

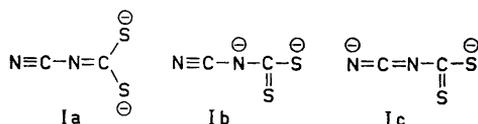
Kondensation von Schwefelkohlenstoff mit reaktiven Methylengruppen

ERIK SÖDERBÄCK

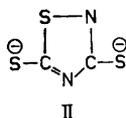
Chemisches Institut der Universität, Uppsala, Schweden

Es wurden durch Kondensation von Schwefelkohlenstoff mit Malonitril, Cyanessigsäureäthyl- bzw. Methyl ester in alkalisch-alkoholischer Lösung Natriumsalze vom Typus $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5$ und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{COOCH}_3$ dargestellt. Von Malondiäthyl- und Dimethylester wurden ebenfalls Verbindungen erhalten, jedoch nicht in reiner Form. Die Salze geben charakteristische Farbenreaktionen mit Fe^{2+} -, Mn^{2+} - und Cu^{2+} -Salzen und greifen metallisches Kupfer unter Braunfärbung an. Von den Salzen wurden Dimethylester dargestellt, die gut kristallisieren und scharfe Schmelzpunkte aufweisen. Das Molekulargewicht dieser Ester wurde bestimmt und normal gefunden. Das Salz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$, wofür der Name Dicyanoäthylen-dithiolat vorgeschlagen wurde, lässt sich in Äthanol leicht sulfurieren, wobei ein Dimerkaptid von Cyanisothiazol als Na-Salz gebildet wird. Für diesen Prozess wurde ein Reaktionsmechanismus abgeleitet. Die vermutete Struktur konnte durch Vergleich mit Persulfocyanaten erhärtet werden, wobei das gleichartige Verhalten bei Ansäuern und bei Cyanierung mit Bromcyan als Argumente angeführt wurden. Die Cyanierung von beiden kann in zwei Etappen geleitet werden, wo in der ersten Rhodanmerkaptosalze, in der zweiten Dirhodanderivate von Thiadiazol(1,2,4) bzw. Cyanisothiazol gebildet werden.

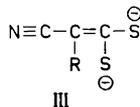
Die Alkalisalze der Dithiocyansäure $\text{Me}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2$ besitzen die Eigenschaft, 1 Atom Schwefel zu addieren, eine Reaktion, die seit langem bekannt ist. Es werden dabei Persulfocyanate, $\text{Me}_2\text{S}_3\text{C}_2\text{N}_2$, gebildet, die als Salze von Dimerkaptothiadiaazol(1,2,4) zu formulieren sind. Gemäss ihrer Bildung durch Kondensation von Cyanamid mit Schwefelkohlenstoff in alkoholisch-alkalischer Lösung sind die Dithiocyanate als Salze von Cyanamidodithiokohlensäure aufgefasst worden. Die Struktur des Anions der Säure wird durch Resonanz



zwischen drei kanonischen Formen bestimmt, von welchen die symmetrische Ia wahrscheinlich überwiegt. Es ist bisher keine eigentliche Theorie für die Schwefelanlagerung an Dithiocyanate gegeben; man kann sich den Verlauf folgendermassen denken, wobei man von Formel Ia ausgeht. Diese enthält zwei geladene Schwefelatome an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, was ein Zerbrechen einer S₂-Kette und Fixieren eines Schwefelatoms an eines der geladenen bewirkt, wobei die Ladung zum äusseren Atom verschoben wird. Wir haben hier somit einen Präzedenzfall im Verhalten des Trithiokarbonations CS₃²⁻ gegenüber Schwefel. Dieses lagert ein S an und geht in Perthiokarbonation CS₄⁻ über. Im Trithiokarbonation sind zweifellos zwei von den Schwefelatomen geladen. Der nächste Schritt ist Fixierung des äusseren Schwefelatoms an den Cyankohlenstoff, der durch Polarisation des Cyans positiv aufgeladen ist. Dann geschieht eine Sprengung der S—S-Bindung, die sich entweder homolytisch oder heterolytisch abspielen kann. Im ersten Fall entsteht ein Biradikal mit freien Valenzen am Cyanstickstoff und am Schwefel, die sich sofort unter Ringschluss absättigen; im letzten Fall wird der Schwefel positiv, der Stickstoff negativ geladen und durch Neutralisation der Ladungen derselbe Thiadiazolring geschlossen (II). Bei dem hier skizzierten Reaktionsmechanismus wird die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff in



Ia nicht berührt. Es war deshalb zu vermuten, dass, wenn diese gegen eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen ausgetauscht wird, die Anlagerungsfähigkeit für Schwefel bestehen würde, also in einer Verbindung von der Struktur



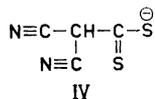
Selbstverständlich war damit zu rechnen, dass für gewisse R Hindernis für die Anlagerung auftreten könnte, entweder sterisch oder durch ungünstige Elektronverschiebungen in der Cyangruppe. Bei Versuchen, eine Verbindung von dem Anion III zu synthetisieren, war es natürlich, von Schwefelkohlenstoff auszugehen und eine Kondensation mit reaktiven Methylengruppen zu prüfen*. Der erste Versuch wurde mit Acetonitril ausgeführt, das in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff gemischt wurde. Wie zu erwarten, konnte nur Xanthogenat isoliert werden. Demnächst wurde Malonitril geprüft, in dem die Wasserstoffatome grössere Beweglichkeit besitzen; hier wurden positive Ergebnisse erreicht.

* Über frühere solche Versuche siehe: Norton u. Oppenheim⁵ sowie neuerdings: Gompper u. Töpl⁶.

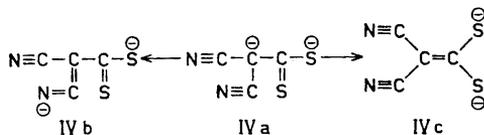
DARSTELLUNG VON DICYANOÄTHYLEN-DITHIOLATEN

Die ersten Versuche, Malonitril und Schwefelkohlenstoff in 99,5 % Äthanol bei Gegenwart von Kaliumhydroxid zu kondensieren, waren erfolgreich, das gebildete Salz war aber schwer in analysenreinem Zustand zu erhalten. Die weiteren Versuche wurden deshalb auf die Darstellung des Natriumsalzes abgezielt, weil hier eine grössere Tendenz zu Hydratbildung vorliegen musste. Folgendes Verfahren zeigte sich als zweckmässig. 1 Mol Natrium wird in 99,5 % Äthanol zu 2,5 molarer Lösung aufgelöst. Die Lösung wird in zwei gleiche Teile zerlegt, und der eine zu einer gesättigten Lösung von 0,5 Mol Malonitril in 99,5 % Äthanol gegeben. Zu dieser wird nun 0,5 Mol CS₂ getropft, wobei eine Reaktion unter starker Wärmentwicklung und Gelbfärbung der Lösung einsetzt. Nun wird die zweite Hälfte der Äthylatlösung zugesetzt und die Temperatur auf Zimmertemperatur eingestellt. Es wird nun so viel Wasser, wie es einem Trihydrat eines Dinatriumsalzes entspricht, zugesetzt und darüber so viel, dass der Alkohol 95 %-ig wird. Es tritt sofort Kristallisation ein. Nach zweitägigem Stehen im Kälteschrank wird die Mutterlange abgesaugt, die Kristalle mit wenig 95 % Äthanol und dann mit Äther gewaschen, und luftgetrocknet. Farbe meistens etwas gelblich. Die Analysen entsprachen der Formel Na₂S₂C₂(CN)₂·3H₂O. Ich möchte das Salz Dicyanoäthylen-dithiolat benennen. Der Zweck des Aufteilens der Äthylatlösung ist, die Äthylationkonzentration niedrig zu halten und somit Xanthogenatbildung, die als Konkurrenzreaktion auftreten kann, weitgehend zu verhindern. Es gelingt somit, Ausbeuten von 95 % zu erhalten.

Der Verlauf der Reaktion ist folgendermassen zu deuten. Das Äthylation bewirkt eine primäre Ionisation am Methylen des Nitrils. Dann geschieht eine nucleophile Addition von diesem Anion an den C des Schwefelkohlenstoffs, wobei die Ladung zu einem der S-Atome weitertransportiert wird. Es entsteht



somit das Anion IV. Nun kann der zweite Wasserstoff abionisiert und die Struktur IVa gebildet werden, die in die kanonischen Formen IVb und c umgelagert werden kann*.



Die mesomere Struktur wird wie bei den Dithiocyanaten durch Resonanz zwischen diesen drei kanonischen Formen bestimmt aber wie bei den Dithiocyanaten ist wahrscheinlich die symmetrische Form IV c dominant.

Das Natrium-dicyanoäthylen-dithiolat kristallisiert aus Äthanol in kleinen Prismen. Das reine Salz ist farblos. Es ist sehr leicht löslich in Wasser mit

* Der Übergang von IV a in IV b und c kann selbstverständlich auch als tautomer mit nachfolgender Ionisation von SH oder NH gedeutet werden.

gegen Phenolphthalein neutraler Reaktion. Die Wasserlösungen vertragen kurzes Aufkochen ohne getrübt zu werden oder ihre neutrale Reaktion zu verlieren. Die Löslichkeit in 99,5 % Äthanol ist 2,0 g pro 100 ml bei 20°, in 95 %-igem sinkt sie auf 0,4 g. Das Salz besitzt somit ein Löslichkeitsminimum in Äthanol, was eine bequeme Methode zur Reinigung liefert. Die in 99,5 % Äthanol gesättigte Lösung wird mit der 95 % Äthanol entsprechenden Wassermenge versetzt und dann gekühlt, wobei allmählich Kristallisieren einsetzt.

Das Trihydrat verliert im Vakuum über wasserabsorbierenden Mitteln sein Kristallwasser. Beim Liegen in feuchter Luft oder besser in einer feuchten Stickstoffatmosphäre wird das Wasser wieder aufgenommen.

Das Salz ist auch aus Methanol gewonnen worden. In diesem Fall versagt jedoch die Isolierungsmethode durch Ausfällung mit Wasser*, man muss das Methanol im Vakuum verjagen, den Rückstand mit Wasser behandeln und das dabei entstehende Hydrat in Äthanol umlösen. Ein sehr reines Präparat wurde in dieser Weise erhalten. Das Salz ist auch in Wasser dargestellt worden. Die Reaktion geht dann wesentlich langsamer, zum Teil wegen der Schwerlöslichkeit von CS₂ in Wasser. Isolierung wie aus Methanol. Nebenprodukte können durch Verseifung der Cyangruppen oder durch Karbonat- und Tri-thiokarbonatbildung entstehen.

Das Barium-dicyanoäthylen-dithiolat wurde auch dargestellt. Die absolut alkoholische Lösung des Na-Salzes wird dabei mit einer äquivalenten Menge Ba(SCN)₂·3H₂O und soviel Wasser wie nötig, um 95 % Äthanol zu erhalten, versetzt. Das Bariumsalz, BaS₂C₂(CN)₂·3H₂O kristallisiert schnell aus. Es ist leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, schwerlöslich sowohl in 99,5 % wie in 95 % Äthanol.

Die Dicyanoäthylen-dithiolate geben mit gewissen Schwermetallsalzen charakteristische Färbungen. Mit Fe²⁺-Neutralsalzen entstehen sowohl in wässrigen wie alkoholischen Lösungen intensiv grüne Färbungen die aber nicht stabil sind, sondern allmählich verblassen unter Bildung von Niederschlägen. Mit Mn²⁺-Salzen in Wasser entsteht keine Färbung, wohl aber bei Zusatz von Methanol oder Äthanol, wobei intensiv braunrote Farbe auftritt. Auch diese ist unbeständig. Die Empfindlichkeit gestattet bei Abwesenheit von Eisen Nachweis von Mn²⁺ bis zu 10⁻⁴ molar.** Mit Cu²⁺-Salzen entstehen bei grösseren Konzentrationen dunkelbraune Niederschläge, in sehr verdünnten Lösungen braune oder gelbbraune Färbungen. Diese sind so intensiv, dass sie den Nachweis von Cu²⁺ in einer Verdünnung von 10⁻⁶ molar gestatten***. Der Cu²⁺-Niederschlag löst sich in sowohl wässrigen wie alkoholischen Lösungen von Dicyanoäthylen-dithiolat mit intensiv brauner Farbe. Es genügen 2 Mol Cyanid pro 1 Mol Cu²⁺-Salz, z.B. Sulfat, Nitrat oder Chlorid, um vollständige Auflösung zu erreichen.

Eine recht merkwürdige Reaktion zeigen die Dicyanoäthylen-dithiolate gegenüber metallischem Kupfer. Wird eine alkoholische Lösung mit Kupferbronze geschüttelt, tritt sofort eine braune Färbung der Lösung auf, und wenn

* Das Hydrat ist in Methanol leichtlöslich.

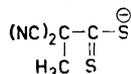
** Beim Ansäuern verschwindet die Farbe.

*** Die Farbenreaktionen mit Mn²⁺ und Cu²⁺ haben die Dicyanoäthylen-dithiolate mit den Dithiocyanaten gemeinsam; mit Fe²⁺-Salzen geben letztere braunrote Färbungen.

die Verdünnung nicht zu gross ist, wird die Lösung bald undurchsichtig. Auch Kupferlegierungen wie Neusilber erzeugen Färbung. Bei dauernder Einwirkung geht die Farbintensität wieder zurück, und die Gleichgewichtsfarbe ist gelb. Bei Luftzutritt kommt die braune Farbe wieder zurück. Die aufgelösten Cu-Mengen sind klein. Wenn etwa 200 ml einer 0,1 molaren Lösung des Salzes mit Cu-Bronze längere Zeit behandelt wurde, waren nur 0,03 g vom Metall in Lösung gegangen. Wenn aber nicht von dem isolierten Salz, sondern von einer äquimolaren Mischung von Na, $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ und CS_2 in Äthanol ausgegangen wird, so ist die Einwirkung mehr energisch* und ist von einer langsamen Gasentwicklung begleitet. In diesem Fall tritt kein Verblässen der Farbe ein. Ein Reaktionsprodukt ist aus den Lösungen nicht isoliert worden. Die Eigenschaft, mit Kupfer zu reagieren, ist nicht durch die Gegenwart von zwei Cyangruppen bedingt, sondern ist allgemeiner. Wird eine oder beide von den Cyangruppen durch Karbomethoxy- oder Karbäthoxygruppen ersetzt, so besteht die Reaktivität. Siehe darüber weiter unten.

Die den Dicyanoäthylen-dithiolate entsprechende Säure lässt sich wegen Unbeständigkeit nicht isolieren. Wird eine Wasserlösung des Salzes mit einer starken Säure versetzt, bleibt die Lösung zunächst klar, bald beginnt aber eine braune Substanz auszufallen. Diese ist nicht näher untersucht worden, es wurde nur konstatiert, dass sie mit intensiv brauner Farbe alkalilöslich ist. Wenn sofort nach dem Ausäuern mit Äther extrahiert wird, geht die Säure teilweise in die Ätherschicht über, aber auch die Ätherlösung setzt allmählich einen braunen Körper ab.

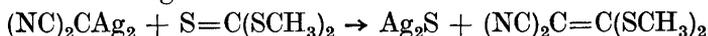
Das Dicyanoäthylen-dithiolation lässt sich leicht methylieren, entweder mit Methyljodid oder mit Dimethylsulfat in wässriger oder methanolischer Lösung. Das Reaktionsprodukt konnte in Äther aufgenommen und durch dessen Abdestillieren isoliert werden. Zwecks Reinigung wurde aus Methanol kristallisiert, woraus es in langen Nadeln anfällt. Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$. Das Molekulargewicht, ebullioskopisch in Benzol bestimmt, entsprach der einfachen Formel. Schmp. $80-81^\circ$. Wird nicht in alkoholischer Lösung von Kupfer angegriffen. Was die Struktur des Esters betrifft, so gibt es *a priori* drei Möglichkeiten, den drei kanonischen Formen IVa, b und c entsprechend. Es wurde versucht, die Frage auf synthetischem Wege zu entscheiden. Zunächst wurde ein Versuch gemacht, einen Dimethylester, IVa entsprechend, herzustellen. Es sollte dies möglich sein, falls es gelänge, Methylmalonitril $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})_2$ mit Schwefelkohlenstoff zu kondensieren, was zu dem



Salz führen würde, durch dessen Methylierung der gesuchte Ester entstehen sollte. Es zeigte sich indessen unmöglich, die erwünschte Kondensation zu erreichen; als Reaktionsprodukt konnte lediglich Xanthogenat isoliert werden. Durch Methylierung wird zwar die Acidität des Nitrils gesenkt, die eigentliche Ursache der Unfähigkeit, zu kondensieren, dürften jedoch sterische Hinder-

* Eine solche Lösung enthält zweifelsohne ein primäres Anion. So wird z.B. in sehr glatter Reaktion CuO aufgelöst.

nisse sein. Es wurde nun versucht, den IVc entsprechenden Ester, in dem beide Methylgruppen an Schwefel fixiert sind, darzustellen. Ausgangsmaterial war hier Dimethyltrithiokarbonat (CH₃)₂CS₃, in dem der Thionschwefel eine gewisse Beweglichkeit hat. Wenn dieser Ester mit Malonitril erhitzt wird, wäre es denkbar, dass der gesuchte Ester unter Bildung von H₂S entsteht. Die diesbezüglichen Versuche waren aber erfolglos. Es wurde dann das Nitril gegen dessen Disilbersalz ausgetauscht. Die erwartete Reaktion ist also:



Die Reaktion wurde in Methanol bei Zimmertemperatur ausgeführt mit dem Silbersalz in 10 % Überschuss. Eine Verfärbung des anfänglich gelben Niederschlags konnte nach wenigen Stunden beobachtet werden. Der Reaktionsverlauf war aber offenbar sehr träge. Allmählich wurde jedoch der Niederschlag schwarz. Nach 4 Wochen konnten aus der Methanollösung Kristalle von Schmp. 80–81° isoliert werden. Eine Mischprobe mit der durch Methylierung von Na₂S₂C₂(CN)₂ gemachten Substanz gab denselben Schmelzpunkt. Dass sich bei obiger Reaktion eine Wanderung eines Methyls vom Schwefel hätte abspielen können, ist in Anbetracht der milden Reaktionsbedingungen ausgeschlossen. Des Ester ist also ein Dimerkaptid*.

KONDENSATION VON SCHWEFELKOHLENSTOFF MIT CYANESSIGESTERN UND MALONSÄUREESTERN

Da es *a priori* unwahrscheinlich war, dass die Kondensationsfähigkeit von Schwefelkohlenstoff mit Malonitril von der Gegenwart von 2 Cyangruppen bedingt war, wurden einige Versuche mit anderen Verbindungen mit reaktiven Methylengruppen ausgeführt. Cyanessigsäureäthylester reagiert in absolut Na-äthanolischer Lösung prompt mit Schwefelkohlenstoff und das gebildete Na-Salz kann mit Wasser ausgefällt werden. Es hat die Zusammensetzung Na₂S₂C₂(CN)COOC₂H₅·5H₂O, und der Wasserzusatz wurde für diese Formel berechnet. Es kristallisiert in gelben Tafeln, ist leichtlöslich in Wasser mit alkalischer Reaktion, ferner in Methanol und auch etwas in Aceton. Die Löslichkeit in 99,5 % Äthanol beträgt bei 20° 9,0 g, in 95 % 0,54 g per 100 ml. Dieses verschiedene Verhalten dient zur Reinigung. Die Farbe des Salzes wird beim Umlösen nicht verändert**. Die wässrigen und alkoholischen Lösungen geben mit Fe²⁺-Lösungen intensiv rotbraune Färbungen, mit Mn²⁺-Salzen auch ohne Alkohol ebenfalls rotbraune. Mit Cu²⁺-Salzen bei grösserer Konzentration dunkelbraune Niederschläge, mit intensiv brauner Farbe löslich im Überschuss des Merkaptidsalzes, bei grosser Verdünnung braune oder gelbbraune Färbung. Das Salz reagiert auch mit metallischem Kupfer unter Bildung von braunen Lösungen in Methanol, Äthanol und Aceton. In diesem Fall bleibt das Verblässen der Farbe bei dauernder Einwirkung des Kupfers aus. Wie beim Malonitril ist die Einwirkung einer äquimolaren Mischung von Na, NCCH₂COOC₂H₅ und CS₂ in Äthanol mehr energisch, und das Reaktionspro-

* Durch Einwirkung von Disilbersalz des Cyanamids Ag₂N₂CN auf (CH₃)₂CS₃ kann ganz analog das seit langem bekannte Dimethyldithiocyanat (CH₃)₂S₂C₂N₂ vom Schmp. 57° gewonnen werden.

** Was die Struktur des Anions betrifft, so gibt es 4 kanonische Formen, da mit einer Enolisierung der Karbäthoxygruppe zu rechnen ist.

dukt fällt zum Teil aus. Es stellt getrocknet ein schwarzes Kristallpulver dar, löslich in Wasser, Methanol, Äthanol und Aceton. Versuche, das Salz durch Umkristallisieren zu reinigen, waren wenig erfolgreich. Die Analysen stimmen recht gut mit der Formel $[\text{NaS}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5]_2\text{Cu}$ überein. Die Reaktion, die zu dieser Verbindung führt, ist von einer langsamen Gasentwicklung begleitet. Durch gaschromatographische Untersuchung, die im hiesigem Centralanalytischem Laboratorium ausgeführt wurde, konnte konstatiert werden, dass das entwickelte Gas Wasserstoff war. Es wird dann natürlich, die Komplexbildung derart zu deuten, dass Kupfer den sauren Wasserstoff der Verbindung $\text{NaS}_2\text{C}_2\text{H}(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5$ vertreibt, und eine Brücke zwischen 2 Salzresten entsteht. Selbstverständlich setzt eine solche Reaktion starke Komplexität der gebildeten Verbindung voraus.

Das Salz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ lässt sich leicht methylieren, vielleicht am bestem mit Methyljodid in Methanol. Die Reaktion verläuft bei Zimmertemperatur und unter Wärmeentwicklung. Der Ester wird nach Verjagen des Methanols im Vakuum durch Digerieren des Rückstands mit Wasser isoliert, wobei es ungelöst bleibt. Farblose Prismen aus Äther von Schmp. 57–58°.

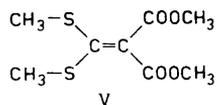
Bei Versuchen, Cyanessigsäuremethylester mit Schwefelkohlenstoff zu kondensieren, wurde zunächst in Äthanol gearbeitet; das Reaktionsprodukt zeigte sich aber als mit demjenigen aus dem Äthylester identisch, weshalb offenbar eine Umesterung, wahrscheinlich im Reaktionsbeginn, stattgefunden hatte. Es wurde deshalb Methanol als Lösungsmittel gewählt. In diesem Fall kann aber das Salz nicht mit Wasser ausgefällt werden, sondern es wird durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum isoliert und dann in Wasser aufgenommen. Kristallisiert aus Wasser in kräftigen Prismen. Farbe gelb. Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{COOCH}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwieriger in Äthanol. Methylieren in CH_3OH mit CH_3J und Isolierung, wie soeben beschrieben. Farblose Prismen von Schmp. 84° und Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{COOCH}_3$.

Die Kondensationsversuche mit Malonsäureestern führten zu Verbindungen, die ohne Wasserzusatz auskristallisierten, aber bisher nicht in analysereiner Form isoliert werden konnten. Sie geben die charakteristischen Reaktionen der Anionen $[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})\text{COOAlk}]^{2-}$, wie Braunfärbung mit Fe^{2+} und Mn^{2+} -Salzen, einen dunkelbraunen Niederschlag mit Cu^{2+} -Salzen sowie braune oder gelbbraune Färbung bei grosser Verdünnung. Ferner greifen sie metallisches Kupfer an. Die Salze reagieren stark alkalisch und sind hygroskopisch, weshalb das Abfiltrieren in einem trocknen Gasstrom geschehen muss. Sie sind unbeständig und werden, wenn in Berührung mit ihren Mutterlaugen gelassen, wieder aufgelöst. Das aus Äthylmalonat und Kaliumäthylat mit Schwefelkohlenstoff ausgefällte Salz liefert dabei u.a. Kaliumäthylmalonat, das direkt auskristallisiert.

Versuche, die Salze zu alkylieren, sind ausgeführt worden. Nur in einem Fall konnte dabei ein kristallisiertes Produkt erhalten werden und zwar beim Methylieren des aus Dimethylmalonat in Methanol dargestellten Salzes*. Der Ester hat die Formel $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2$, schmilzt bei 76–77° und kristallisiert aus Benzol in grossen, farblosen, rhomboedrischen Kristallen.

* Man hat nicht nötig, das Salz zu isolieren, sondern die Lösung wird direkt mit CH_3J versetzt.

Das Molekulargewicht in Benzol entspricht der einfachen Formel. Die Bildung dieser Substanz beweist also die Existenz des Salzes Na₂S₂C₂(COOCH₃)₂ in Lösung. Der Ester hat sehr wahrscheinlich die symmetrische Struktur V, in der beide Schwefelatome Thiolschwefel sind. Dies ist kaum der Fall in den intensiv orangeroten Lösungen, die entstehen, wenn Na, CH₂(COOCH₃)₂ und CS₂ in äquimolarer Proportion in Methanol gemischt werden.



SULFURIERUNG VON DICYANOÄTHYLEN-DITHIOLATEN

Wie eingangs erwähnt, war der eigentliche Zweck der Darstellung von Dicyanoäthylen-dithiolaten, zu entscheiden, ob diese ähnlich wie die Dithiocyanate sulfuriert werden können.

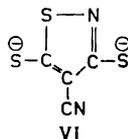
Die ersten Versuche in dieser Hinsicht wurden mit Wasser als Lösungsmittel ausgeführt. Eine 1-molare Lösung von Na₂S₂C₂(CN)₂·3H₂O wurde mit 1 Atom Schwefel gemischt. Es trat bei Zimmertemperatur eine sehr langsame Reaktion ein und erst nach mehreren Wochen war der Schwefel aufgelöst; während dieser Zeit hatte sich die Lösung dunkel gefärbt. Bei Siedetemperatur geht die Auflösung wesentlich rascher; etwa 2/3 des Schwefels ist dann in einer Stunde aufgelöst. Die Lösung wird aber dabei alkalisch. Wesentlich bessere Ergebnisse wurden mit Äthanol als Lösungsmittel erreicht, in dem Schwefel eine nicht unbeträchtliche Löslichkeit hat. Um bei möglichst grosser Konzentration arbeiten zu können, wurde nicht von dem isolierten Salz ausgegangen, dessen bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung nur etwa 1/12 molar ist, sondern von der direkt bei der Kondensation erhaltenen etwa 1-molaren Lösung. Bei Schütteln von dieser mit der berechneten Menge gefällten Schwefels geht dieser ziemlich glatt in Lösung, und die Reaktion ist binnen einer Stunde abgeschlossen. Die von Beginn hellgelbe Lösung wird dabei orange. Zwecks Isolierung des gebildeten Salzes wurde nicht eingengt, wobei sich wahrscheinlich ein Alkoholat ausgeschieden hätte, sondern es wurde die vorher gut bewährte Methode, durch Wasserzusatz Kristallisation eines Hydrats zu erzwingen, geprüft. Wenn die für ein Tetrahydrat und für 95 % Äthanol berechnete Wassermenge zugesetzt wurde, trat sofort Kristallisation ein und dann rasch Erstarren zu einem Kristallbrei. Die Isolierung geschah genau wie für Natrium-dicyanoäthylen-dithiolat beschrieben; bei Lufttrocknung wurde Gewichtskonstanz erreicht. Die Zusammensetzung entsprach Na₂S₂(SNC₂)CN·4H₂O. Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. Löslich in 99,5 % Äthanol 10,0 g und in 95 % 2,7 g pro 100 ml bei 20°. Diese Differenz wird genau wie für Na₂S₂C₂(CN)₂·3H₂O für die Reinigung des Salzes ausgenützt. Durch ein oder zweimaliges Umlösen ist ein völlig farbloses Produkt zu erhalten.

Ein Bariumsalz ist durch Fällen der absolut alkoholischen Lösung des Na-Salzes mit Bariumrhodanid in Äthanol und Wasserzusatz isoliert worden. Es kristallisiert dabei als Tetrahydrat und kann auch als solches aus Wasser erhalten werden. Die Löslichkeit in 99,5 % Äthanol ist 5,6 und in 92,5 %

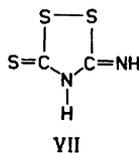
0,1 g pro 100 ml bei 20°. Die verhältnismässig hohe Löslichkeit in 99,5 % Äthanol ist für ein Ba-Salz eines bivalenten Anions bemerkenswert und kaum ohne Annahme von Alkoholatbildung erklärlich.

Die angeführten Beispiele der Löslichkeitsminima für Dinatriumsalze von Merkaptosäuren in hydratischer Form und für ein Bariumsalz sind folgendermassen zu erklären. Die Hydrate sind als solche in Äthanol relativ schwerlöslich. In Berührung mit Äthanol wird das Hydratwasser ganz oder teilweise abgespalten und durch Äthanol ersetzt, wodurch leichter lösliche Alkoholate gebildet werden. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, das dem Massenwirkungsgesetz gehorcht und bei dem die Wasserkonzentrationen in der Potenz vorkommen, die der Anzahl abgespalteter Moleküle entspricht. Wird, wenn des Gleichgewicht eingetreten ist, Wasser zugegeben, verschiebt sich das Gleichgewicht nach der Hydratseite, was Ausfallen von Hydrat bewirkt*.

Wenn die Anlagerung von Schwefel an das Dicyanoäthylen-dithiolation in der Form IVc analog der S. 363 skizzierten Anlagerung an das Dithiocyanation verläuft, so sollte das gebildete Anion durch Formel VI dargestellt werden. Die entsprechende Säure ist also als 3,5-Dimerkapto-4-cyan-isothiazol zu formulieren. Der grossen Ähnlichkeit zwischen dieser und Formel II für



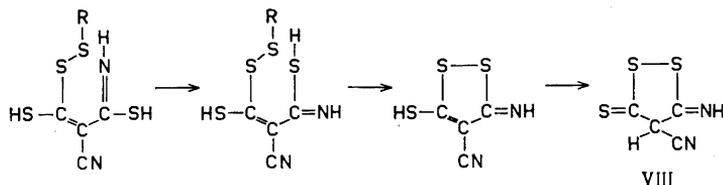
das Persulfocyanation wegen sollten beide grosse Ähnlichkeiten bei Reaktionen aufweisen. Die Persulfocyanate geben in nicht zu verdünnter wässriger Lösung bei Ansäuren mit Salzsäure die freie Säure als weissen, in Wasser ziemlich schwerlöslichen Niederschlag³. Sie ist aber nicht beständig, sondern wird allmählich zu einer gelben, nicht sauren und wesentlich schwerer löslichen Verbindung, Xanthanwasserstoff, isomerisiert, VII. Den wahrscheinlichen Mechanismus bei dieser Umlagerung habe ich schon in einer Abhandlung von



1947 entwickelt³. Die Reaktion wird durch Verbindungen mit SH-Gruppen katalysiert, wobei die Säure selbst als Katalysator wirken kann. Durch die SH-Gruppe wird eine Sprengung der S—N-Bindung erzielt, wobei der Wasserstoff sich mit Stickstoff und RS sich mit Schwefel verbindet. Dann rotiert der Teil des Moleküls, der das NH enthält, 180° um die 3—4 Bindung als Achse, wodurch SH gegenüber RS-S gestellt wird. Der Katalysator wird abgespalten, und es entsteht eine S—S-Bindung, wodurch VII entsteht. Wenn nun 3,5-Dimerkapto-4-Cyanisothiazol einer analogen Umwandlung unterliegt, so würde

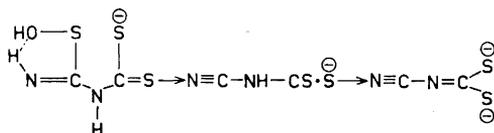
* Ein analoges Verhalten habe ich² im Jahre 1928 beim Dinatriumsalz des 5-Oxi-3-merkaptothiadiazols (1,2,4) beobachtet, wo die Löslichkeit des Tetrahydrats in 99,5 % Äthanol mehr als 10 mal so gross ist wie diejenige in 92 % Äthanol.

daraus nach folgendem Schema die Verbindung VIII also 3-Imido-4-Cyan-5-thion-dithiolan(1,2) entstehen.



Wird eine Wasserlösung von $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CN}4\text{H}_2\text{O}$ mit 2-molarer Salzsäure in äquivalenter Menge versetzt, bleibt die Lösung zunächst klar, bald beginnt aber die Ausscheidung einer feinkristallinen, hellgelben Substanz. Die Reaktion ist nach tagelangem Stehen bei Zimmertemperatur beendet. Die gewaschene und im Vakuum getrocknete Substanz hat die Zusammensetzung $\text{H}_2\text{S}_3\text{C}_4\text{N}_2$, kann aber nicht mit der freien Säure identisch sein, da sie saure Eigenschaften vermisst; sie ist z.B. nicht in Bikarbonat löslich. Die Löslichkeit in Wasser von 20° beträgt nur 0,002 g in 100 ml, die entsprechende Zahl für Xanthanwasserstoff ist 0,005 g.

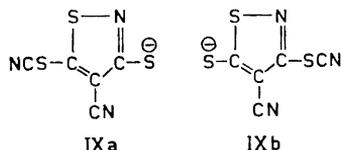
Die Ähnlichkeit der Reaktionen zwischen der gelben Substanz und Xanthanwasserstoff wird bei einem Vergleich ihres Verhaltens gegenüber Alkalihydroxiden offenbar. Wird Xanthanwasserstoff mit 2 Mol NaOH oder KOH in Wasser digeriert, scheidet sich sofort Schwefel nach der Formel $\text{H}_2\text{S}_3\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + (\text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2)^{2-}$ ab. Es wird ausser Schwefel und Wasser Dithiocyanat gebildet. Wird nun die gelbe Verbindung von der Formel $\text{H}_2\text{S}_3\text{C}_4\text{N}_2$ einer ähnlichen Behandlung unterworfen, so scheidet sich ebenfalls sofort Schwefel aus und in der Lösung tritt Dicyanoäthylen-dithiolat auf, das nach Abfiltrieren des Schwefels und Einengen der Lösung im Vakuum durch seine Farbenreaktionen und durch die Bildung eines bei 80–81° schmelzenden Methylesters identifiziert werden konnte. Bei einem quantitativen Versuch wurde statt 0,32 g 0,29 g Schwefel erhalten. Der Mechanismus für diese Schwefelabspaltung lässt sich folgender-massen deuten. Die S—S-Bindung ist durch die Konjugierung mit den Doppelbindungen leicht polarisierbar. Bei der Annäherung von einem OH-Ion wird dieses an den der Imidogruppe benachbarten Schwefel fixiert, wodurch ein Sulfenhydroxid entsteht und der zweite Schwefel eine negative Ladung aufnimmt. Der Wasserstoff der Imidogruppe wird dann an den Sulfensauerstoff durch Chelatbindung fixiert. Er verlässt dann den Stickstoff und wird durch eine Kovalenz an Sauerstoff gebunden. Damit ist ein Wassermolekül gebildet worden, das aber nicht an Schwefel gebunden bleiben kann, sondern abgespalten wird, wobei gleichzeitig Schwefel abgestossen und somit eine Cyangruppe geschaffen wird. Das so resultierende Anion ist offenbar das primäre Anion der Dithiocyansäure, bzw. Thioäthylencyansäure und wird durch ein zweites OH⁻ in sekundäres Anion



verwandelt. Dithiocyanate sowie Dicyanoäthylen-dithiolate können sich also an einem Reaktionscyklus beteiligen, der Sulfurieren, Ansäuern und Alkalisieren umfasst. Dass das Ausgangsmaterial dabei zurückgewonnen wird, zeigt, dass die Cyangruppen dabei keinerlei irreversible Veränderungen, namentlich keine Verseifung, erleiden.

Als ein zweites Beispiel der Strukturähnlichkeit zwischen Persulfocyanat und dem Salz $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CN}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kann ihr gleichartiges Verhalten bei Cyanieren mit Bromcyan angeführt werden. Bariumpersulfocyanat kann, wie ich früher gezeigt habe⁴, in glatter Reaktion cyaniert werden, wobei als erste Stufe das Salz einer einbasischen Säure, Mercaptorhodan-thiadiazol (1,2,4), gebildet wird, von dem es der unsymmetrischen Struktur des Kerns wegen zwei Isomere gibt. Diese gehen in der zweiten Stufe der Reaktion in Dirhodan-thiadiazol über, eine in Äther und anderen Lösungsmitteln lösliche Verbindung von Schmp. 100°. Charakteristisch für die Rhodangruppen in diesem Körper ist die grosse Beweglichkeit des Cyans. Es wird z.B. bei Einwirkung von Alkalihydroxiden glatt als Cyanat abgespaltet und das Mercaptidion zurückgebildet. Werden 1 Mol Dirhodanthiadiazol und 1 Mol Persulfocyanat in Wasser gemischt, geschieht eine glatte Auflösung von ersterem unter Bildung von 2 Molen Monomerkaptid. Das Dirhodanid wirkt also in dieser Reaktion als Cyanierungsreagenz.

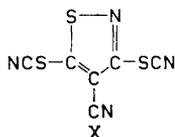
Wenn nun das Salz $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CN}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit 1 Mol BrCN in Wasser behandelt wird, so sollten *ex analogia* die Anionen IXa und b als Na-Salze entstehen. Sie können zwar nicht als solche isoliert werden, da sie mit NaBr



vermischt sind, aber bei Methylieren mit Dimethylsulfat entsteht ein bei 177—177,5° schmelzender Ester von der Formel $\text{CH}_3\text{S}(\text{SNC}_3)(\text{SCN})\text{CN}$, der aus heissem Benzol oder Toluol kristallisiert werden kann und darin monomer ist. Dieser Ester ist wahrscheinlich ein Assoziat* von den beiden IXa und b entsprechenden Isomeren, da es sehr wahrscheinlich ist, dass Cyanieren der beiden S-Atome mit etwa der gleichen Geschwindigkeit verläuft. Als ein Beispiel von der Beweglichkeit von CN in SCN kann angeführt werden, dass bei Behandeln der Reaktionslösung mit 2 NaOH das Salz $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CN}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ unter Cyanatbildung zurückgebildet wird. Es bietet keine Schwierigkeiten dieses Salz zu isolieren. Die Lösung wird im Vakuum zur Trockenheit eingengt und der Rückstand mit warmem 99,5 % Äthanol extrahiert, wobei das Cyanat ungelöst bleibt. Bei Abkühlen der warmen Lösung scheidet sich kein NaBr ab, da seine Löslichkeit in Äthanol einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten hat, und auch nicht bei nachfolgendem Zusatz von Wasser zwecks Auskristallisation von $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CN}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, weil die Löslichkeit von NaBr in Alkohol-Wassermischungen monoton mit dem Wassergehalt ansteigt.

* Methylieren der IXa und b entsprechenden Thiadiazolsalze liefert einen Ester, der nicht einheitlich ist, sondern trotz guter analytischer Reinheit im Intervall 108—112° schmilzt. Die wahrscheinliche Erklärung dafür ist, dass in diesem Fall die Assoziation ausbleibt.

Wenn man das Salz Na₂S₂(SNC₃)CN·4H₂O mit 2 Mol BrCN reagieren lässt, wird ein in Wasser unlöslicher Körper gebildet. Die Reaktion wird bei Gegenwart von Benzol ausgeführt, von dem er leicht aufgenommen wird und aus dem er leicht durch Konzentrieren und nachfolgende Kühlung als gut ausgebildete rhombische Kristalle von Schmp. 83–84° erhalten werden kann, X. Die Verbindung färbt sich bei Aufbewahren etwas bräunlich, ist aber sonst gut haltbar. Molekulargewicht in Benzol normal. Die Rhodangruppen in X sind leicht veränderlich und spalten leicht Cyan ab. Dies geschieht z.B. bei der Reaktion mit dem Salz Na₂S₂(SNC₃)CN·4H₂O in Wasser. Wenn



eine Benzollösung des Dirhodanids mit einer Wasserlösung von jenem geschüttelt wird, verschwindet das Dirhodanid rasch aus der Benzollösung und im Wasser treten die Na-Salze von IXa und b auf*. Die Salze können durch Einengen der Lösung im Vakuum isoliert werden, sind aber bisher nicht in analysenreiner Form erhalten worden, da sie schlecht kristallisieren, leichtlöslich und leicht veränderlich sind. Ausser in Wasser sind sie in Methanol und Aceton löslich. Ihre Existenz wird dadurch bewiesen, dass bei Methylieren mit Dimethylsulfat der bei 177° schmelzende Ester entsteht. Wenn dieser Ester mit Alkalihydroxiden in Wasser digeriert wird, geht er allmählich in Lösung. Bei einem derartigen Versuch mit KOH als Base wurde nach Einengen der Lösung im Vakuum zur Trockenheit der Rückstand mit Aceton extrahiert, worin KOCN wenig löslich ist. Durch Konzentrieren der Lösung konnte ein Salz von der Formel KCH₃S₂(SNC₃)CNH₂O isoliert werden. Es stellt das Methylstersalz von K₂S₂(SNC₃)CN dar. Es kann nicht durch partielle Methylierung von letzterem erhalten werden, da die zweite Stufe der Methylierung dafür zu schnell abläuft. Bei Methylieren des Estersalzes wird der bei 129° schmelzende Dimethylester** gebildet, wodurch die strukturelle Ableitung der Cyanierungsprodukte vom Anion [S₂(SNC₃)CN]²⁻ bewiesen wird. Es ist einleuchtend, dass man aus dem Estersalz oder dessen Analogon mit verschiedenen Alkylen durch Einwirkung von halogensubstituierten Verbindungen wie Bromacetat und anderen Bromkarbonsäuren zu einer Reihe von Derivaten von Merkpto-cyanisothiazol gelangen kann. Diesbezügliche Versuche sind noch nicht in Angriff genommen worden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung von Natrium-dicyanoäthylen-dithiolat in Äthanol. Eine Lösung von 1,15 g Na in 20 ml 99,5 % Äthanol wurde zu einer solchen von 3,3 g CH₂(CN)₂ in 15 ml Äthanol gesetzt. Nach Kühlung wurden 3,1 ml CS₂ zugegeben, wobei unter Wärmeentwicklung eine grünlich-gelbe Lösung entstand. Zu dieser wurde eine neue Portion von 1,15 g Na in 20 ml Äthanol gesetzt, was keine Änderung der Farbe bewirkte. Es wurden nun 5,8 ml Wasser zugegeben, was eine schnelle Kristallisation auslöste. Nach Umrühren wurde

* Diese Reaktion ist in der Tat die Bedingung für eine stufenweise Cyanierung.

** (CH₃S)₂(SNC₃)CN

zwei Tage im Kälteschrank gekühlt, dann die Mutterlange abgesogen, der Niederschlag mit 5 + 5 ml 95 % Äthanol gewaschen, dann 3-mal mit Äther und danach einige Stunden luftgetrocknet. Ausbeute 11,5 g, statt theor. 12,0 = 95,6 %. Zwecks Reinigung wurden 2,0 g in 100 ml 99,5 % Äthanol gelöst, zu der Lösung 4,7 ml H₂O gegeben und dann gekühlt. Das Kristallisat wurde dann, wie soeben beschrieben, behandelt. Sehr kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser und Methanol. (Gef. Na 18,80; S 26,10; C 20,68; N 11,80; H₂O 22,58. Ber. für Na₂S₂C₂(CN)₂·3H₂O (240,2): Na 19,15; S 27,60; C 19,98; N 11,66; H₂O 22,59).

Dimethylester. 6,0 g Na₂S₂C₂(CN)₂·3H₂O wurden in 25 ml abs. CH₃OH gelöst und zu der Lösung 3,1 ml CH₃J getropft, wobei Reaktion unter Wärmeentwicklung eintrat. Das Gemisch blieb über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, wobei Kristallisation in langen Nadeln eintrat. Abfiltrieren und Waschen mit wenig CH₃OH und Lufttrocknen. Gewicht 2,7 g. Schmp. 80–80,5°. Von dem Filtrat wurde CH₃OH durch Vakuumdestillation abgetrieben, der Rückstand mit Wasser angerührt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Gewicht 3,7 g. Nach Umlösen aus Äther wurde aus CH₃OH kristallisiert. Schmp. 80–81°. (Gef. C 42,40; H 3,52; N 16,65; S 37,32. Ber. für (CH₃)₂S₂C₂(CN)₂ (170,2): C 42,33; H 3,55; N 16,40; S 37,67). Mol. Gew. in Benzol 181.

(CH₃)₂S₂C₂(CN)₂ aus Dimethyltrithiokarbonat und Silbermalonitril. Das Disilbersalz von Malonitril Ag₂C(CN)₂ wurde aus einer ammoniakalischen AgNO₃-Lösung durch Fällen mit CH₃(CN)₂ in Wasser dargestellt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet*. 12,32 g von diesem Präparat wurden in einer Lösung von 4,27 ml (CH₃)₂CS₂ in 100 ml Methanol suspendiert. 10 % Überschuss an Ag-Salz. Das Gemisch blieb 4 Wochen unter gelegentlichem Umrühren stehen, wobei die Farbe des Niederschlags allmählich dunkler und schliesslich schwarz wurde. Abfiltrieren und Waschen des Niederschlags mit Methanol. Die Lösung wurde durch Destillation stark konzentriert; bei nachfolgender Kühlung trat Kristallisation in langen Nadeln ein. Nebst Eintrocknen der Mutterlange wurden insgesamt 2,70 g Kristalle isoliert. Zwecks Reinigung wurde aus Äther umgelöst und dann aus Methanol kristallisiert. Schmp. 80–81°. Mischprobe mit durch direkte Methylierung dargestelltem Ester gab denselben Schmelzpunkt.

Darstellung von Na₂S₂C₂(CN)COOC₂H₅·5H₂O. Eine Lösung von 1,15 g Na in 20 ml 99,5 % Äthanol wurde zu 5,3 ml NC.CH₂COOC₂H₅ gegossen, wobei ein Kristallniederschlag entstand. Zu der gekühlten Lösung wurden sofort 3,1 ml CS₂ getropft, was eine Auflösung des Niederschlags unter Gelbfärbung bewirkte. Zugabe einer Lösung von 1,15 g Na in 20 ml Äthanol und später 6,9 ml Wasser, wobei Kristallisation sofort begann. Der Inhalt des Gefässes erstarrte schnell. Umrühren und zweitägiges Kühlen in Kälteschrank und dann genau wie beim Dicyanoäthylendithiolat verfahren. Ausbeute 12,9, statt 16,1 g = 80 %. Farbe lichtgelb. Reaktion alkalisch. Reinigung wie für Dicyanoäthylendithiolat. Farbe dabei unverändert. (Gef. Na 13,99; C 22,17; H 4,86; N 4,28; S 19,52. Ber. für Na₂S₂C₂(CN)COOC₂H₅·5H₂O (323,2): Na 14,23; C 22,30; H 4,68; N 4,33; S 19,84).

Dimethylester. 8,1 g von obigem Salz wurden in 25 ml abs. CH₃OH gelöst und zu der Lösung 3,2 ml CH₃J getropft. Reaktion unter Wärmeentwicklung. Keine Kristallisation bei Stehen, weshalb der Alkohol im Vakuum abgetrieben wurde. Der Rückstand wurde mit Wasser digeriert, das ungelöste abfiltriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Gewicht 5,4 g. Wurde aus 125 ml Äther umgelöst, wobei 3,9 g isoliert wurden. Schmp. 57–58°. Farblose Prismen. (Gef. C 44,82; H 5,12; N 6,26. Ber. für (CH₃)₂S₂C₂(CN)COOC₂H₅ (217,3): C 44,22; H 5,10; N 6,44).

Darstellung von Na₂S₂C₂(CN)COOCH₃·5H₂O. 2,3 g Na wurden in 40 ml abs. CH₃OH gelöst und zu der Lösung 9,9 ml NC.CH₂COOCH₃ gegeben. Zu der gekühlten Lösung Zutropfen von 6,2 ml CS₂, wobei starke Gelbfärbung eintrat. Zusatz von einer neuen Portion von 2,3 g Na in 40 ml CH₃OH, was keine Farbenänderung bewirkte, und dann 9,0 ml H₂O, wonach in Kälteschrank gekühlt wurde. Keine Kristallisation. Nach Verlauf eines Tages wurde das Methanol im Vakuum abgetrieben und der gelbe Kristallrückstand in 25 ml warmem Wasser gelöst. Bei Kühlen trat bald Kristallisation in kräftigen Prismen ein. Nach zwei Tagen Abfiltrieren, Waschen mit 95 % Äthanol und mit Äther sowie kurzes Lufttrocknen. Ausbeute 18,5, statt 30,9 g. Farbe citronengelb. Reaktion in Wasser alkalisch. (Gef. Na 13,94; C 18,81; H 4,25; H₂O 29,89. Ber. für Na₂S₂C₂(CN)COOCH₃·5H₂O (309,3): Na 14,87; C 19,42; H 4,23; H₂O 29,13).

* Das in dieser Weise dargestellte Salz ist immer mit etwas Monosilbersalz verunreinigt.

Dimethylester. 8,2 g des Salzes wurden in 50 ml abs. Methanol gelöst, was unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung geschah. Farbe der Lösung gelbbraun. Bei Zugabe von 3,2 ml CH₃J trat Reaktion unter Temperaturerhöhung ein. Bei Stehen über Nacht Verblässen der Farbe zu lichtgelb. Bei Abreiben des Methanols im Vakuum trat schon im Anfang Kristallisation in langen Nadeln ein. Der Rückstand wurde mit Wasser angerührt, abfiltriert, gewaschen und im Vakuum über konz. H₂SO₄ getrocknet. Gewicht 4,85, statt 5,08 g. Farbe weiss. Wurde ohne Rückstand in 225 ml Äther gelöst und die Hauptmenge des Äthers auf dem Wasserbad abdestilliert. Dadurch konnten 4,2 g Ester vom Schmp. 83–84° isoliert werden. (Gef. C 41,65; H 4,46; N 6,75. Ber. für (CH₃)₂S₂C₂(CN)COOCH₃ (203,3): C 41,36; H 4,46; N 6,89. Mol. Gew. in Benzol gef. 183).

Einwirkung von Kupfer auf NaS₂C₂H(CN)COOC₂H₅ in Äthanol. 2,3 g Na wurden in 60 ml C₂H₅OH 99,5 % gelöst, 10,7 ml NC.CH₂COOC₂H₅ zugesetzt und ferner 6,1 ml CS₂. Zu der Mischung wurden 0,63 g Kupferbronze gegeben. Bei Umschütteln trat rasch Braunfärbung ein. Das Reaktionsgemisch blieb unter täglichem Umschütteln 5 Wochen bei Zimmertemperatur stehend. Das ausgefällte schwarze Reaktionsprodukt wurde dann abfiltriert, mit etwas Äthanol und Äther gewaschen und im Vakuum über konc. H₂SO₄ getrocknet. Gewicht 2,95 g.

Mit Alkalicyaniden in Wasser wird die braune Farbe der Lösung momentan in gelb verwandelt. (Gef. C 29,35; H 2,33; N 5,55; Cu 12,32; Na 9,1. Ber. für [NaS₂C₂(CN)COOC₂H₅]₂Cu (484,09): C 29,75; H 2,08; N 5,78; Cu 13,13; Na 9,50).

Dimethylester. (CH₃)₂S₂C₂(COOCH₃)₂. V. 1,15 g Na wurden in 20 ml abs. CH₃OH gelöst, die Lösung gekühlt und 5,8 ml CH₂(COOCH₃)₂ zugetropft. Sofortige Zugabe von 3,05 ml CS₂ und Schütteln, wobei eine orangefarbene Lösung entstand. Eine neue Menge von 1,15 g Na in 20 ml CH₃OH wurde zugesetzt, was eine Veränderung der Farbe zu gelb und allmähliches Auskristallisieren bewirkte. Sofortiges Zutropfen unter Kühlung von 6,3 ml CH₃J, wobei das auskristallisierte sich auflöste und die Farbe in blassgelb überging. Nach tagelangem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Methanol in Vakuum abgetrieben und der Rückstand mit Wasser angerührt. Das ungelöste wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Gewicht 5,47 g = 46 %. Kristallisation aus 10 ml warmem Benzol, woraus grosse farblose Kristalle von Smpkt. 76–77° erhalten wurden. (Gef. C 40,89; H 5,18, 5,24; S 27,07. Ber. für (CH₃)₂S₂C₂(COOCH₃)₂ (236,3): C 40,66; H 5,12; S 27,14. Mol. Gew. in Benzol, gef. 223).

Darstellung von Na₂S₂(SNC₃)CN.4H₂O, VI. Von 4,6 g Na in 100 ml 99,5 % Äthanol wurde eine Äthylatlösung bereitet und diese mit einer solchen von 13,2 g CH₂(CN)₂ in 30 ml Äthanol gemischt. Zutropfen von 12,2 ml CS₂ zu der gekühlten Lösung und Mischung mit einer zweiten Portion von 4,6 g Na in 100 ml Äthanol. Nach kurzem Stehen Zusatz von 6,4 g gefälltem Schwefel und stundenlanges Rühren, wonach der Schwefel aufgelöst war. Filtrieren durch ein grosses G4-Filter und Waschen mit 25 ml Äthanol. Zusatz von 30 ml H₂O, was sofortige Kristallisation bewirkte. Nach zweitägigem Kühlen in Kälteschrank Abfiltrieren und Waschen mit etwas 95 % Äthanol und dann mit Äther. Gewicht nach Lufttrocknen 44,2 g = 76 %. Umlösen aus 460 ml 99,5 % Äthanol und Zugabe von 22 ml H₂O, zweitägiges Kühlen und Verfahren, wie soeben angeführt. Ausbeute 34,8 g = 78,7 %. Farbe des Salzes rein weiss. Reaktion neutral. (Gef. Na 15,52; H₂O 24,92; C 16,62; N 9,64; S 33,29. Ber. für Na₂S₂(SNC₃)CN.4H₂O (290,3): Na 15,84; H₂O 24,82; C 16,54; N 9,65; S 33,14).

Bariumsalz. Darstellung einer Lösung des Salzes in 99,5 % Äthanol aus 4,6 g Na in 75 ml. Äthanol und Mischen derselben mit einer von 31 g Ba(SCN)₂.3H₂O in 140 ml 95 % Äthanol. Einregulierung des Wassergehalts auf 92,5 % Äthanol und 4 Mol Kristallwasser. Ausbeute nach Kühlen 25,4 g. Zwecks Reinigung wurden 15 g in 200 ml 99,5 % Äthanol bei gelinder Wärme gelöst, die Lösung filtriert und mit 10 ml H₂O versetzt, wobei sofortiges Kristallisieren ausgelöst wurde. Nach eintägigem Kühlen wie beim Na-Salz verfahren. Gewicht 13,9 g = 92,7 % Prismen. (Gef. Ba 35,92 Ber. für BaS₂(SNC₃)CN.4H₂O (381,6): 35,99).

Dimethylester. (CH₃)₂(SNC₃)CN. 3,1 g Na₂S₂(SNC₃)CN.4H₂O wurden in 10 ml H₂O gelöst und 1,9 ml (CH₃)₂SO₄ zugegeben. Schnelle Trübung der Wasserlösung und allmählich Ausfällung einer weissen Substanz unter merkbarer Wärmeentwicklung. Der Niederschlag wurde bald sehr dick, weshalb mit 10 ml H₂O verdünnt wurde. Das Reaktionsgemisch blieb über Nacht stehen, wonach Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Vakuumtrocknen geschah. Gewicht 1,85, statt 2,02 g. Das Präparat wurde aus 250 ml Äther umgelöst und daraus 1,43 g isoliert. Umkristallisieren aus 40 ml warmen CH₃OH lieferte

1,18 g Nadeln. Schmp. 129—130°. (Gef. C 35,80; H 3,02; S 47,49. Ber für $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CN}$ (202,3): C 35,62; H 2,99; S 47,54. Mol.Gew. in Benzol, gef. 210).

Darstellung von $\text{H}_2\text{S}_2\text{C}_4\text{N}_2$ VII. 6,16 g $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CN}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden in 25 ml H_2O gelöst und 20 ml 2 n Salzsäure zugesetzt. Nach kurzer Zeit Ausfällung von sehr kleinen gelben Prismen. Nach 3-tägigem Stehen im Dunkeln bei Zimmertemperatur wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Ausbeute 3,2, statt 3,5 g. (Gef. C 27,49; H 1,29; N 15,98; S 54,62. Ber. für $\text{H}_2\text{S}_2\text{C}_4\text{N}_2$ (174,3): C 27,57; H 1,15; N 16,08; S 55,20).

Darstellung von Dirhodan-cyan-isothiazol X. 2,0 ml Br_2 wurden in 10 ml eiskaltem Wasser suspendiert und eine Lösung von 1,96 g reinstem NaCN in 50 ml H_2O zugetropft, bis Entfärbung eingetreten war. Die so bereitete BrCN-Lösung wurde dann tropfenweise zu einer Lösung von 5,8 g $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CN}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml H_2O gesetzt. Wenn die Hälfte der BrCN-Lösung zugegeben war, wurden 100 ml Benzol eingeführt. Der anfänglich ausgefällte weisse Körper geht dann bei Umschütteln leicht in Lösung. Wenn die Reaktion fertig ist, wird die Benzolschicht abgetrennt, die Wasserlösung mit weiteren 25 ml Benzol extrahiert und die vereinigten Extrakte durch Vakuumdestillation auf ein Volumen von etwa 10 ml eingengt. Bei Kühlen im Kälteschrank setzt Kristallisation in grossen rhomboedrischen Kristallen ein. Zwei solche Bereitungen gaben 4,2 g. Reinigen durch Umkristallisation aus wenig Benzol und Trocknen im Vakuum. Schmp. 83—84°. Durch freiwilliges Verdunsten des Benzols konnten aus der Mutterlauge weitere 3,5 g gewonnen werden. Totalausbeute 86 %. (Gef. C 32,28; N 24,95; S 43,15. Ber. für $(\text{SCN})_2(\text{SNC}_3)\text{CN}$ (224,3): C 32,13; N 24,98; S 42,89. Mol. Gew. in Benzol, gef. 239).

Darstellung von $\text{CH}_3\text{S}(\text{SNC}_3)\text{CN}\cdot \text{SCN}$ vgl. IX a.u.b. Von 1,96 g NaCN in 50 ml H_2O und 2,0 ml Br_2 in 20 ml H_2O wurde eine BrCN-Lösung hergestellt und diese unter Eiskühlung in eine solche von 11,6 g $\text{Na}_2\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CN}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml H_2O eingetropft. Zu dieser wurden sofort 4,2 ml $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ (10 % Überschuss) gegeben. Ein gelblich-weisser Niederschlag entstand. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur hatte sich ein dicker Niederschlag abgesetzt, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet wurde. Gewicht 8,34, statt 8,53 g. Wurde mit 100 ml Äther digeriert, um etwaigen Ester von der Ausgangsverbindung zu entfernen. Gewicht dann 8,02 g. Wurde aus heissem Toluol kristallisiert und schmolz dann bei 177°. (Gef. C 33,71; H 1,46; N 19,62; S 45,16. Ber. für $\text{CH}_3\text{S}(\text{SNC}_3)\text{CN}\cdot \text{SCN}$ (213,3): C 33,78; H 1,42; N 19,70; S 45,09. Mol. Gew. in Benzol, gef. 210).

Darstellung vom Estersalz $\text{KCH}_3\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CN}\cdot \text{H}_2\text{O}$. 13,9 g von obigem Ester, aus Benzol kristallisiert, wurden in einer Lösung von 8,1 g KOH (reinstes) in 100 ml H_2O suspendiert. Nach etwa 3 Stunden war das meiste gelöst und nach kurzem gelindem Wärmen alles. Nach Filtrieren wurde durch Vakuumdestillation zu Trockenheit eingengt. Gewicht des Rückstands 25,6 g. Wurde mit 100 ml reinem Aceton extrahiert. Das ungelöste, das aus KOCN bestand, wog 4,0 g. Das Aceton wurde zum grössten Teil auf dem Wasserbad abdestilliert. Bei nachfolgender Kühlung trat sofort eine reichliche Kristallisation ein. Gewicht von der ersten Fraktion nach Lufttrocknen 5,1 g. Farbe blassgelb. (Gef. K 15,99; C 25,36; H 1,80; N 11,37; S 39,73. Ber. für $\text{KCH}_3\text{S}_2(\text{SNC}_3)\text{CN}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (244,3): K 16,00; C 24,57; H 2,06; N 11,47; S 39,36).

Die Analysen sind teils von hiesigem analytischem Centrallaboratorium, teils von dem mikroanalytischen Laboratorium A. Bernhardt, Mülheim, und teils von mir selbst ausgeführt worden. Für die Beschaffung recht grosser Quantitäten von Malonitril bin ich Herr Prof. A. Fredga zu Dank verpflichtet, ferner Herrn F. Lövgren für Reinigung und Darstellung von Ausgangsmaterial. Wertvolle Assistenz ist auch von Herrn Lic. Phil. S. Holmqvist mit Praktikanten im hiesigen organischchemischen Kurslaboratorium geliefert worden.

LITERATUR

1. Klason, P. I. *prakt. Chem.* [2] **38**, 373.
2. Söderbäck, E. *Ann.* **465** (1928) 196.
3. Söderbäck, E. *Acta Chem. Scand.* **1** (1947) 529.
4. Söderbäck, E. *Svensk Kem. Tidskr.* **56** (1944) 207.
5. Norton, Th. und Oppenheim, A. *Ber.* **10** (1877) 701.
6. Gompper, R. und Töpfl, W. *Chem. Ber.* **96** (1962) 2861.

Eingegangen am 6. September 1962.