

Schwefel – Heterocyclen. IX

**Reaktionen geminaler Dithiole  
mit Malonsäuredinitril, Alkyliden-  
und Aryliden-malonsäuredinitrilen<sup>1)</sup>**

VON JOACHIM JENTZSCH und ROLAND MAYER

**Inhaltsübersicht**

Geminale Dithiole reagieren mit Malonsäuredinitril, Alkyliden- oder Aryliden-malonsäuredinitrilen zu den neuartigen 1,3-Dithiacyclohexenen-(4), die sich an der Aminogruppe acetylieren und kondensieren lassen und die thermisch nur bis zum Schmp. beständig sind.

---

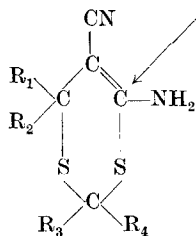
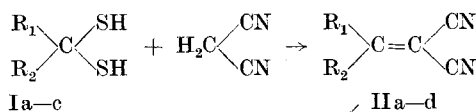
Bei unseren umfangreichen Untersuchungen über die Eigenschaften und Reaktionen der jetzt präparativ einfach zugänglichen geminalen Dithiole (I)<sup>1)</sup> zeigte sich, daß diese in Gegenwart geringer Mengen Alkali oder Amin glatt mit Malonsäuredinitril reagieren, wobei als Lösungsmittel besonders Methanol oder Äthanol geeignet sind. Es entstehen zunächst unter Schwefelwasserstoffentwicklung die entsprechenden Alkyliden-malonsäuredinitrile (II), die jedoch unter den Reaktionsbedingungen sofort ein weiteres Mol Dithiol addieren und unter Ringschluß in die 1,3-Dithiacyclohexene-(4) (III–V) übergehen, wobei aus Ia in 66proz. Ausbeute III, aus Ib in 70proz. Ausbeute IV und aus Ic in 63proz. Ausbeute V entsteht.

Setzt man von vornherein ein Alkyliden-malonsäuredinitril (II) ein und läßt darauf das geminale Dithiol einwirken, bildet sich in ebenfalls glatter Reaktion das 1,3-Dithiacyclohexen-(4). So wird beispielsweise bei der Umsetzung von Cyclohexylidenmalonsäuredinitril (IIc) mit Cyclohexandithiol-(1,1) (Ic) in 81proz. Ausb. das 2,6-Bis (pentamethylen)-4-amino-5-cyano-1,3-dithiacyclohexen-(4) (V) erhalten, welches auch aus der Reaktion von Malonsäuredinitril mit Cyclohexandithiol-(1,1) (Ic) resultiert. Die Knoevenagel-Produkte (II) sind somit als Zwischenstufe der Reaktion charakterisiert. Da beliebige Alkyliden- oder Aryliden-

---

<sup>1)</sup> 8. Mitteilung: J. JENTZSCH, J. FABIAN u. R. MAYER, Chem. Ber., im Druck. Beide Mitteilungen sind Gegenstand von Patentanmeldungen.

malonsäuredinitrile (II) mit geminalen Dithiolen reagieren, sind somit in 2- und 6-Stellung gleich oder verschieden substituierte 1,3-Dithiacyclohexene-(4) zugänglich.



III-VII

- |  |   |
|--|---|
| a: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = -\text{CH}_3$    | III: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = -\text{CH}_3$ |
| b: $\text{R}_1/\text{R}_2 = -(\text{CH}_2)_4-$ | IV: $\text{R}_1/\text{R}_2 = \text{R}_3/\text{R}_4 = -(\text{CH}_2)_4-$ |
| c: $\text{R}_1/\text{R}_2 = -(\text{CH}_2)_5-$ | V: $\text{R}_1/\text{R}_2 = \text{R}_3/\text{R}_4 = -(\text{CH}_2)_5-$  |
| d: $\text{R}_1 = -\text{H}$                    | VI: $\text{R}_1/\text{R}_2 = -(\text{CH}_2)_5-$                         |
| $\text{R}_2 = -\text{C}_6\text{H}_5$           | $\text{R}_3/\text{R}_4 = -(\text{CH}_2)_4-$                             |
|  | VII: $\text{R}_1 = -\text{H}$   |
|  | $\text{R}_2 = -\text{C}_6\text{H}_5$                                    |
|  | $\text{R}_3/\text{R}_4 = -(\text{CH}_2)_5-$                             |

So erhält man in 70proz. Ausb. VI bei der Umsetzung von Cyclopentandithiol-(1,1) (Ib) mit Cyclohexylidenmalonsäuredinitril (IIc), VII in einer Ausbeute von 70proz. bei der Addition von Cyclohexandithiol-(1,1) (Ic) an Benzylidenmalonsäuredinitril (II d). Die gut kristallisierenden, in Säuren und Laugen unlöslichen und unter Zersetzung schmelzenden Heterocyclen III-VII lassen sich mit Benzaldehyd zu SCHIFFSchen Basen kondensieren; in Essigsäure-Essigsäureanhydrid werden sie acetyliert. III riecht, entsprechend dem kugelförmigen Kalottenmodell, intensiv minzkampferartig.

Die Untersuchungen über Reaktionen geminaler Dithiole werden fortgesetzt. In der folgenden Mitteilung beschreiben wir die thermische Spaltung der 1,3-Dithiacyclohexene-(4) zu monomeren Thioketonen.

### Beschreibung der Versuche

#### 2,2,6,6-Tetramethyl-4-amino-5-cyano-1,3-dithiacyclohexen-(4) (III)

3,3 g (0,05 Mol) Malonsäuredinitril und 10,8 g (0,1 Mol) Propandithiol-(2,2) (Ia)<sup>2)</sup> löst man in etwa 50 cm<sup>3</sup> Methanol, versetzt mit einigen Tropfen 5proz. methanolischer Kalilauge und verdünnt die 5 Stunden bei 20° stehengelassene zunächst hellrote und später

<sup>2)</sup> Dargestellt nach l. c. 1).

gelbe Lösung bis zur Trübung mit Wasser. Der abgeschiedene Kristallbrei wird aus Methanol-Wasser umkristallisiert. Farblose, kampferartig riechende Kristalle vom Schmp. 89–90° (Zersetzung) Ausbeute: 7,0 g (66% d. Th.).

$C_9H_{14}N_2S_2$ (214,2)	ber. C 50,46 H 6,59 N 13,08 S 29,88
	gef. C 50,50 H 6,69 N 13,21 S 29,41.

### 2,6-Bis(tetramethylen)-4-amino-5-cyano-1,3-dithiacyclohexen-(4) (IV)

Wie vorstehend aus 3,3 g (0,05 Mol) Malonsäuredinitril und 13,6 g (0,1 Mol) Cyclohexandithiol-(1,1) (Ib)<sup>2</sup>). Schmp. 105–107° u. Zersetzung (aus Methanol). Ausbeute: 9,2 g (70% d. Th.).

$C_{13}H_{18}N_2S_2$ (266,3)	ber. C 58,63 H 6,81 N 10,52 S 24,03
	gef. C 58,54 H 6,91 N 10,41 S 23,84.

### 2,6-Bis-(pentamethylen)-4-amino-5-cyano-1,3-dithiacyclohexen-(4) (V)

Analog III aus 3,3 g (0,05 Mol) Malonsäuredinitril und 14,4 g (0,1 Mol) Cyclohexandithiol-(1,1) (Ic)<sup>2</sup>). Schmp. 118° u. Zersetzung (aus Methanol). Ausbeute: 9,2 g (63% d. Th.).

$C_{15}H_{22}N_2S_2$ (294,3)	ber. C 61,20 H 7,53 N 9,52 S 21,74
	gef. C 61,40 H 7,58 N 9,44 S 22,12.

### 2-Tetramethylen-4-amino-5-cyano-6-pentamethylen-1,3-dithiacyclohexen-(4) (VI)

3,0 g (0,02 Mol) Cyclohexylidenmalonsäuredinitril (IIc)<sup>3</sup>) und 2,7 g (0,02 Mol) Cyclohexandithiol-(1,1) (Ib) werden in 30 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und mit einigen Tropfen 5proz. methanolischen Kaliumhydroxyd versetzt. Nach einiger Zeit fallen Kristalle aus, die fast schmelzpunktrein sind. Die Ausbeute kann durch Zusatz von Wasser erhöht werden. Schmp. 127–129° (Zersetzung) (aus Methanol). Ausbeute: 4,0 g (70% d. Th.).

$C_{14}H_{20}N_2S_2$ (280,3)	ber. C 59,98 H 7,19 N 9,99 S 22,83
	gef. C 59,88 H 7,26 N 10,26 S 22,60.

### 2-Pentamethylen-4-amino-5-cyano-6-phenyl-1,3-dithiacyclohexen-(4) (VII)

Wie vorstehend aus 3,1 g (0,02 Mol) Benzylidenmalonsäuredinitril (IIc)<sup>4</sup>) und 2,9 g (0,02 Mol) Cyclohexandithiol-(1,1) (Ic). Schmp. 147° u. Zersetzung (aus Methanol). Ausbeute: 4,2 g (70% d. Th.).

$C_{16}H_{18}N_2S_2$ (302,3)	ber. C 63,56 H 6,00 N 9,27 S 21,17
	gef. C 63,32 H 6,16 N 9,11 S 20,88.

### 2,6-Bis-(pentamethylen)-4-amino-5-cyano-1,3-dithiacyclohexen-(4) (V)

Analog VI aus 3,0 g (0,02 Mol) Cyclohexylidenmalonsäuredinitril (IIc) und 2,9 g (0,02 Mol) Cyclohexandithiol-(1,1) (Ic). Identisch mit dem aus Cyclohexandithiol-(1,1) und Malonsäuredinitril hergestellten Präparat. Schmp. und Mischschmp. 118°. Ausbeute: 5,2 g (81% d. Th.).

<sup>3</sup>) Dargestellt nach A. C. COPE u. E. K. HOYLE, J. Amer. chem. Soc. **63**, 733 (1941).

<sup>4</sup>) Dargestellt nach B. B. CORSON u. R. W. STOUGHTON, J. Amer. chem. Soc. **50**, 2825 (1928).

Acetylderivat von V: V wird in wenig Eisessig gelöst, mit etwa der gleichen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und die Mischung kurz aufgekocht und abgekühlt. Nach längerem Stehen, schneller beim Versetzen mit Wasser, scheiden sich in nahezu quantitativer Ausb. farblose Kristalle vom Schmp. 195–196° (aus Methanol) ab.

$C_{17}H_{24}ON_2S_2$ (336,4)	ber. C 60,70	H 7,19	N 8,33	S 19,04
	gef. C 60,64	H 7,00	N 8,19	S 19,08.

Kondensation von V mit Benzaldehyd: V wird in wenig Methanol gelöst, mit Benzaldehyd versetzt und nach Zugabe einiger Tropfen Eisessig kurz aufgekocht. Die sich nach Abkühlen und Anreiben in nahezu quantitativer Ausb. ausscheidenden gelben Kristalle schmelzen bei 168–169° (aus Methanol).

$C_{22}H_{26}N_2S_2$ (382,4)	ber. C 69,09	H 6,85	N 7,33	S 16,73
	gef. C 68,74	H 7,01	N 7,26	S 16,46.

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1962.