

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

101. Jahrg. Nr. 2

S. 383—764

Karl Gewalt

Heterocyclen aus CH-aciden Nitrilen, XIII¹⁾

Stabilisierungsreaktionen von α -Cyan-dithiosäuren

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

(Eingegangen am 21. Juli 1967)

Die aus Cyanessigestern bzw. Cyanacetamid und CS₂ gebildeten, im freien Zustand nicht isolierbaren Dithiosäuren stabilisieren sich durch intermolekulare Schwefelübertragung unter Bildung von substituierten 1.2-Dithiol-thionen-(3) als Hauptprodukten. Aus Malonitril und CS₂ erhält man zunächst ein Dimeres der Dicyandithioessigsäure.

Nitrile, die in α -Stellung eine aktive Methylengruppe besitzen, addieren sich bekanntlich in Gegenwart von Basen an Schwefelkohlenstoff, wobei die dithiosäuren Salze vom Typ 1 entstehen^{2,3)}. Beim Ansäuern sollen nach Angaben der Literatur die freien, aber unbeständigen und nicht näher beschriebenen Dithiosäuren ausgefällt werden²⁾. Über 1 verläuft auch die Bildung von 5-Amino-3H-1.2-dithiol-thionen-(3) (2) aus methylenaktiven Nitrilen, Schwefelkohlenstoff und Schwefel, die wir vor einiger Zeit beschrieben haben⁴⁾. Uns interessierte deshalb in diesem Zusammenhang das Verhalten der Dithiosäuren vom Typ 1 bzw. deren Stabilisierungsmöglichkeiten⁵⁾.

Versetzt man eine Lösung des Dinatriumsalzes von 1a²⁾ in Methanol/Wasser mit einem Überschuß an Essigsäure (oder einer anderen schwachen Säure), so läßt sich nach 1—2 Tagen (Raumtemperatur) das 5-Amino-4-methoxycarbonyl-3H-1.2-dithiol-thion-(3) (2a)⁴⁾ mit 77% Ausbeute (bez. auf die Umsetzung) isolieren; es ist

¹⁾ XII. Mittel.: *K. Gewalt*, Z. Chem. 7, 186 (1967).

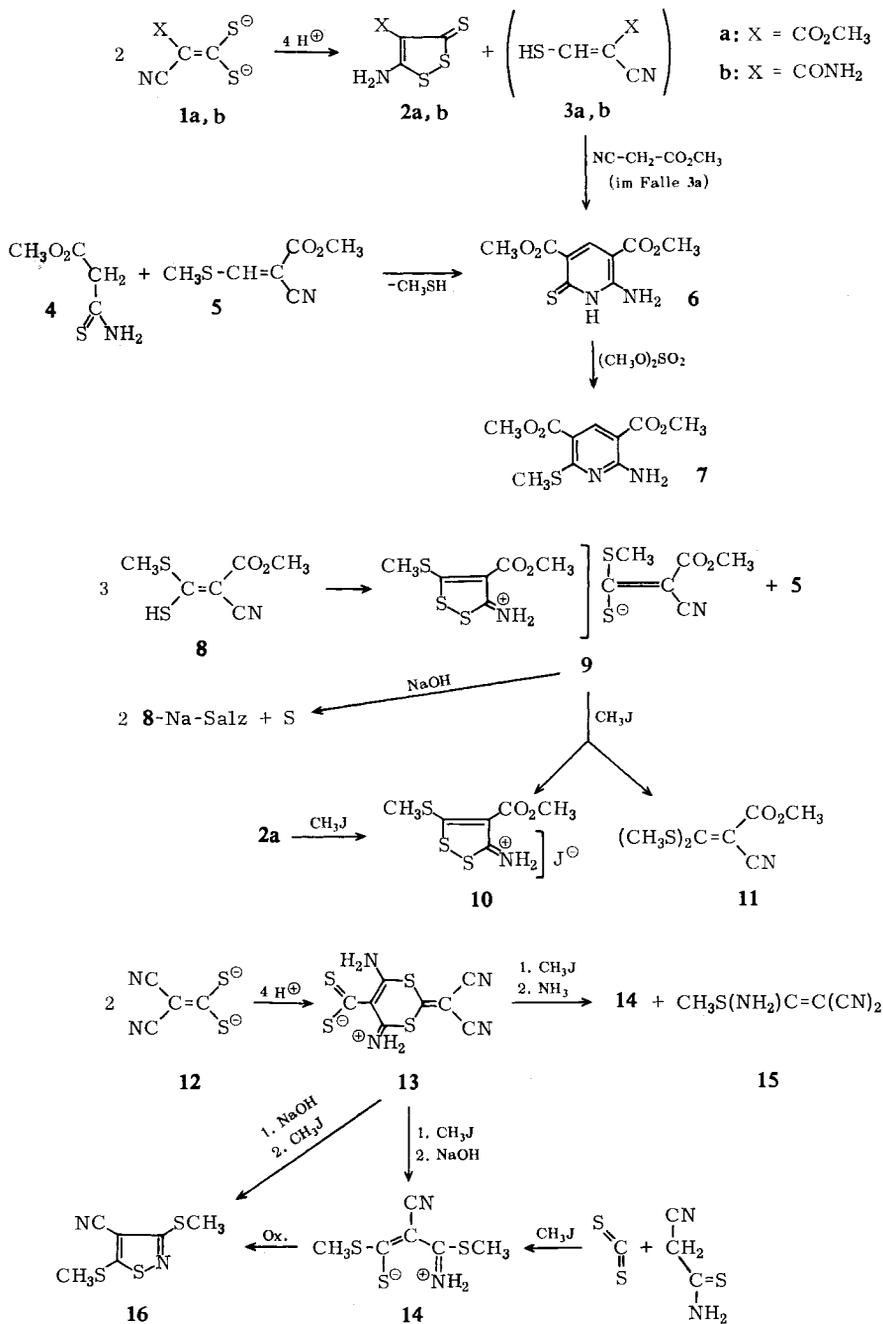
²⁾ *R. Gompper* und *W. Töpfl*, Chem. Ber. 95, 2861 (1962).

³⁾ *R. Gompper* und *H. Schaefer*, Chem. Ber. 100, 591 (1967).

⁴⁾ *K. Gewalt*, J. prakt. Chem. 31, 214 (1966).

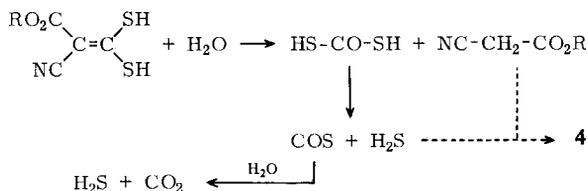
⁵⁾ Vgl. *R. Mayer* und *K. Gewalt*, Angew. Chem. 79, 298 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 294 (1967).

auf diese Weise noch einfacher zugänglich, als in l.c.⁴⁾ beschrieben. Aus der Mutterlauge erhält man nach Alkalisieren und Behandlung mit Dimethylsulfat als weiteres



Reaktionsprodukt das Pyridinderivat **7**. Die Hauptreaktion läßt sich als Disproportionierung von **1a** auffassen, wobei unter Übertragung eines Schwefelatoms **2a** und der nicht faßbare Mercaptomethylen-cyanessigester **3a** entstehen. **3a** stabilisiert sich⁶⁾ durch Reaktion mit noch vorhandenem (bzw. durch Spaltung von **1a** entstandenem) Cyanessigester oder mit intermediär gebildetem Thioamid **4**, wobei zunächst im schwach sauren Reaktionsgemisch ein Isomeres von **6** gebildet wird, das sich im alkalischen Medium sofort irreversibel in das Pyridinthion **6** umlagert. Wir haben das schwer zu isolierende und auch im rohen **2a** als Verunreinigung enthaltene Primärprodukt nicht näher charakterisiert, es handelt sich wahrscheinlich um ein 2,6-Diimino-3,5-bis-methoxycarbonyl-3*H*-thiopyran.

Für die Abfangreaktion **3a** → **6** ist also entweder Cyanessigester oder das Thioamid **4** notwendig; die Bildung beider Produkte läßt sich mit der Annahme einer weiteren Nebenreaktion, der hydrolytischen Spaltung der freien Dithiosäure **1a**, erklären. Sie könnte u. a. folgendermaßen formuliert werden:



6 und **7** wurden durch unabhängige Synthese charakterisiert: α -Methoxycarbonylthioacetamid (**4**)⁷⁾ und Methylmercaptomethylen-cyanessigester (**5**) reagierten in Gegenwart von Na-Alkoholat⁸⁾ zu **6**, das anschließend methyliert wurde. **7** wurde außerdem zur 2-Amino-6-methylmercapto-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)⁶⁾ verseift. Analog **1a** reagiert auch das aus Cyanacetamid und CS₂ erhältliche²⁾ Dinatriumsalz von **1b** mit 54proz. Ausbeute zu **2b**.

Die gleiche Tendenz zur intermolekularen Schwefelübertragung wie **1a** zeigt auch die entsprechende monomethylierte Verbindung **8**, deren Darstellung von *Gompper* und *Töpf* beschrieben wird²⁾. Löst man **8** unter Erwärmen in Methanol, so scheidet sich nach kurzer Zeit die schwerlösliche Verbindung **9** — ein substituiertes 1,2-Dithiol-imoniumsalz — aus. Zusatz von Eisessig beschleunigt die Reaktion etwas, die nach 20—30 Min. beendet ist. Im Methanol gelöst bleibt der Methylmercaptomethylen-cyanessigester **5**, andere Produkte treten bei der Reaktion nicht in Erscheinung.

Die Umsetzung verläuft auch in anderen Lösungsmitteln, Dimethylsulfoxid oxydiert⁹⁾ **8** jedoch bei Raumtemperatur sehr rasch zum Disulfid²⁾.

9 liefert bei der Behandlung mit Methyljodid in Dimethylformamid das Dithiolimoniumjodid **10** und den bekannten 3,3-Bis-methylmercapto-2-cyan-acrylsäureester **11**²⁾. (**10** erhält man auch aus **9** und Jodwasserstoffsäure.) Die Struktur von **10** geht

⁶⁾ Vgl. das ähnliche Verhalten von Hydroxymethylenmalonitril: *St. G. Cottis* und *H. Tieckelmann*, *J. org. Chemistry* **26**, 79 (1961).

⁷⁾ *S. H. Eggers, V. V. Kane* und *G. Lowe*, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 1262.

⁸⁾ Vgl. die Umsetzung von Ketenmercaptalen: *R. Gompper* und *W. Töpf*, *Chem. Ber.* **95**, 2871 (1962).

⁹⁾ *J. C. Bloch*, *Ann. Chimie* **10**, 419 (1965).

aus der Umsetzung von **2a** mit Methyljodid hervor, die das gleiche Produkt liefert. Außerdem erleiden sowohl **9** als auch **10** bei der Einwirkung von Natronlauge die für dieses System typische Ringöffnung¹⁰⁾, wobei unter Schwefelabscheidung das Natriumsalz von **8** entsteht, nach Ansäuern erhält man wieder **8** selbst. Auf diese Weise ist über **9** durch wiederholte Entschwefelung das unseres Wissens noch nicht beschriebene **5** aus **8** präparativ zugänglich. **5** wurde u. a. durch Überführung in den Aminomethylen-cyanessigeste¹¹⁾ und den Hydrazinomethylen-cyanessigsäure-methylester¹²⁾ charakterisiert.

Das **8** analoge 3-Mercapto-3-methylmercapto-2-cyan-acrylsäureamid²⁾ ist im Gegensatz zu **8** völlig beständig.

Ein abweichendes Verhalten vom oben geschilderten Reaktionsprinzip zeigt das aus Schwefelkohlenstoff und Malonitril erhältliche Dinatrium-2,2-dicyan-äthylen-dithiolat **12**¹³⁾. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung von **12** mit Essigsäure (oder Cyanessigsäure) scheidet sich nach längerem Stehenlassen ein „Dimeres“ der freien Dithiosäure entspr. **12 ab** (Ausb. 80%), dem wir die Struktur **13** zuordnen. **13** kristallisiert aus Dimethylformamid mit 2 Mol Lösungsmittel, bei längerem Erwärmen der Lösung tritt Zersetzung unter CS₂-Entwicklung ein. Nach kurzem Erhitzen von **13** in Glykol/Eisessig isoliert man als Spaltprodukt das 5-Amino-4-cyan-3*H*-1,2-dithiolthion-(3) **2** (X = CN)¹⁰⁾. (Also auch hier mündet die Stabilisierung in saurer Lösung, wenn auch erst bei höheren Temperaturen, im 1,2-Dithiol-thion-(3)-System.) In verd. Natronlauge löst sich **13** sehr rasch auf, nachfolgende Methylierung führt zum bekannten Isothiazolderivat **16**^{10),13)}, weitere Bruchstücke von **13** ließen sich nicht isolieren. Setzt man einer Suspension von **13** in Äthanol zunächst Methyljodid und anschließend tropfenweise Natronlauge zu, so erhält man das innere Salz **14**, das auch durch Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Cyanthioacetamid in Gegenwart von Na-Alkoholat und anschließende Methylierung zugänglich ist. Zersetzt man **13** bei der letztgenannten Reaktion mit Ammoniak an Stelle von Natronlauge, so läßt sich neben **14** auch die bereits bekannte⁸⁾ Verbindung **15** isolieren, die ihr Entstehen entweder der Ammonolyse von **13** oder der Rückspaltung **13** → **12** verdankt. Die Oxydation von **14** mit Jod führt glatt zum bereits erwähnten Isothiazolderivat **16**¹⁰⁾. Versuche zur Oxydation von **13** waren dagegen erfolglos.

Da **16** leicht aus **2** (X = CN) entsteht¹⁰⁾, könnte man — auf Grund der Reaktion **13** → **16** — statt **13** auch eine 1,2-Dithiolstruktur in Betracht ziehen; der polarographische Vergleich von **13** mit **2** (X = CN) spricht aber eindeutig dagegen.

Aus den vorliegenden Befunden läßt sich keine Schlußfolgerung über den Mechanismus der beschriebenen Schwefelübertragungsreaktion ziehen. Es ist bekannt, daß bestimmte (Elektronenakzeptorgruppen enthaltende) Mercaptoverbindungen zur Entschwefelung neigen¹⁴⁾; im vorliegenden Fall gibt es jedoch keinerlei Hinweise für das intermediäre Auftreten von Elementarschwefel und für dessen Einbau in **1** bzw. **8** in schwach saurer Lösung. Sauerstoffausschluß hemmt die Umsetzungen nicht.

¹⁰⁾ Vgl. I. c.⁴⁾ und die dort angegebene Literatur.

¹¹⁾ E. G. de Bollemont, Bull. Soc. chim. France [3] **25**, 40 (1901).

¹²⁾ Den Äthylester beschreiben u. a. P. Schmidt und I. Druey, Helv. chim. Acta **39**, 986 (1956).

¹³⁾ E. Söderbäck, Acta chem. scand. **17**, 362 (1963).

¹⁴⁾ Vgl. M. Scheithauer, Dissertat., Techn. Univ. Dresden 1965; M. Scheithauer und R. Mayer, Chem. Ber. **100**, 1402 (1967).

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind korrigiert. IR-Aufnahmen fest in KBr, UV-Spektren in Methanol.

1. *5-Amino-3H-1.2-dithiol-thion-(3)-carbonsäure-(4)-methylester (2a)*: Zu einer Lösung von 25 g (0.25 Mol) *Cyanessigsäure-methylester* und 19 g (0.25 Mol) *Schwefelkohlenstoff* in 20 ccm Methanol tropft man unter Rühren und Wasserkühlung eine Lösung von 11.5 g (0.5 g-Atom) *Natrium* in 120 ccm Methanol. Nach 1 Stde. wird mit dem 1½fachen Vol. Wasser verdünnt, unter Rühren 80 ccm *Eisessig* zugesetzt und 30–40 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser und anschließend mit heißem Methanol gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. (Durch Abstumpfen der Mutterlauge mit NaOH auf pH 6–7 erhält man noch weiteres Rohprodukt, aus dem man aber vor der Umkristallisation die Verunreinigungen mit heißem Methanol herauslösen muß.)

Gelbe Kristalle, Schmp. 197–199°, Ausb. 20 g (77%; bez. auf eingesetzten Cyanessigester 38.5%). **2a** ist nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit der nach l.c.⁴⁾ hergestellten Verbindung.

2. *5-Amino-3H-1.2-dithiol-thion-(3)-carbonsäure-(4)-amid (2b)*: Nach 1. erhält man mit 22 g (0.25 Mol) *Cyanacetamid* anstelle von *Cyanessigsäure-methylester* 13 g (54%; bez. auf eingesetztes Cyanacetamid 27%) **2b**. Schmp. 260–263° (aus Dimethylformamid/Wasser). Ein Vergleich der IR-Spektren ergab Identität von **2b** mit der in l.c.⁴⁾ beschriebenen Verbindung.

3. *2-Amino-1.6-dihydro-pyridin-thion-(6)-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (6)*: Zu einer Lösung von 1.33 g (10 mMol) *α-Methoxycarbonyl-thioacetamid*⁷⁾ und 1.57 g (10 mMol) *Methylmercapto-methylen-cyanessigsäure-methylester* in 15 ccm Methanol tropft man unter Rühren eine Lösung von 0.23 g (0.01 g-Atom) *Natrium* in wenig *Methanol*, wobei nach kurzer Zeit das *Na-Salz* von **6** ausfällt. Nach 3 Stdn. wird Wasser zugesetzt und die klare Lösung angesäuert. Ausb. 1.8 g (80%), Schmp. 230–240° (Zers.).

IR: NH 3370, 3280, 3225, C=O 1700/cm.

Das nach dem IR-Spektrum mit **6** identische Produkt erhält man auch als Nebenprodukt bei der Umsetzung nach Vorschrift 1.: Der bei der Aufarbeitung der Mutterlauge anfallende Methanol-Extrakt wird eingengt, mit verd. Lauge versetzt, filtriert und wieder angesäuert.

4. *2-Amino-6-methylmercapto-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (7)*

a) Eine nach 3. hergestellte rohe Lösung des *Na-Salzes* von **6** in Methanol wird mit wenig Methanol verdünnt und mit 1.42 g (10 mMol) *Methyljodid* 1 Stde. gerührt. Anschließend wird mit Wasser verdünnt und abgesaugt: Ausb. 1.8 g (70%, bez. auf **5**), Schmp. 180 bis 182° (aus Propanol). Pikrat-Schmp. 115–116° (aus Äthanol).

b) Die nach 1. (nach Absaugen von **2a**) erhaltene saure Mutterlauge wird mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit ca. 50proz. *Natronlauge* unter Kühlung schwach alkalisch gemacht und – wenn nötig – filtriert. Anschließend tropft man sofort unter Rühren 6 ccm *Dimethylsulfat* zu (wobei die Lösung schwach alkalisch bleiben muß) und saugt nach beendeter Kristallisation ab. Ausb. 1.8–3 g, Schmp. 183–185° (aus Propanol). Nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit der nach a) hergestellten Verbindung.

$C_{10}H_{12}N_2O_4S$ (256.2) Ber. C 46.88 H 4.72 N 10.93 S 12.49

Gef. C 46.46 H 4.64 N 11.22 S 12.65

IR: NH 3520, 3390, CO 1715, 1700, NH₂ 1605/cm.

UV: λ_{\max} (log ϵ) 237 (4.04), 289 (4.24), 363 (4.05), 386 nm (3.95).

5. *2-Amino-6-methylmercapto-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)*: 1.0 g **7** erhitzt man in 10 ccm 5*n* NaOH 2 Stdn. unter Rückfluß, verdünnt mit Wasser und säuert mit Essigsäure an. Ausb. 0.65 g (70%), Schmp. 210–214° (aus Wasser). Lit.⁶⁾: 216°.

6. *5-Methylmercapto-3-imonio-4-methoxycarbonyl-3H-1.2-dithiol-[1-methylmercapto-2-methoxycarbonyl-2-cyan-äthethyl-(1)]-mercaptid (9)*: 19 g (0.1 Mol) *3-Mercapto-3-methylmercapto-2-cyan-acrylsäure-methylester*²⁾ (**8**, an der Luft getrocknetes Rohprodukt) erhitzt man rasch in 150 ccm Methanol bis zur Lösung und erwärmt noch 20 Min. unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig auf 40–60°, wobei sich bereits das schwerlösliche, gelbe **9** abscheidet. Man läßt noch 2 Stdn. stehen, saugt ab und wäscht mit wenig Methanol. (Das Filtrat enthält **5**, s. Vorschrift 7.) Ausb. 11.8 g (87%, bez. auf die Umsetzung), Schmp. 175–178° (aus Eisessig/Wasser).

$C_6H_8NO_2S_3$] $C_6H_6NO_2S_2$ (410.6) Ber. C 35.14 H 3.44 N 6.83 S 39.08

Gef. C 35.24 H 3.45 N 7.17 S 39.42

IR: NH 3250, 3000 ass., C≡N 2200, CO 1712, 1680, C=N 1642/cm.

UV: λ_{max} (log ϵ) 295 sh (3.80), 334 nm (4.18).

Spaltung von 9 mit NaOH: 6.3 g (20 Mol) **9** rührt man kurze Zeit in 60 ccm 1*n* NaOH, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel (0.53 g = 83%) ab, tropft unter Rühren 6.3 g (0.05 Mol) *Dimethylsulfat* zu und erhält 3.5 g (80%) **11**²⁾ vom Schmp. 86–87°.

7. *Methylmercaptomethylen-cyanessigsäure-methylester (5)*: 19 g (0.1 Mol) **8** werden nach 6. umgesetzt. Das erhaltene **9** (das Filtrat wird aufbewahrt) löst man in überschüss. *n* NaOH, filtriert und fällt mit konz. Salzsäure das Mercaptan **8** aus, das erneut in die Reaktion eingesetzt wird. Die methanol. Filtrate, die jeweils nach Absaugen von **9** anfallen, werden vereinigt, i. Vak. auf die Hälfte eingeeengt, von erneut ausgefallenem **9** getrennt und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Nach 4maliger Wiederholung dieser Prozedur erhält man 11.5 g (72%, bez. auf **8**) **5** vom Schmp. 74–79° (aus wenig Methanol oder Benzol/Hexan).

$C_6H_7NO_2S$ (157.1) Ber. C 45.86 H 4.49 N 8.92 S 20.37

Gef. C 46.05 H 4.72 N 8.95 S 20.77

IR: C≡N 2230, C=O 1740, C=C 1560/cm.

UV: λ_{max} (log ϵ) 269 (4.03), 305 nm sh (3.31).

8. *Aminomethylen-cyanessigsäure-methylester*: 1.6 g (10 mMol) **5** löst man in 6 ccm konz. *Ammoniak*, läßt 1 Stde. stehen und saugt nach vorheriger Kühlung ab. Ausb. 1.2 g, Schmp. 124–126° (aus wenig Wasser). Lit.¹⁾: 128° (1 Mol Kristallwasser enthaltend).

IR: NH 3420, 3320, 3265, C≡N 2210, C=O 1700.

9. *Hydrazinomethylen-cyanessigsäure-methylester*: Eine Lösung von 1.6 g **5** in 2 ccm Methanol versetzt man langsam mit 1 ccm 80proz. *Hydrazinhydrat* und verdünnt nach 1 Stde. mit Wasser. Ausb. 1.3 g, Schmp. 147–150° (aus Methanol/Wasser).

$C_5H_7N_3O_2$ (141.1) Ber. C 42.55 H 5.00 N 29.78 Gef. C 42.75 H 5.26 N 29.97

IR: NH 3342, 3300 sh, 3270, C≡N 2205, CO 1690/cm.

10. *5-Methylmercapto-3-imonio-4-methoxycarbonyl-3H-1.2-dithiol-jodid (10)*

a) 2.07 g (10 mMol) **2a** löst man in der Wärme in 4 ccm *Dimethylformamid* und versetzt mit 1.25 ccm (20 mMol) *Methyljodid*. Nach beendeter Kristallisation saugt man ab und wäscht mit Methanol. Ausb. 3.1 g (89%), Schmp. 218–220° (Zers.).

b) Zur Lösung von 1.57 g (5 mMol) **9** in 4 ccm *Dimethylformamid* (Erwärmen) gibt man 1.5 g *Methyljodid*, saugt nach 1/2 Stde. ab und wäscht mit Methanol. Schmp. 218–220° (Zers.), Ausb. 1.4 g, nach dem IR-Spektrum identisch mit der unter a) erhaltenen Verbindung.

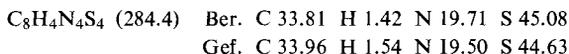
$C_6H_8NO_2S_3$]J (349.2) Ber. N 4.01 S 27.52 J 36.41 Gef. N 4.30 S 27.97 J 36.43

IR: NH 3325, 3220, 3015 ass., C=O 1730.

UV: λ_{max} 325 nm (log ϵ 4.12).

Aus dem Filtrat fallen nach Verdünnen mit Wasser 0.85 g *3.3-Bis-methylmercapto-2-cyan-acrylsäure-methylester (11)*²⁾ vom Schmp. 86–87° aus.

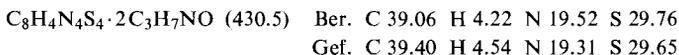
11. *Umsetzung von Dinatrium-2,2-dicyan-äthylendithiolat (12) mit Essigsäure*: Eine Lösung von 80 g (0.33 Mol) des *Dithiolats* · 3 H₂O¹³⁾ in 450 ccm Wasser versetzt man unter Umrühren mit 80 ccm (1.33 Mol) *Eisessig* und läßt etwa 40 Stdn. stehen. Nach Absaugen, Auswaschen mit viel Wasser und Trocknen erhält man 46 g (97%) Rohprodukt, das sich aus Dimethylsulfoxid (nicht kochen!) umkristallisieren läßt und ab 200°, ohne zu schmelzen, allmählich unter Dunkelfärbung zersetzt. Für *4-Amino-6-imonio-2-dicyanmethylen-1,3-dithiocyclohexen-(4)-dithiocarboxylat-(5) (13)*:



IR: NH 3330 sh, 3300, 3185, C≡N 2220/cm sowie starke Banden bei 1650 und 1550/cm, die man als νC=N bzw. δNH₂ und νC=C zuordnen kann.

UV: λ_{max} 233, 263, 307, 329 sh, 342, 363 nm.

Aus Dimethylformamid — die Lösung darf nur kurze Zeit auf max. 80° erwärmt werden — kristallisiert **13** mit 2 Mol Lösungsmittel in gelben Nadeln, die sich ab 100° verfärben und ab 200° zersetzen.

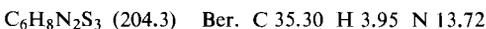


Die charakteristischen Banden im IR sind nur wenig verändert; νCO erscheint nicht gesondert, sondern ist in der starken Absorption bei 1665/cm mit enthalten.

12. *1-Imino-3-mercapto-1,3-bis-methylmercapto-2-cyan-propen-(2) (14)*

a) Zu einem Gemisch von 2.0 g (20 mMol) *Cyanthioacetamid*¹⁵⁾ und 1.52 g (0.02 Mol) *Schwefelkohlenstoff* in wenig absol. Äthanol tropft man unter Rühren und Kühlen eine Lösung von 0.92 g (0.04 g-Atom) *Natrium* in wenig absol. Äthanol. Nach 15 Min. werden 7.1 g (0.05 Mol) *Methyljodid* zugetropft, wobei ein heller Kristallbrei entsteht, den man nach einer Stde. mit Wasser verdünnt und absaugt. Schmp. 218–220° (aus Propanol/Wasser, Kristallumwandlung bei 190°), Ausb. 3.1 g (76%).

b) In die Suspension von 2.0 g **13** in 20 ccm Äthanol und 5 g *Methyljodid* tropft man unter Rühren während einer Stde. eine Lösung von 1.2 g *NaOH* in 50 ccm Äthanol oder 6 ccm konz. *NH*₃ zu, verdünnt mit dem gleichen Vol. Wasser, saugt ab und kristallisiert wiederholt (als Verunreinigung kann **16** enthalten sein) aus Propanol/Wasser um. Schmp. 217–219°, Ausb. 0.3–0.6 g, Misch-Schmp. und IR-Spektrenvergleich mit dem unter a) hergestellten Produkt zeigt Identität an.



Gef. C 35.99 H 4.22 N 14.11 Mol.-Gew. 198 (isotherm. Dest. i. Aceton)

UV: λ_{max} (log ε) 242 (4.01), 311 (3.85), 362 nm (4.41).

IR: NH 3330, C≡N 2180, C=N 1610.

Arbeitet man nach b) mit NH₃, so erhält man nach Eindampfen des Filtrates und Digerieren mit Wasser einen Rückstand, der sich durch Umkristallisieren aus Benzol in 2 Verbindungen auftrennen läßt: Aus Benzol kristallisiert *3-Methylamino-3-methylmercapto-2-cyan-acrylnitril* vom Schmp. 116–118°, die in Benzol wenig lösliche Verbindung ist *3-Amino-3-methylmercapto-2-cyan-acrylnitril (15)*, Schmp. 225–228° (Lit.⁸⁾: 229–230°). Beide Verbindungen wurden nach l.c.⁸⁾ hergestellt, der Vergleich der IR-Spektren ergab Identität.

¹⁵⁾ U. Schmidt und H. Kubitzek, Chem. Ber. **93**, 1559 (1960).

13. *3,5-Bis-methylmercapto-4-cyan-isothiazol (16)*

a) 1.0 g (5 mMol) **14** werden in 2 ccm Dimethylformamid und 0.5 ccm Triäthylamin gelöst und unter Schütteln tropfenweise mit einer Lösung von 1.3 g Jod in wenig Äthanol versetzt. Nach Verdünnen mit Wasser erhält man 0.7 g **16** vom Schmp. 131–132° (aus Propanol), der Misch-Schmp. mit der authentischen Verbindung¹⁰ zeigt keine Depression.

b) Man rührt 2.0 g **13** in 30 ccm 2*n* NaOH bis zur völligen Lösung, tropft 4.5 g *Dimethylsulfat* (oder 5.0 g *Methyljodid*, wenn in äthanol. NaOH gearbeitet wird) zu und erhält nach beendeter Kristallisation 0.6 g **16** vom Schmp. 131–132° (aus Propanol unter Zusatz von wenig NH₃), nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit der nach a) erhaltenen Verbindung.

[325/67]