

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.<sup>1)</sup>

### SYNTHESEN MIT $\alpha$ -ALKYLMERCAPTO-ACRYLNITRILEN

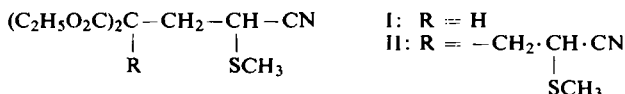
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 12. Oktober 1956)

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

Nachdem sich gezeigt hatte, daß  $\alpha$ -Alkylmercapto-acrylnitrile recht glatt Ammoniak, Bromwasserstoff<sup>1)</sup> und Mercaptan<sup>2)</sup> 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -Methylmercapto-glutarsäure. Analog reagierte Acetessigsäure-äthylester mit  $\alpha$ -Methylmercapto-acrylnitril zu III und IV:

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

<sup>2)</sup> Diplomarb. R. THOMAS, Münster 1956.



## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*$\alpha$ -Methylmercapto- $\gamma,\gamma$ -dicarbäthoxy-butyronitril (I) und  $\alpha,\alpha'$ -Bis-methylmercapto- $\gamma,\gamma$ -dicarbäthoxy-pimelonitril (II):* Zu 16.0 g frisch dest. Malonsäure-diäthylester, die mit 0.32 g NaOCH<sub>3</sub> versetzt waren, ließ man 9.9 g  *$\alpha$ -Methylmercapto-acrylnitril*<sup>1)</sup> — unmittelbar nach der Herstellung aus dessen Dimerem — unter Rühren zugetropfen, wobei die Temperatur durch gelegentliche Außenkühlung auf etwa 40° gehalten wurde. Man ließ über Nacht stehen, nahm in Äther auf, wusch die äther. Lösung mit verd. Essigsäure und mit Wasser und trocknete mit Natriumsulfat. Das nach Abdampfen des Äthers verbleibende Öl ergab bei der Fraktionierung 3.5 g Malonester, 11.2 g (43 % d. Th.) I vom Sdp.<sub>0.2</sub> 128—131° und 4.2 g (23 % d. Th.) II vom Sdp.<sub>0.01</sub> 176—180°. II kristallisierte nach kurzem Stehenlassen bei Zimmertemperatur.

I wurde zur Analyse zweimal rektifiziert. Sdp.<sub>0.2</sub> 120—121°,  $n_D^{20}$  1.4700.

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>NS (259.3) Ber. C 50.95 H 6.61 N 5.40 S 12.36

Gef. C 50.47 H 6.70 N 5.70 S 12.67

Farbloses, schwach nach Methylmercaptan riechendes Öl, mischbar mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther.

II wurde zweimal aus wenig Äthanol, danach aus Benzin (Sdgr. 60—80°) umkristallisiert. Schmp. 74—75°.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (358.5) Ber. C 50.26 H 6.19 N 7.82 S 17.89

Gef. C 50.01 H 6.51 N 8.08 S 17.10

*$\alpha$ -Methylmercapto-glutarsäure:* 9.45 g I wurden durch 5stdg. Erhitzen mit 100ccm Eisessigkonz. Salzsäure (1:1) auf dem Dampfbade hydrolysiert. Der nach Eindampfen der Lösung i. Vak. verbleibende rotviolette Rückstand wurde mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers destillierte man die  *$\alpha$ -Methylmercapto-glutarsäure* über, Sdp.<sub>0.01</sub> 172—173°, Ausb. 5.4 g (87 % d. Th.). Das bald kristallisierende Produkt wurde aus wenig Benzol umkristallisiert. Schmp. 78—79°.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S (178.2) Ber. C 40.44 H 5.66 S 17.99 Äquiv.-Gew. 89.1

Gef. C 40.87 H 5.34 S 17.63 Äquiv.-Gew. 88.0

*$\alpha$ -Methylmercapto- $\gamma$ -carbäthoxy- $\delta$ -keto-capronitril (III) und  $\alpha,\alpha'$ -Bis-methylmercapto- $\gamma$ -acetyl- $\gamma$ -carbäthoxy-pimelonitril (IV):* 13.0 g Acetessigsäure-äthylester, 0.26 g NaOCH<sub>3</sub> und 8.5 g frisch dest.  *$\alpha$ -Methylmercapto-acrylnitril* wurden unter den für I und II beschriebenen Bedingungen umgesetzt. Die Aufarbeitung ergab neben 3.9 g Acetessigester 9.8 g (50 % d. Th.) III, Sdp.<sub>0.2</sub> 121—124°, und 2.2 g (15 % d. Th.) IV, Sdp.<sub>0.01</sub> 178—182°.

Zur Analyse wurde III zweimal rektifiziert. Sdp.<sub>0.2</sub> 115—116°,  $n_D^{20}$  1.4861.

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS (229.3) Ber. C 52.38 H 6.59 N 6.11 S 13.98

Gef. C 52.34 H 6.58 N 6.41 S 13.85

Mischbar mit allen üblichen Lösungsmitteln außer Petroläther und Benzin. FeCl<sub>3</sub>-Reaktion: rotviolett.

IV wurde als sehr zähflüssiges Öl erhalten, welches nur schwer durch Destillation von III zu trennen war und auch bisher nicht kristallisierte. Sdp.<sub>0.03</sub> 192—195°.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (328.4) Ber. C 51.19 H 6.14 N 8.53 Gef. C 51.33 H 6.49 N 8.82

Löslichkeitseigenschaften wie III.

Die Darstellung von III und IV kann auch in äthanolischer Lösung vorgenommen werden (vgl. folgende Vorschrift für IIIa).

*α-Cyclohexylmercapto-γ-carbäthoxy-δ-keto-capronitril (IIIa)*: Zu einer Lösung von 0.2 g Natrium in 50 ccm absol. Äthanol gab man 15.6 g *Acetessigsäure-äthylester* und ließ dann unter Rühren 16.7 g frisch dest. *α-Cyclohexylmercapto-acrylnitril*<sup>1)</sup> zutropfen, wobei die Temp. des Gemisches auf ca. 46° anstieg. Man ließ über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, versetzte mit 1 ccm Eisessig und dampfte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wurde mit Wasser und Äther aufgenommen, die äther. Schicht 1mal mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die zweimalige Fraktionierung des Äther-Rückstandes ergab 12.9 g (44% d. Th.) *IIIa*, Sdp.<sub>0.01</sub> 145–154°, neben ca. 5 g bei 230–240° (Bad)/0.01 Torr übergehenden Produktes. *IIIa* wurde nochmals rektifiziert. Sdp.<sub>0.01</sub> 151–153°,  $n_D^{20}$  1.4972.

C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>NS (297.4) Ber. S 10.78 OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 15.15 Gef. S 10.55 OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 15.28

Löslichkeitseigenschaften wie III, jedoch besser löslich in Benzin.

*l-Phenyl-3-methyl-4-[β-methylmercapto-β-cyan-äthyl]-pyrazolon-(5) (V)*: Eine Mischung von 12.3 g *III* und 5.58 g reinem *Phenylhydrazin* wurde 4 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. Der orangefarbene Sirup wurde in Essigester gelöst und durch vorsichtige Zugabe von Petroläther kristallines *V* erhalten. Ausb. 81% d. Theorie. Nach Umkristallisieren aus Benzol Schmp. 133–134°.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>S (273.3) Ber. C 61.51 H 5.53 S 11.73 Gef. C 61.73 H 5.83 S 11.57

Leicht löslich in Methanol, Äthanol, Essigester und Benzol, schwer löslich in Wasser, kaltem Benzol und Äther.

*α-Methylmercapto-β-[antipyril-(4)]-propionsäure (VII)*: 21.40 g *III* wurden mit 10.1 g frisch dest. *symm. Methylphenylhydrazin* 3 Stdn. auf dem Dampfbad, danach 2 Stdn. im Ölbad auf 130–140° erhitzt. Das sirupöse rohe *VI* wurde anschließend 4 Stdn. mit 200 ccm 20-proz. Salzsäure auf dem Dampfbad hydrolysiert. Man dampfte die Salzsäure i. Vak. ab und löste den Rückstand in 250 ccm *n* NaOH. Auf Zugabe von Eisessig zu der dunkelbraunen Lösung bis zum *p*<sub>H</sub>-Wert 7 erfolgte Abscheidung amorpher, dunkler Flocken. Man säuerte weiter an bis zum *p*<sub>H</sub>-Wert 3–4, filtrierte und brachte aus der nun hellgelben Lösung durch Animpfen und Reiben *VI* zur Kristallisation. Ausb. 12.4 g (49% d. Th.). Nach 2maligem Umkristallisieren aus 50-proz. wäßrigem Methanol Schmp. 184–185° (korr.).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S (306.4) Ber. C 58.80 H 5.92 N 9.14 S 10.46

Gef. C 58.88 H 6.10 N 8.86 S 10.26

Leicht löslich in Natronlauge, heißer verd. Salzsäure, heißem Methanol, schwerlöslich in Wasser, Äther und Chloroform.

*Benzylmercapto-bernsteinsäure-dinitril*: Man ließ eine Mischung von 2.0 g wasserfreier *Blau-säure* und 11.7 g frisch dest. *α-Benzylmercapto-acrylnitril*<sup>6)</sup> langsam unter Schütteln zu einem auf 80–90° erwärmten Gemisch von 5 g Dimethylformamid und 1.5 g Triäthylamin tropfen; danach erwärmte man noch 40 Min. weiter. Die Fraktionierung des dunklen Reaktionsproduktes ergab 7.1 g (57% d. Th.) rohes *Benzylmercapto-bernsteinsäure-dinitril*, Sdp.<sub>0.01</sub> 168–178°. Zur Analyse wurde zweimal rektifiziert, Sdp.<sub>0.01</sub> 150–152° unter geringer Zersetzung.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S (202.3) Ber. S 15.85 Gef. S 16.38

Gelbliches, nach Benzylmercaptan riechendes Öl. Die Hydrolyse ergab Benzylmercapto-bernsteinsäure vom Schmp. 189–190° (korr.); keine Schmp.-Depression mit einem auf anderem Wege<sup>7)</sup> gewonnenen Vergleichspräparat.

<sup>6)</sup> K.-D. GUNDERMANN, Chem. Ber. **88**, 1432 [1955].

<sup>7)</sup> Durch Addition von Benzylmercaptan an Maleinsäure-anhydrid in wäßrig-alkalischer Lösung entsprechend dem Verf. von W. B. CHILCOTE, C. A. **1953**, 4363.