Destillation	C ₁₂ H ₁₄ O ₃ S (238.3)	— — — — — —

Dithionmalonsäure-diäthylester (3): In die Lösung von 40 g (170 mMol) *Malondüimidsäure-diäthylester-dihydrochlorid* in 250 ccm Pyridin wurde 15 Stdn. *Schwefelwasserstoff* eingeleitet. Nach dem Aufarbeiten verblieb ein rotes Öl, das i. Vak. fraktioniert wurde. Gelbes Öl, Sdp.₁₇ 116–118°, Ausb. 15 g (45%).

C₇H₁₂O₂S₂ (192.3) Ber. C 43.72 H 6.29 Gef. C 44.27 H 6.14

Benzoyl-thionessigsäure-äthylester (4): 13.0 g (57 mMol) des *Imidsäureester-hydrochlorids*, gelöst in 70 ccm Pyridin, wurden 16 Stdn. mit *Schwefelwasserstoff* behandelt und wie üblich aufgearbeitet. Farbloses Öl, Sdp.₁₈ 164.5–165° (Zers.), Ausb. 5.2 g (48%).

C₁₁H₁₂O₂S (208.3) Ber. C 63.43 H 5.81 Gef. C 63.67 H 6.29

Jodtitration von 2a und 3: Die Ester wurden nach dem Destillieren 14 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt. Zur Ausführung der Titration wurde die abgewogene Probe in 10 ccm auf –10° gekühltem absol. Äthanol gelöst und mit 10 ccm absol. äthanolischer *n/10 Jodlösung* bei –10° versetzt. Man bewahrte 10 Sek. bei dieser Temperatur auf und titrierte dann mit *n/10 Na₂S₂O₃* zurück.

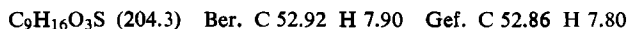
³⁰⁾ A. Haller, Bull. Soc. chim. France **48**, 24 (1887).

Nr.	Einwaage in g	Verbrauch an Na ₂ S ₂ O ₃ in ccm	Verbrauch an Jod in ccm	Thiolgehalt in %
2a/1	0.3696	4.67	0.43	1.02
/2	0.5884	4.50	0.60	0.89
/3	0.4302	4.68	0.42	0.86
(einpipettiert wurden 5 ccm Jodlösung)				0.92 ± 0.1
3/1	0.3041	1.68	8.52	27.3
/2	0.2087	3.53	6.67	30.8
/3	0.1888	4.18	6.02	30.9
(einpipettiert wurden 10 ccm Jodlösung)				29.7 ± 1

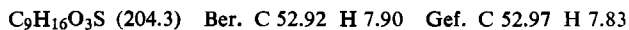
5 ccm der Jodlösung entsprechen 5.1 ccm *n*/10 Na₂S₂O₃ (F: 1.00). Eine Variation der Ausführung, bei der die Proben in 45 ccm 40-proz. wäbr. Äthanol gelöst wurden und die Rücktitration unter Zugabe wäbr. Stärkelösung erfolgte, gab für 2a Enthiolwerte von 5.03, 4.74 4.72 und 3.57%.

Alkylierung des Monothionmalonsäure-diäthylesters 2a: Zu der Lösung von 11.5 g (0.5 g-Atom) Natrium in 250 ccm absol. Äthanol tropfte man unter Rühren nacheinander 88.1 g (0.5 Mol) 2a und 79.5 g (0.52 Mol) Äthyljodid so zu, daß die Lösung mäßig siedete, und rührte anschließend, bis das Reaktionsgemisch neutral reagierte. Der Alkohol wurde unter schwachem Vak. abdestilliert, der Rückstand zur Auflösung des Natriumjodids mit wenig Eiswasser versetzt, danach vom Wasser abgetrennt und mit der durch Ausäthern der wäbr. Phase gewonnenen Ätherlösung vereinigt. Nach Trocknen über Calciumchlorid und Vertreiben des Äthers wurde i. Vak. mehrfach fraktioniert.

Äthyl-monothionmalonsäure-diäthylester (5): Farbloses schweres Öl, Sdp.₁₅ 110–114°, *n*¹⁸ 1.4375, Ausb. 15.6 g (15.3%).

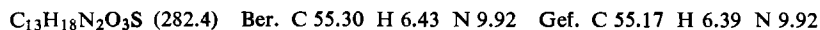


β-Äthoxy-β-äthylmercapto-acrylsäure-äthylester (6): Farblose Flüssigkeit, Sdp.₂ 120–124°, *n*¹⁸ 1.5061, Ausb. 26.3 g (25.8%).



Eine Probe von 6 wurde mit einigen ccm verd. Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Das entweichende Gas gab mit wäbr. Quecksilber(II)-cyanidlösung einen Niederschlag von Quecksilbermercaptid, aus Äthanol Schmp. 75–76° (Lit.³¹): 76°).

Bis-[2-cyan-äthyl]-monothionmalonsäure-diäthylester (7): In eine Lösung von 50 mg (etwa 2 mg-Atom) Natrium in 5 ccm absol. Äthanol wurden erst 3.52 g (20 mMol) 2a, danach 2.3 g (40 mMol frisch dest. Acrylnitril) getropft. Die Lösung erwärmte sich. Sie wurde 12 Std. bei Raumtemp. stehengelassen, anschließend mit 10 ccm Äther versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Man trennte die Ätherphase ab, wusch mit Wasser, trocknete und destillierte den Äther ab. Das verbleibende Öl kristallisierte nach Zugabe von etwas Äthanol. Farblose Nadeln aus Äthanol, Schmp. 53–55°, Ausb. 4.6 g (82%).



α-Äthoxycarbonyl-p-nitro-thionzimtsäure-isopropylester (8): 3.81 g (20 mMol) 2c wurden mit 3.02 g (20 mMol) *p*-Nitro-benzaldehyd in Benzol unter Zugabe einiger Tropfen Piperidin

³¹) R. Otto, Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 1289 (1880).

zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Benzols wurde eine gelbe Kristallmasse erhalten. Orangegelbe Kristalle aus Äthanol, Schmp. 86–87°, Ausb. 5.3 g (85%).

$C_{15}H_{17}NO_5S$ (323.4) Ber. C 55.73 H 5.30 N 4.33 Gef. C 55.70 H 5.43 N 4.39

Cumarin-thioncarbonsäure-(3)-isopropylester (9): Ein Gemisch aus 1.9 g (10 mMol) **2c** und 1.22 g (10 mMol) *Salicylaldehyd* wurde mit wenigen Tropfen Piperidin versetzt und 2 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Die gelbe Kristallmasse gab aus Äthanol zitronengelbe Nadeln, Schmp. 98–99°, Ausb. 2.16 g (87%).

$C_{13}H_{12}O_3S$ (248.3) Ber. C 62.88 H 4.87 Gef. C 63.02 H 5.04

Pyryliumsalz 10 aus 9: In eine ätherische Lösung von 90 mg (0.4 mMol) **9** wurde *Chlorwasserstoff* bis zur Sättigung eingeleitet. Das abgeschiedene hellgelbe Kristallpulver wurde mit Äther gewaschen. Schmp. 240–245° (Zers.), Ausb. 15 mg (14.5%).

$C_{13}H_{13}O_3S[Cl]$ (284.8) Ber. C 54.83 H 4.60 Gef. C 55.32 H 4.32

[476/66]