

HANS BEYER und HANS-JOACHIM HAASE

Über Thiazole, XXXII. Mitteil.¹⁾ZWEIFACHE BENZIDINARTIGE UMLAGERUNGEN
IN DER THIAZOLREIHEAus dem Institut für organische Chemie der Universität Greifswald
(Eingegangen am 12. Oktober 1956)

Das durch Kondensation von 1 Mol. 1.4-Dibrom-diacetyl mit 2 Moll. 1-Phenyl-thiosemicarbazid in absol. Äthanol dargestellte 2.2'-Bis-phenylhydrazino-bithiazolyl-(4.4') geht sowohl bei längerem Erhitzen mit Salzsäure wie auch beim Verschmelzen mit 4 Moll. Phthalsäure-anhydrid unter zweifacher benzidinartiger Umlagerung in das 2.2'-Diamino-5.5'-bis-[*p*-amino-phenyl]-bithiazolyl-(4.4') über. Seine Konstitution konnte durch Überführung in das bekannte 2.2'-Diamino-5.5'-diphenyl-bithiazolyl-(4.4') bewiesen werden. — Setzt man an Stelle von 1-Phenyl- das 1- α -Naphthyl-thiosemicarbazid ein, so erhält man das 2.2'-Bis- α -naphthylhydrazino-bithiazolyl-(4.4'), das sich in gleicher Weise in das 2.2'-Diamino-5.5'-bis-[*p*-amino- α -naphthyl]-bithiazolyl-(4.4') umlagern läßt.

In der IX. Mitteil.²⁾ berichtete der eine von uns (H. B.) mit A. KREUTZBERGER erstmalig über benzidinartige Umlagerungen von in 5- und 5'-Stellung unsubstituierten Hydrazothiazolen-(2.2') durch Verschmelzen mit 2 Moll. Phthalsäure-anhydrid und nachfolgende saure Verseifung der primär gebildeten 2.2'-Diphthalimido-bithiazolylen-(5.5')³⁾ zu den entsprechenden 2.2'-Diamino-bithiazolylen-(5.5'). Später wurde dieses Verfahren von H. ERLNMEYER und Mitarbb.⁴⁾ benutzt, um das Bithiazolyl-(5.5') darzustellen.

Gegenüber den Hydrazothiazolen-(2.2') lassen sich 2-Phenylhydrazino-thiazole mit freier 5-Stellung sowohl durch Erhitzen mit Salzsäure⁵⁾ wie auch durch Verschmelzen mit Phthalsäure-anhydrid²⁾ benzidinartig umlagern.

In Fortsetzung der in der XXXI. Mitteil.¹⁾ beschriebenen Synthesen von 2.2'-Dihydrazino-bithiazolylen-(4.4') haben wir 1 Mol. 1.4-Dibrom-diacetyl mit 2 Moll. 1-Phenyl-thiosemicarbazid in absol. Äthanol bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat kondensiert und dabei in guter Ausbeute das 2.2'-Bis-phenylhydrazino-bithiazolyl-(4.4') (I) isoliert. Durch Oxydation von I mit Salpetersäure entsteht das orangerote 2.2'-Bis-phenylazo-bithiazolyl-(4.4') (II).

Nach unseren früheren Beobachtungen²⁾ müßte I einer in der Literatur bisher nicht bekannten, zweifachen benzidinartigen Umlagerung zugänglich sein. In der Tat erhielten wir beim Zusammenschmelzen von 1 Mol. I mit 4 Moll. Phthalsäure-

¹⁾ XXXI. Mitteil.: H. BEYER und H.-J. HAASE, Chem. Ber. **89**, 2777 [1956]; vgl. H.-J. HAASE, Dissertat. (Teil B), Greifswald 1956.

²⁾ H. BEYER und A. KREUTZBERGER, Chem. Ber. **84**, 518 [1951].

³⁾ Die bisherige Bezeichnung Dithiazolylen ist durch Bithiazolylen ersetzt worden, vgl. XXXI. Mitteil.¹⁾, Fußnote 4.

⁴⁾ M. ERNE, L. HERZFELD, B. PRIJS und H. ERLNMEYER, Helv. chim. Acta **36**, 354 [1953].

⁵⁾ P. K. BOSE und Mitarbb., J. Indian chem. Soc. **4**, 331 [1927]; **5**, 643 [1928]; **6**, 495 [1929]; C. **1928** I, 512; **1929** I, 1109; **1930** I, 227; H. BEYER und G. HENSEKE, Chem. Ber. **83**, 247 [1950].

anhydrid bei 190–200° das 2,2'-Diphthalimido-5,5'-bis-[*p*-phthalimido-phenyl]-bithiazolyl-(4,4') (III), das als Rohprodukt durch alkalische und anschließende saure Verseifung nach TH. POSNER⁶⁾ gleich in das 2,2'-Diamino-5,5'-bis-[*p*-amino-phenyl]-bithiazolyl-(4,4') (IV) übergeführt wurde (Ausb. 75%). Man reinigt die Base IV über ihr Tetrahydrochlorid. Sie bildet mit Acetanhydrid eine Tetraacetyl- und mit 4 Moll. Benzaldehyd eine Tetrabenzalverbindung. In Analogie zu den 2-Phenylhydrazinothiazolen läßt sich I durch längeres Erhitzen mit Salzsäure ebenfalls zweifach benzidinartig zu IV umlagern (Ausb. 65%).

Der Konstitutionsbeweis für IV gelang durch Diazotierung der an den Phenylkernen haftenden Aminogruppen und nachfolgende Reduktion mit Unterphosphoriger Säure bei gleichzeitiger Stickstoffabspaltung, wobei das 2,2'-Diamino-5,5'-diphenyl-bithiazolyl-(4,4') (V) vom Schmp. 257–258° resultiert, das mit dem von H. ERLÉNMEYER und K. MENZI⁷⁾ aus 1,4-Dibrom-1,4-diphenyl-butandion-(2,3) und Thioharnstoff erhaltenen Produkt identisch ist. Während diese Autoren jedoch nur ein Monopikrat angeben, das bis 360° nicht schmilzt, bekamen wir in ätherischer Lösung ein Dipikrat von V, das sich ab 200° zersetzt und bei 237° geschmolzen ist.

Nimmt man die Reduktion der Bis-diazoniumsalzlösung von IV statt mit Unterphosphoriger Säure mit Zinn(II)-chlorid vor, so isoliert man aus konzentriert salzsauerm Medium das Tetrahydrochlorid des 2,2'-Diamino-5,5'-bis-[*p*-hydrazinophenyl]-bithiazolyls-(4,4') (VI). Weiterhin konnte aus der Bis-diazoniumsalzlösung von IV durch Kupplung mit Dimethylanilin das in rotbraunen Stäbchen kristallisierende 2,2'-Diamino-5,5'-bis-[*p*-(*p*-dimethylamino-phenylazo)-phenyl]-bithiazolyl-(4,4') (VII) in 50-proz. Ausbeute gewonnen werden. Versuche, außer den beiden an Benzolkernen haftenden auch die in 2- und 2'-Stellung an den Thiazolringen befindlichen Aminogruppen zu diazotieren, führten zu keinem einheitlichen Produkt. Obwohl es O. DANN und W. HAAGNER⁸⁾ gelungen ist, die Stammverbindung, das 2,2'-Diamino-bithiazolyl-(4,4'), in phosphorsaure Lösung beiderseitig zu diazotieren und mit Naphthionsäure zu kuppeln, dürfte diese Reaktion bei IV äußerst schwierig sein, da aus der Literatur⁹⁾ bekannt ist, daß schon die Aminogruppen in 2-Amino-thiazolen, die in 4- bzw. 5-Stellung Phenylgruppen tragen, nur schwer oder gar nicht diazotierbar sind.

Die erstmalig gelungene, zweifach benzidinartige Umlagerung von I in IV veranlaßte uns, noch ein weiteres Beispiel zu untersuchen. Zu diesem Zwecke setzten wir 1 Mol. 1,4-Dibrom-diacetyl mit 2 Moll. 1- α -Naphthyl-thiosemicarbazid in absol. Äthanol um und erhielten in fast quantitativer Ausbeute das 2,2'-Bis- α -naphthylhydrazino-bithiazolyl-(4,4') (VIII) als Rohprodukt. Da sich VIII durch Umkristallisation, wobei es sich dunkel färbt, nicht analysenrein darstellen ließ, führten wir es durch Einwirkung von Acetanhydrid in die Diacetylverbindung vom Schmp. 225–226° über, deren Analyse eindeutig das Vorliegen von VIII ergab. Beim Verschmelzen von VIII mit 4 Moll. Phthalsäure-anhydrid bei etwa 175° hinterbleibt eine

⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 1856 [1893]; vgl. auch Fußnote 4.

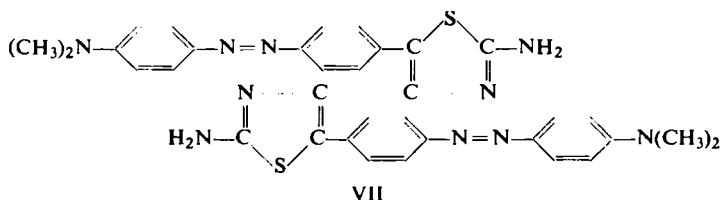
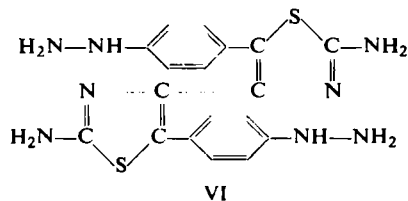
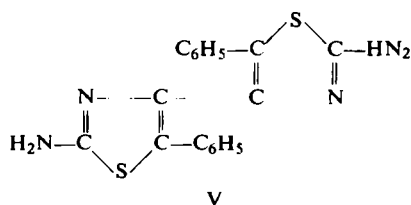
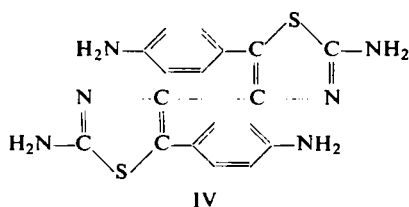
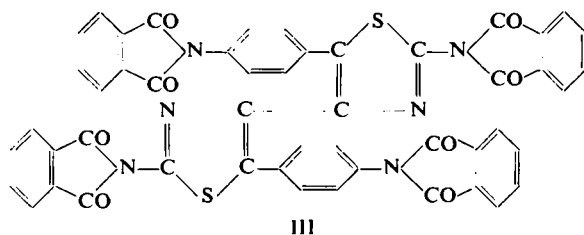
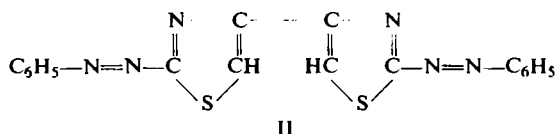
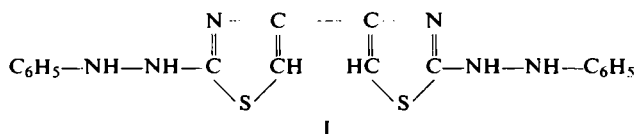
⁷⁾ Helv. chim. Acta 31, 2072 [1948].

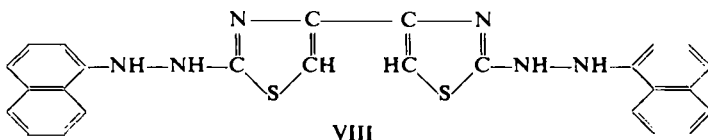
⁸⁾ Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 284/56, 361 [1951].

⁹⁾ B. PRUIS, J. OSTERTAG und H. ERLÉNMEYER, Helv. chim. Acta 30, 2110 [1947]; H. BEYER und H. DREWS, Chem. Ber. 87, 1500 [1954]; H. BEYER und Th. PYL, ebenda 87, 1505 [1954].

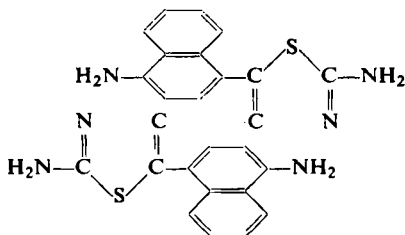
dunkelbraune, glasartige Masse, die gepulvert und durch alkalische und anschließende saure Verseifung in das 2,2'-Diamino-5,5'-bis-[*p*-amino- α -naphthyl]-bithiazolyl-(4,4') (IX) übergeführt wird (Ausb. 30%). Besser läßt sich IX dagegen aus VIII durch längeres Erhitzen mit 2,5 *n* HCl als Tetrahydrochlorid gewinnen (Ausb. 60%).

Die Arbeiten werden fortgesetzt.





VIII



IX

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2,2'-Bis-phenylhydrazino-bithiazolyl-(4,4') (I): 24.4 g 1,4-Dibrom-diacetyl (0.1 Mol), 33.3 g 1-Phenyl-thiosemicarbazid¹⁰⁾ (0.2 Mol) und 16 g wasserfreies Natriumacetat (0.2 Mol) werden in 200ccm absol. Äthanol in CO₂-Atmosphäre in einer Stöpselflasche 8 Stdn. geschüttelt. Aus der nach kurzer Zeit entstehenden klaren, tiefroten Lösung scheidet sich ein voluminöser Niederschlag ab, der abgesaugt und mit Wasser, Äthanol und Aceton gewaschen wird. Rohausb. 34 g (90% d. Th.). Durch Auflösen des schwach bräunlichen Pulvers in Dimethylformamid und Fällen mit Äthanol erhält man fast farblose Stäbchen, die sich unscharf bei 225 bis 235°¹¹⁾ zersetzen. Die Substanz ist wenig löslich in Pyridin, Dioxan und Eisessig, unlöslich in Methanol, Äthanol, Aceton, Chloroform und Benzol. Beim Stehenlassen an der Luft färbt sie sich langsam braun.

$C_{18}H_{16}N_6S_2$ (380.5) Ber. N 22.09 S 16.85 Gef. N 22.31 S 16.93

2,2'-Bis-phenylazo-bithiazolyl-(4,4') (II): 0.3 g I werden fein pulverisiert und mit 10ccm Wasser und 15ccm konz. Salpetersäure 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Das unlösliche rotbraune Produkt wird mehrmals mit Wasser digeriert und abgesaugt. Ausb. quantitativ. Aus Chloroform/Methanol erhält man die Substanz mikrokristallin. Nach der Sublimation bildet sie glänzende, orangerote Stäbchen, Schmp. 325–327°. Sie löst sich in Chloroform, Dioxan und Pyridin, ist aber in Methanol, Äthanol, Aceton und Eisessig kaum löslich.

$C_{18}H_{12}N_6S_2$ (376.4) Ber. N 22.33 Gef. N 22.64

2,2'-Diamino-5,5'-bis-[p-amino-phenyl]-bithiazolyl-(4,4')-tetrahydrochlorid (entspr. IV): a) 38 g I (0.1 Mol) und 60 g Phthalsäure-anhydrid (0.4 Mol + geringer Überschuß) werden fein pulverisiert, innig vermischt und im Ölbad 1½ Stdn. auf 190–200° erhitzt. Hierbei entsteht unter Erweichen eine zähe, braune Masse, die beim Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrt, der pulverisiert wird. Das erhaltene Pulver erwärmt man mit einer Lösung von 32 g Natriumhydroxyd (0.8 Mol) in 600ccm Wasser auf dem Wasserbad, bis eine braune Lösung entsteht, die filtriert und anschließend mit 700ccm konz. Salzsäure versetzt wird. Aus der stark sauren Lösung scheidet sich anfangs ein hellgraues Produkt ab, das in der Hitze in ein braunes Harz übergeht. Man erwärmt solange unter Rückfluß, bis dieses fast vollständig gelöst ist, filtriert

¹⁰⁾ E. FISCHER und E. BESTHORN, Liebigs Ann. Chem. 212, 325 [1882].

¹¹⁾ Sämtliche Schmelzpunkte wurden auf dem Heiztisch nach BOETIUS als Mikro-Schmelzpunkte bestimmt.

mehrmals heiß durch Glaswolle und erhält eine klare Lösung, die mit konz. Natronlauge alkalisch gemacht wird. Hierbei fällt eine graue Substanz aus. Ausb. 28.5 g (75 % d. Th.). Zur Reinigung führt man die Base in ihr Tetrahydrochlorid über, das erneut in Wasser gelöst, mit Aktivkohle entfärbt und mit konz. Salzsäure gefällt wird. Nach wiederholtem Umfällen erhält man farblose, hygroskopische Stäbchen, Schmp. 222—224° (Zers.).

$C_{18}H_{16}N_6S_2 \cdot 4HCl$ (526.3) Ber. N 15.97 S 12.18 Cl 26.95 Gef. N 15.90 S 11.95 Cl 26.42

b) 3.8 g (0.01 Mol) werden in 250ccm 2.5*n* HCl 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren von wenig Rückstand erhält man aus dem gelbbraunen Filtrat durch Füllen mit Ammoniak bei 0° die freie Base IV, die mit Salzsäure in das Tetrahydrochlorid übergeführt und durch mehrmaliges Umfällen in Gegenwart von Aktivkohle gereinigt wird; Ausb. 3.4 g (65 % d. Th.), Misch-Schmp. mit dem Tetrahydrochlorid von a) 222—224° (Zers.).

Die freie Base läßt sich mit verd. Alkalien aus dem Salz von IV gewinnen, färbt sich jedoch an der Luft nach einiger Zeit blau.

Tetraacetylverbindung: 1.1 g Base IV (0.003 Mol) erhitzt man in 20ccm *Acetanhydrid* 3 Stdn. auf dem Wasserbad, filtriert von wenig ungelöstem Rückstand ab und destilliert etwa die Hälfte des Acetanhydrids ab. Die restliche Lösung gießt man in Wasser, woraus sich nach längerem Stehenlassen ein krist. Niederschlag abscheidet; Ausb. 1.45 g (88 % d. Th.). Aus Eisessig/Wasser erhält man ein mikrokristallines Pulver, Schmp. 236—237°.

$C_{26}H_{24}O_4N_6S_2$ (548.6) Ber. N 15.32 S 11.69 Gef. N 15.36 S 11.73

Tetrabenzalderivat: 1.1 g Base IV (0.003 Mol) werden in 30ccm Äthanol mit 1.4 g *Benzaldehyd* (0.012 Mol + geringer Überschuß) auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sofort ein hell-orangefarbener Niederschlag ausfällt. Durch Lösen in wenig heißem Pyridin und Füllen mit Äthanol erhält man in geringer Menge Kristalle vom Schmp. 249—251°.

$C_{46}H_{32}N_6S_2$ (732.9) Ber. N 11.47 Gef. N 11.39

2,2'-Diamino-5,5'-diphenyl-bithiazolyl-(4,4') (V): 1.3 g des *Tetrahydrochlorids von IV* (0.0025 Mol) werden in 10ccm Wasser gelöst, mit 1.5ccm konz. Salzsäure versetzt und bei 0° mit 2ccm 2.5*n* Natriumnitritlösung innerhalb 1/2 Stde. diazotiert. Danach rührt man noch 1/4 Stde. und läßt 6ccm 60-proz. Unterphosphorige Säure zutropfen, wobei Stickstoffentwicklung auftritt. Nach 24-stdg. Stehenlassen im Eisschrank trennt man den roten, schaumigen Niederschlag ab und versetzt das Filtrat mit verd. Natronlauge, wobei 0.3 g rotbraune Kristalle ausfallen. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol (mit Aktivkohle) erhält man farblose Blättchen, Schmp. 257—258° (Lit.7); 254—256°. Beim Stehenlassen an der Luft färbt sich die Substanz braun.

$C_{18}H_{14}N_4S_2$ (350.4) Ber. N 15.99 Gef. N 15.77

Dipikrat: 0.1 g Base V geben in ätherischer Lösung mit 0.3 g *Pikrinsäure* einen krist. Niederschlag. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man gelbe Stäbchen, die sich ab 200° zersetzen und bei 237° geschmolzen sind.

$C_{18}H_{14}N_4S_2 \cdot 2 C_6H_3O_7N_3$ (808.7) Ber. N 17.32 S 7.93 Gef. N 17.46 S 8.00

2,2'-Diamino-5,5'-bis-[p-hydrazino-phenyl]-bithiazolyl-(4,4')-tetrahydrochlorid (entspr. VI): 5.2 g *Tetrahydrochlorid von IV* (0.01 Mol) werden in 30ccm Wasser gelöst, mit 6ccm konz. Salzsäure versetzt und bei 0° innerhalb von 20 Min. mit 10ccm 2*n* Natriumnitritlösung diazotiert. Die filtrierte, dunkelrote Bis-diazoniumsalzlösung läßt man unter Rühren bei 0° in eine Lösung von 15 g *Zinn(II)-chlorid* in 25ccm konz. Salzsäure und 50ccm Wasser eintropfen. Die anfangs trübe, rötliche Lösung hellt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad nach Gelb auf, sie wird filtriert und mit 70ccm konz. Salzsäure versetzt. Beim Erkalten scheidet sich ein krist. Niederschlag ab, der nach 24 Stdn. abgesaugt, mit wenig Salzsäure gewaschen und bei

Raumtemp. über NaOH i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 4.5 g (75.9% d. Th.). Durch Lösen in Wasser und Fälln mit konz. Salzsäure erhält man blaßgelbe Kristalle, die ab 220° sintern und bei 231–233° (Zers.) schmelzen.

$C_{18}H_{18}N_8S_2 \cdot 4 HCl \cdot 2 H_2O$ (592.4) Ber. C 36.48 H 4.42 N 18.92 S 10.82 Cl 23.94
Gef. C 36.49 H 4.40 N 18.84 S 11.02 Cl 23.66

Beim Trocknen i. Vak. bei 110° über P_2O_5 verliert die Substanz 2 Moll. Kristallwasser.

2,2'-Diamino-5,5'-bis-[p-(p-dimethylamino-phenylazo)-phenyl]-bithiazolyl-(4,4') (VII): 1.3 g *Tetrahydrochlorid* von IV (0.0025 Mol) werden in 10 ccm Wasser gelöst, 3 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt und unter Rühren innerhalb von 20 Min. mit 1 ccm 5 n Natriumnitrit diazotiert. Die klare, dunkelrote Bis-diazoniumsalzlösung läßt man in eine salzsaure Lösung von 0.6 g Dimethylanilin (0.005 Mol) fließen und die entstandene violette Lösung mehrere Stdn. stehen. Dann wird die Farbbase mit Ammoniak gefällt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach wiederholtem Umfällen erhält man rotbraune Stäbchen, die bis 370° nicht schmelzen. Ausb. 0.8 g (49.7% d. Th.). Der Farbstoff ist löslich in Dimethylformamid und Eisessig, unlöslich in Äthanol, Aceton, Chloroform und Dioxan.

$C_{34}H_{32}N_{10}S_2$ (644.9) Ber. N 21.72 Gef. N 21.75

2,2'-Bis- α -naphthylhydrazino-bithiazolyl-(4,4') (VIII): 10.9 g 1- α -Naphthyl-thiosemicarbazid¹²⁾ (0.05 Mol) werden in 50 ccm absol. Äthanol mit 6.1 g 1,4-Dibrom-diäcetyl (0.025 Mol) in CO_2 -Atmosphäre bei Raumtemp. unter Rühren umgesetzt. Nach dem Aufbewahren über Nacht isoliert man eine schwach braune, amorphe Substanz; Ausb. 11.6 g (96.6% d. Th.). Sie ließ sich durch Umlösen nicht analysenrein darstellen.

Diäcetylverbindung: 2 g Rohprodukt VIII werden mit 4 ccm Acetanhydrid und 25 ccm absol. Pyridin auf dem Wasserbad erwärmt. Die rote Lösung wird filtriert und nach dem Erkalten in 25 ccm Wasser gegossen. Über Nacht bei 0° scheidet sich ein hellorangefarbener Niederschlag ab; Ausb. 1.8 g. Die Substanz bildet nach zweimaligem Umkristallisieren aus viel heißem Dioxan (1:120) schwach orangefarbige Kristalle, die mit Wasser gewaschen und bei Zimmertemp. i. Vak. getrocknet werden. Schmp. 225–226°.

$C_{30}H_{24}O_2N_6S_2$ (564.7) Ber. C 63.81 H 4.27 N 14.88 S 11.36
Gef. C 63.59 H 4.32 N 15.05 S 11.38

2,2'-Diamino-5,5'-bis-[p-amino- α -naphthyl]-bithiazolyl-(4,4') (IX): a) 24 g Rohprodukt VIII (0.05 Mol) werden mit 29.6 g Phthalsäure-anhydrid (0.2 Mol) gut vermischt und in einem Rundkolben im Ölbad etwa 1 Stde. auf 175° erhitzt. Die in der Kälte erstarrte, glasartige Masse wird gepulvert und mit einer Lösung von 16 g Natriumhydroxyd (0.4 Mol) in 300 ccm Wasser auf dem Wasserbad erwärmt, bis das Produkt fast völlig in Lösung gegangen ist. Man saugt ab, versetzt das Filtrat mit 400 ccm konz. Salzsäure, wobei ein grauer Niederschlag ausfällt, und erhitzt im Ölbad 4 Stdn. zum Sieden. Das Reaktionsgemisch wird durch Filtrieren über Glaswolle von harzigen Bestandteilen befreit und bei 0° mit 30-proz. Natronlauge alkalisch gemacht. Der dabei ausfallende graue Niederschlag wird abgesaugt und i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet. Ausb. 8 g (30% d. Th.). Zur Reinigung führt man die Base durch Lösen in Äthanol, Zugabe von alkohol. Salzsäure und Hinzufügen von Äther in das Tetrahydrochlorid über, das beim Kühlen in Eis/Kochsalzmischung mikrokristallin anfällt. Durch wiederholtes Umfällen erhält man die hygroskopische Substanz analysenrein. Sie schmilzt bei 225–230° (Zers.).

b) 4.8 g Rohprodukt VIII (0.01 Mol) werden mit 300 ccm 2.5 n Salzsäure 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, die braune Lösung von dunklen, harzigen Rückständen befreit und aus dem Filtrat

¹²⁾ M. FREUND und G. SCHUFTAN, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 4190 [1891].

mit konz. Ammoniak unter Eiskühlung ein hellgrauer, voluminöser Niederschlag gefällt; Ausb. 2.9 g (60 % d. Th.). Reinigung wie unter a). Misch-Schmp. mit dem Tetrahydrochlorid von a) 225–230° (Zers.).

$C_{26}H_{20}N_6S_2 \cdot 4 HCl$ (626.4) Ber. C 49.85 H 3.86 N 13.42 S 10.24 Cl 22.64
Gef. C 50.38 H 4.20 N 13.63 S 10.12 Cl 22.34

Tetrakis-p-nitro-benzal-Verbindung: 1.2 g Base IX (0.0025 Mol) und 1.5 g *p*-Nitro-benzaldehyd (0.01 Mol) werden in je 50 ccm absol. Äthanol gelöst und zusammen 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei ein gelbroter Niederschlag ausfällt; Ausb. 1.4 g (55.3 % d. Th.). Aus Dimethylformamid/verd. Äthanol erhält man ein mikrokristallines Pulver, das nach Vorhergehen dem Sintern bei 223–225° schmilzt.

$C_{54}H_{32}O_8N_{10}S_2$ (1013.0) Ber. N 13.83 Gef. N 13.75

KARL-DIETRICH GUNDERMANN

Über Mercapto-acrylsäure-Derivate, III. Mitteil.¹⁾

SYNTHESEN MIT α -ALKYLMERCAPTO-ACRYLNITRILEN

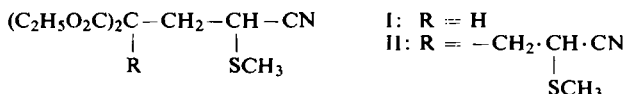
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 12. Oktober 1956)

Malonsäure-diäthylester, Acetessigester sowie Blausäure werden mit α -Alkylmercapto-acrylnitrilen im Sinne von Cyanäthylierungsreaktionen umgesetzt. Die Darstellung der α -Methylmercapto- β -[antipyril-(4)]-propionsäure wird beschrieben.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß α -Alkylmercapto-acrylnitrile recht glatt Ammoniak, Bromwasserstoff¹⁾ und Mercaptan²⁾ zu addieren vermögen, wurde untersucht, ob auch Verbindungen mit reaktionsfähiger Methylengruppe an das C-C-Doppelbindungssystem der monomeren Alkylmercapto-acrylnitrile angelagert werden konnten, um so Zwischenprodukte für weitere Synthesen zu erhalten.

Malonsäure-diäthylester ging in der Tat mit α -Methylmercapto-acrylnitril in Gegenwart von etwas Natriummethylat Michael-Addition ein, wobei als Hauptprodukt (43 % d. Th.) die Verbindung I, daneben (23 % d. Th.) II entstanden:



Hydrolyse von I führte unter Decarboxylierung zu α -Methylmercapto-glutarsäure. Analog reagierte Acetessigsäure-äthylester mit α -Methylmercapto-acrylnitril zu III und IV:

¹⁾ II. Mitteil.: K.-D. GUNDERMANN und R. THOMAS, Chem. Ber. **89**, 1263 [1956].

²⁾ Diplomarb. R. THOMAS, Münster 1956.