

Thion- und Dithioester, XIV<sup>1)</sup>

## Neuartige Schwefel-Ylide und Sulfonium-Betaine

Klaus Hartke\* und Gunter Götz

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg,  
D-3550 Marburg/Lahn, Marbacher Weg 6

Eingegangen am 11. April 1973

Kondensation von (Methylthio)thioessigsäure-*O*-äthylester (**1**) mit äquimolaren Mengen Malononitril oder Cyanacetamid liefert die Thioacetylderivate **2**, die sich mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat zu den Sulfoniumsalzen **5** methylieren und mit starken Basen zu den chemisch und thermisch sehr stabilen Schwefel-Yilden **6** deprotonieren lassen. **6** fällt dabei laut NMR-Spektrum in Form eines *s*-*cis*- und *s*-*trans*-Isomerengemisches an. **1** kondensiert auch mit 2 mol Malononitril oder Cyanamid zu den Salzen **8** bzw. **10**, deren Methylierung die Sulfonium-Betaine **9** bzw. **11** ergibt. Wird **1** zuerst methyliert und dann mit Malononitril umgesetzt, entsteht das Sulfonium-Betain **13**.

### Thione and Dithio Esters, XIV<sup>1)</sup>

#### Novel Sulfur Ylids and Sulfonium Betaines

Condensation of *O*-ethyl(methylthio)thioacetate (**1**) with equimolar amounts of malononitrile or cyanoacetamide leads to the thioacetyl derivatives **2**, which have been methylated with trimethyloxonium tetrafluoroborate to form the sulfonium salts **5** and deprotonated with strong bases to yield the chemically and thermally very stable sulfur ylids **6**. According to n.m.r. evidence **6** is a mixture of *s*-*cis* and *s*-*trans* isomers. **1** also condenses with **2** moles of malononitrile or cyanamide to form the salts **8** or **10** and after methylation to yield the sulfonium betaines **9** and **11**. Methylation of **1** followed by condensation with malononitrile leads to the sulfonium betaine **13**.

Der auf dem üblichen Weg aus (Methylthio)acetonitril<sup>2)</sup> zugängliche (Methylthio)-thioessigsäure-*O*-äthylester (**1**) kondensiert ebenso wie andere Thion- und Dithioester<sup>3)</sup> leicht mit zahlreichen CH- und NH-aciden Verbindungen unter Bildung der entsprechenden Thioacylderivate. Diese lassen sich durch Alkylierung der Methylthiogruppe in neuartige Schwefel-Ylide und Sulfonium-Betaine überführen, von denen nachstehend einige Beispiele beschrieben werden.

#### A. Schwefel-Ylide

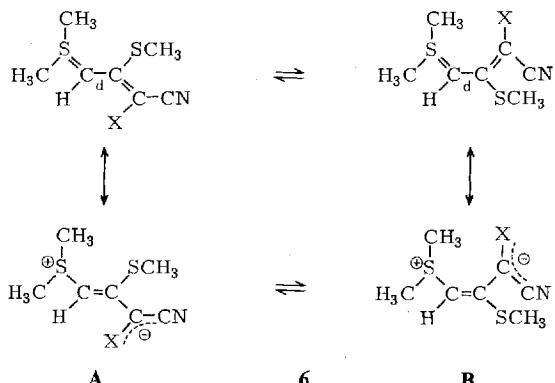
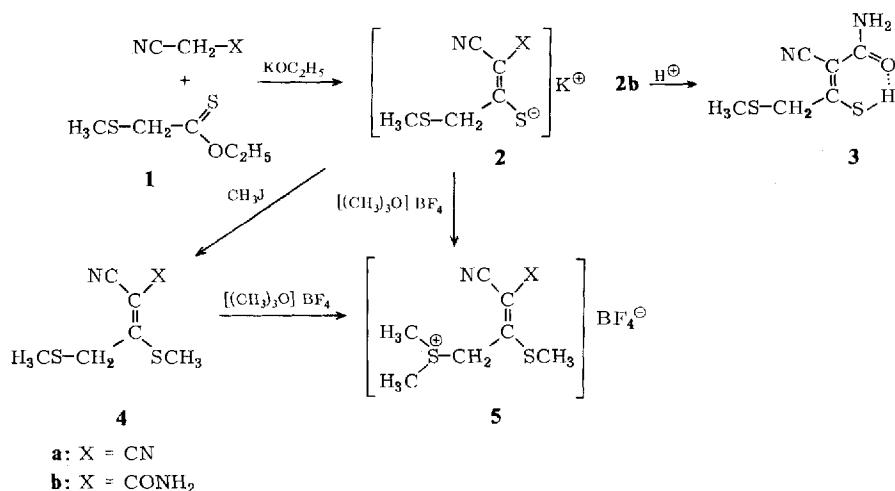
Die Kondensation von Malononitril bzw. Cyanacetamid mit **1** in Gegenwart von 1 mol Kaliumalkoholat liefert die Kaliumsalze der erwarteten Thioacylderivate **2**.

<sup>1)</sup> XIII. Mitteil.: K. Hartke und G. Götz, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> R. Dijkstra und H. J. Backer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **73**, 569 (1954).

<sup>3)</sup> Vgl. K. Hartke und F. Meißner, Tetrahedron **28**, 875 (1972).

Entsprechend unseren bisherigen Erfahrungen lässt sich lediglich **2b** zu einem beständigen, durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisierten Thioenol **3** protonieren, während sich **2a** in saurer Lösung augenblicklich zersetzt. Mit Methyljodid erhält man aus den Kaliumsalzen **2** die Thioenoläther **4**. Dabei entsteht im Einklang mit früheren Beobachtungen<sup>4)</sup> von **4b** nur eine Konfiguration, vermutlich die *Z*-Form, denn das Kaliumsalz **2b** sollte ebenfalls auf Grund einer intramolekularen Wasserstoffbrücke *Z*-konfiguriert sein.



Selbst mit überschüssigem Oxoniumsalz führt die weitere Methylierung nur zu den Monosulfoniumsalzen **5**, die in höheren Gesamtausbeuten auch direkt aus den Kaliumsalzen **2** zugänglich sind. Auf beiden Wegen fällt **5b** in Form eines *E/Z*-Isomerengemisches gleicher Zusammensetzung (*E*: *Z* ~ 75:25) an. Als Zuordnungskriterium haben wir die unterschiedliche chemische Verschiebung der Methylengruppe

<sup>4)</sup> K. Hartke und L. Peshkar, Arch. Pharm. (Weinheim) **301**, 601 (1968).

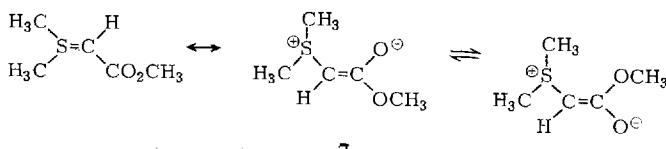
im NMR-Spektrum herangezogen<sup>3,5)</sup>. Vermutlich ist die *E*-Konfiguration durch die hier mögliche elektrostatische Wechselwirkung von Sulfoniumschwefel und Amid-sauerstoff energetisch begünstigt.

Mit starken Basen lassen sich die Sulfoniumsalze **5** zu den thermisch und chemisch sehr stabilen Yliden **6** deprotonieren. Es ist uns nicht gelungen, mit **6** eine der typischen Ylid-Reaktionen<sup>6)</sup> mit Doppelbindungen, Carbonylgruppen, Acylierungsmitteln etc. durchzuführen. Diese Reaktionsträgheit läßt sich zweifellos auf die ausgezeichnete Stabilisierung der Ylidstruktur durch das angrenzende Doppelbindungs-System zurückführen, entsprechend den Resonanzstrukturen **6B**. So erscheinen beispielsweise im IR-Spektrum (KBr) von **6a** zwei stark konjugierte Nitrilbanden bei 2193 und 2165 cm<sup>-1</sup> und eine erste C=C-Absorption bei 1495 cm<sup>-1</sup>. Aufschlußreicher sind aber noch die NMR-Spektren, die sich durch partielle Signalverdopplung auszeichnen. Für **6a** beobachtet man in DMSO-D<sub>6</sub> zwei Singulets für die Vinylprotonen ( $\delta$  = 5.15 und 4.53 ppm, Integralverhältnis 2:1) und zwei Singulets für die Methylmercaptogruppe (2.48 und 2.40 ppm, Integralverhältnis 2:1), während die Dimethylsulfoniumprotonen lediglich ein einziges Singulett bei  $\delta$  = 2.92 ppm ergeben. Dieses Bild verändert sich auch bei einer Hochtemperaturmessung in DMSO-D<sub>6</sub> bis zum Zersetzungspunkt der Substanz bei 139°C nicht. Wir sind der Ansicht, daß hier eine Rotationsbehinderung um die partielle Doppelbindung *d* vorliegt, die zu einem Gleichgewicht der *s-trans*-Form **A** und der *s-cis*-Form **B** führt. Die Lebensdauer beider Formen ist so groß, daß sie vom NMR-Gerät bis zu ihrer Zersetzung als getrennte Teilchen registriert werden.

Analoge Ergebnisse liefert das NMR-Spektrum von **6b**. Hier fällt die unerwartet große Tieffeldverschiebung des Vinylprotons in einer der beiden Formen auf ( $\delta$  = 6.38 und 4.62 ppm, Integralverhältnis 1:3). Diese Lage wird vermutlich durch den Anisotropieeffekt einer *cis*-ständigen Carbonylgruppe verursacht, wie sie im *s-trans*-Isomeren vorliegt.

Die Verbindungen **6** können als Vinyloge jener negativ substituierten Schwefel-Ylide angesehen werden, die letzthin in größerer Zahl durch Kondensation von CH-aciden Verbindungen mit Sulfoxiden dargestellt worden sind<sup>6b,7)</sup>. Ihre thermische und chemische Stabilität entspricht durchaus den Eigenschaften dieser Gruppe.

Geometrische Isomere von Schwefel-Yliden haben u. W. erstmals *Casanova* und *Rutolo*<sup>8)</sup> am (Methoxycarbonylmethylen)dimethylsulfuran (**7**) beobachtet. Bei +45°C erscheint das Methinproton im NMR-Spektrum als scharfes, bei 0°C als ein sehr breites Singulett; bei -45°C ist es in zwei Signale aufgespalten. Eine meßbare Signal-



<sup>5)</sup> Wegen des sehr starken Austausches der aciden CH<sub>2</sub>-Protonen in den Sulfoniumsalzen **5** erhält man nur in nicht deuterierten Lösungsmitteln zuverlässige Integralwerte.

<sup>6)</sup> Sammelreferate: <sup>6a)</sup> *A. W. Johnson*, Ylid Chemistry, S. 304, Academic Press, New York und London 1966. – <sup>6b)</sup> *H. König*, Fortschr. Chem. Forsch. **9**, 487 (1968).

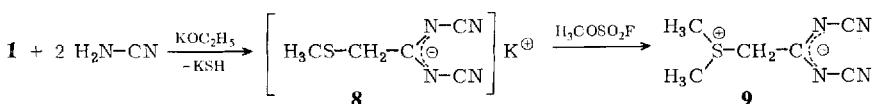
<sup>7)</sup> *A. F. Cook* und *J. G. Moffat*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 740 (1968).

<sup>8)</sup> *J. Casanova* und *D. A. Rutolo*, Chem. Commun. **1967**, 1224.

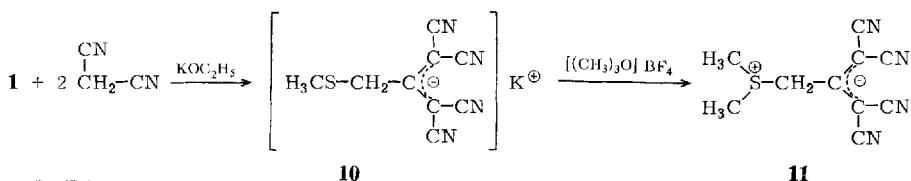
verbreiterung des Methinprotons beim Dimethyl(phenacylmethylen)sulfuran während des Abkühlens wurde analog interpretiert<sup>9)</sup>. Nach neueren Untersuchungen<sup>10)</sup> zeigt eine völlig wasserfreie Probe zwischen  $-30$  und  $+100^\circ\text{C}$  jedoch ein völlig scharfes Methinprotonensignal, so daß die ursprünglich beobachtete Verbreiterung vermutlich auf einen Austauschprozeß zurückzuführen ist. Auch *Nozaki* und *Mitarb.*<sup>11)</sup> beschreiben temperaturabhängige NMR-Spektren von Bis(acetylmethylen)sulfuranen und verwandten Yliden, die auf eine Inversion am Schwefel oder eine *cis-trans*-Isomerie am 1,3-Dicarbonylsystem zurückgehen sollen.

## B. Sulfonium-Betaine

Wie wir bereits früher gezeigt haben<sup>12)</sup>, liefert die Kondensation von Cyanamid mit Thionestern in Gegenwart von Kaliumalkoholat die Kaliumsalze der *N,N'*-Dicyanamidine. Entsprechend erhält man mit **1** das Kaliumsalz **8** des *N,N'*-Dicyan-2-(methylthio)acetamidins, das zwar nicht von Methyljodid oder Trimethyloxonium-tetrafluoroborat, wohl aber von Methyl-fluorsulfonat zum Sulfonium-Betain **9** methyliert wird. Die Betainstruktur geht eindeutig aus den analytischen und spektroskopischen Daten hervor. So hat die sehr starke und relativ breite Nitrilabsorption (bei  $2160\text{ cm}^{-1}$ ) ihre Lage gegenüber dem Kaliumsalz **8** (Doppelbande bei  $2198$  und  $2170$ ) kaum verändert, und auch die erste „Amidinbande“ zeigt durch ihre Frequenz bei  $1550\text{ cm}^{-1}$  an, daß die Bindungsordnung dieses Strukturelementes im wesentlichen gleichgeblieben ist. Außerdem liegt die chemische Verschiebung der Dimethylsulfoniumgruppe ( $\delta = 2.93\text{ ppm}$ ) und der Methylenprotonen ( $4.60\text{ ppm}$ ) im NMR-Spektrum in der gleichen Größenordnung wie bei anderen Sulfoniumsalzen (z. B. **5a** und **b**).



Ähnlich wie mit Cyanamid kondensieren verschiedene Thionester auch mit  $\text{CH}-\text{aciden}$  Verbindungen im Verhältnis  $1:2$ <sup>13)</sup>. Entsprechend erhält man aus dem Thionester **1** und Malononitril ein Umsetzungsprodukt der Struktur **10**, dessen Methylierung mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat zum Sulfonium-Betain **11** so schnell abläuft, daß sie in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt werden kann. Für den Strukturbeweis können ähnliche Argumente angeführt werden wie beim Betain **9**.



<sup>9)</sup> *B. M. Trost*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1587 (1966), und **89**, 138 (1967).

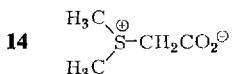
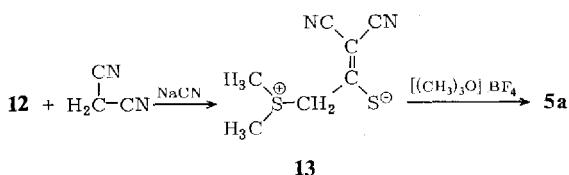
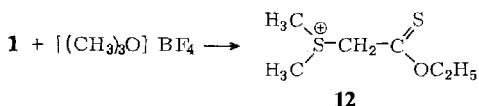
<sup>10)</sup> *S. H. Smallcombe*, *R. J. Holland*, *R. H. Fish* und *M. C. Caserio*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5987.

<sup>11)</sup> *H. Nozaki*, *D. Tunemoto*, *Z. Morita*, *K. Nakamura*, *K. Watanabe*, *M. Takaku* und *K. Kondo*, *Tetrahedron* **23**, 4279 (1967).

<sup>12)</sup> *K. Hartke* und *B. Seib*, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **303**, 625 (1970).

<sup>13)</sup> *L. Peshkar*, *Dissertation*, Univ. Marburg/Lahn 1968; *K. Hartke* und *F. Meißner*, *Liebigs Ann. Chem.* **755**, 171 (1972).

Einen weiteren Typ von Sulfonium-Betainen, der sich durch ein Nebeneinander von Sulfonium- und Thiolatschwefel auszeichnet, erhielten wir nach vorheriger Methylierung des Thionesters **1**. Setzt man **1** mit einer äquimolaren Menge Trimethyloxonium-tetrafluoroborat um, so bildet sich offenbar das in öliger Konsistenz anfallende Sulfoniumsalz **12**, das bereits in wässriger Lösung mit relativ schwachen Basen wie Ammoniak oder Cyanid-Ionen zu dem Sulfonium-Betain **13** kondensiert. Erwartungsgemäß ist die



C=C-Valenzschwingung im IR-Spektrum von **13** ( $\nu_{\text{C}=\text{C}} 1430 \text{ cm}^{-1}$ ) stark langwellig verschoben und entspricht in ihrer Lage vergleichbaren Verbindungen mit demselben Strukturelement, z. B. **2a** ( $\nu_{\text{C}=\text{C}} 1464 \text{ cm}^{-1}$ ). Ebenso bestätigt die chemische Verschiebung von Methyl- und Methylenprotonen im NMR-Spektrum ( $\delta = 2.94$  bzw. 4.83 ppm) eine positive Ladung am Schwefel. Schließlich lässt sich das Betain **13** mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat zum Sulfoniumsalz **5a** methylieren.

Eine Gruppe lange bekannter Sulfonium-Betaine sind die Thetine, z. B. das Dimethylthetin **14**<sup>14)</sup>. Letzteres hat neues Interesse gefunden, seitdem *Trost* und Mitarb.<sup>15)</sup> daraus durch Deprotonierung ein sehr reaktives Schwefel-Ylid erhalten. Im Gegensatz zu den unter A beschriebenen Vertretern wird hier die Ylidstruktur durch das damit konjugierte Carboxylat-Anion destabilisiert und somit in ihrer Reaktivität erhöht. Wir haben bislang mit unseren Sulfonium-Betainen noch keine Versuche in dieser Richtung unternommen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir vielmals für die Förderung dieser Arbeit.

<sup>14)</sup> C. Brown und E. A. Letts, Trans. Roy. Soc. Edinburgh **28**, 571 (1878); Beilstein, Bd. 3, S. 247.

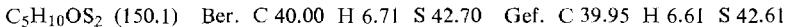
<sup>15)</sup> J. Adams, L. Hoffman jr. und B. M. Trost, J. Org. Chem. **35**, 1600 (1970).

## Experimenteller Teil

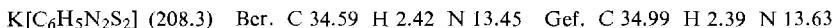
Die spektroskopischen Daten wurden mit folgenden Geräten erhalten: IR-Spektren mit dem PE 221 und PE 255 der Firma Perkin-Elmer und NMR-Spektren mit dem A 60-A und T 60 der Varian Associates (Tetramethylsilan als innerer Standard,  $\delta = 0.00$  ppm). Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

*(Methylthio)thioessigsäure-O-äthylester (1):* In eine Mischung von 174 g (2 mol) (Methylthio)acetonitril<sup>2)</sup> und 105 g (2.25 mol) Äthanol in 300 ml wasserfreiem Dioxan leitet man bei 0°C 6 h trockenen Chlorwasserstoff ein, lässt über Nacht auf Raumtemp. erwärmen und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Ausgefallenes Imidsäureester-hydrochlorid wird mit absol. Äther gewaschen und in wasserfreies Pyridin gegeben, das bei 0°C mit Schwefelwasserstoff gesättigt war. Dann wird weitere 6 h bei 0°C Schwefelwasserstoff eingeleitet, mit einer Mischung von 900 ml konz. Salzsäure, 600 ml Wasser und 900 g Eis versetzt und mit Äther extrahiert. Den Rückstand der getrockneten Ätherphase fraktioniert man über eine Kolonne und erhält 180 g (60%) einer gelben, übel riechenden Flüssigkeit vom Sdp. 83°C/14 Torr.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 1.38$  ppm (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.52 (q, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.18 (s, CH<sub>3</sub>S); 3.60 (s, CH<sub>2</sub>).

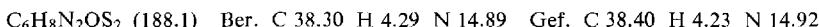


*Kaliumsalz des 2-Cyan-3-mercaptop-4-(methylthio)crotononitrils (2a):* Zu einer Lösung von 0.39 g (10 mmol) Kalium in 10 ml absol. Äthanol gibt man unter Rühren bei 0°C 0.66 g (10 mmol) Malononitril und anschließend 1.5 g (10 mmol) **1**, lässt auf Raumtemp. erwärmen und saugt die ausgefallenen Kristalle ab. Eine zweite Fraktion lässt sich durch Eingehen des Filtrates gewinnen. 1.8 g (78%) farblose Kristalle (aus n-Butanol); Schmp. ab 160°C unter Zers. — IR (KBr): 2220 (CN); 1464 cm<sup>-1</sup> (C=C).

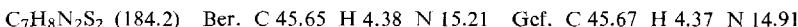


*2-Cyan-3-mercaptop-4-(methylthio)crotononsäure-amid (3), Z-Isomeres:* Das aus **1** und Cyanacetamid analog zu **2a** gewonnene Kaliumsalz **2b** wird in Wasser gelöst, mit konz. Salzsäure versetzt und der Niederschlag aus n-Butanol umkristallisiert. 1.6 g (80%) gelbe Kristalle vom Schmp. 100°C.

IR (KBr): 3360, 3200 (NH<sub>2</sub>); 2222 (CN); 1675 (C=O); 1650 cm<sup>-1</sup> (Amid II). — NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.20$  ppm (s, CH<sub>3</sub>S); 3.80 (s, CH<sub>2</sub>); ~6.25 (s, NH<sub>2</sub>, breit); 9.72 (s, SH).

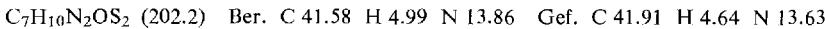


*2-Cyan-3,4-bis(methylthio)crotononitril (4a):* Aus 2.08 g (10 mmol) **2a** in 10 ml Acetonitril mit 2.1 g (15 mmol) Methyljodid bei Raumtemp. 1.1 g (60%) farblose Kristalle vom Schmp. 72°C (aus n-Butanol). — IR (KBr): 2230 (CN); 1498 cm<sup>-1</sup> (C=C).



*2-Cyan-3,4-bis(methylthio)crotononsäure-amid (4b), Z-Isomeres:* Aus 2.27 g (10 mmol) **2b** (vgl. unter **3**) in 15 ml Aceton mit 2.1 g (15 mmol) Methyljodid bei Raumtemp. 1.4 g (69%) farblose Kristalle vom Schmp. 125–128°C (aus Äthanol).

IR (KBr): 3425, 3190 (NH<sub>2</sub>); 2217 (CN); 1670 (C=O), 1610 (Amid II); 1530 cm<sup>-1</sup> (C=C). — NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta = 2.20$  ppm (s, CH<sub>3</sub>S); 2.52 (s, CH<sub>3</sub>S); 3.87 (s, CH<sub>2</sub>); 7.45 (s, NH<sub>2</sub>, breit).



### Dimethyl[3,3-dicyan-2-(methylthio)allyl]sulfonium-tetrafluoroborat (5a)

*Weg a:* 2.08 g (10 mmol) Kaliumsalz **2a** werden in 10 ml wasserfreiem Acetonitril unter Rühren bei 0°C mit 3.6 g (24 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat versetzt. Nach 30 min

bei Raumtemp. wird von ausgefallenem  $\text{KBF}_4$  abfiltriert, das Filtrat mit Äther versetzt und abgeschiedenes Sulfoniumsalz aus Methanol umkristallisiert. 1.7 g (60%) farblose Kristalle vom Schmp. 172°C.

IR (KBr): 2235 (CN); 1525 (C=C); 1050  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{BF}_4$ , breit). — NMR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 2.78 ppm (s,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 3.08 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ); 4.68 (s,  $\text{CH}_2$ ).

$[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}_2]\text{BF}_4$  (286.1) Ber. C 33.53 H 3.87 N 9.77 S 22.38  
Gef. C 33.68 H 3.42 N 9.77 S 22.57

*Weg b:* In 80 proz. Ausb. aus **4a** entsprechend *Weg a*.

*Weg c:* In 70 proz. Ausb. aus **13** entsprechend *Weg a*.

*Dimethyl/[3-carbamoyl-3-cyan-2-(methylthio)allyl/sulfonium-tetrafluoroborat (5b), E/Z-Gemisch*

*Weg a:* Aus 2.26 g (10 mmol) **2b** entsprechend **5a**, *Weg a*. Das Acetonitril wird nach dem Filtrieren i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus 25 proz. Äthanol umkristallisiert. 1.5 g (50%) farblose Kristalle vom Schmp. 152°C.

IR (KBr): 3472, 3380, 3330, 3268 ( $\text{NH}_2$ ); 2212 (CN); 1670 (C=O); 1605 (Amid II); 1522  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). — NMR (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 2.56 ppm (s,  $\text{CH}_3\text{S}$ , Z); 2.70 (s,  $\text{CH}_3\text{S}$ , E); 3.05 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , E); 3.17 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , Z); 4.76 (s,  $\text{CH}_2$ , Z); 4.87 (s,  $\text{CH}_2$ , E); 7.9 (s,  $\text{NH}_2$ , breit).

$[\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OS}_2]\text{BF}_4$  (304.3) Ber. C 31.51 H 4.29 N 9.23 Gef. C 31.48 H 4.54 N 9.26

*Weg b:* In 70 proz. Ausb. aus **4b** entsprechend *Weg a*.

*Dimethyl/[3,3-dicyan-2-(methylthio)allylidene]sulfuran (6a):* 1.4 g (5 mmol) Sulfoniumsalz **5a** werden mit 2.5 ml 10 proz. Natronlauge gut verrieben. Dann wird filtriert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. 0.50 g (50%) farblose Kristalle vom Schmp. 139°C (Zers.).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$  (198.2) Ber. C 48.48 H 5.09 N 14.14 Gef. C 48.08 H 4.90 N 14.03

*Dimethyl/[3-carbamoyl-3-cyan-2-(methylthio)allylidene]sulfuran (6b):* Zu einer Lösung von 0.39 g (10 mmol) Kalium in 40 ml Methanol gibt man 3.04 g (10 mmol) Sulfoniumsalz **5b**, filtriert und dampft i. Vak. ein; der Rückstand liefert aus n-Butanol 2.0 g (93%) bräunliche Kristalle vom Schmp. 118°C.

IR (KBr): 3480, 3340 ( $\text{NH}_2$ ); 2170, 2150 (CN); 1625, 1605 (C=O); 1585, 1570 (Amid II); 1505  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). — NMR (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 2.33, 2.43 ppm (s,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 2.80 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ); 4.62, 6.38 (s, CH).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}_2$  (216.2) Ber. C 44.44 H 5.60 N 12.96 Gef. C 44.36 H 5.89 N 12.88

*Kaliumsalz des N,N'-Dicyan-2-(methylthio)acetamidins (8):* Zu einer Lösung von 0.78 g (20 mmol) Kalium in 10 ml absol. Äthanol gibt man unter Rühren bei Raumtemp. 0.84 g (20 mmol) Cyanamid und 1.5 g (10 mmol) **1**. Nach 15 h wird von ausgefallenem Salz abfiltriert und eine zweite Fraktion durch Einengen des Filtrates gewonnen. Beide extrahiert man dreimal mit heißem Aceton, dampft i. Vak. ein und kristallisiert aus n-Butanol um. 1.8 g (90%) farblose Kristalle vom Schmp. 168°C.

IR (KBr): 2198, 2170 (CN); 1510  $\text{cm}^{-1}$  (N=C—N). — NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 2.25 ppm (s,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 3.52 (s,  $\text{CH}_2$ ).

$\text{K}[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4\text{S}]$  (200.3) Ber. C 31.23 H 2.62 N 29.13 Gef. C 31.63 H 2.89 N 28.91

*N,N'-Dicyan-2-(dimethylsulfonio)acetamidid (9):* 1.0 g (5 mmol) Kaliumsalz **8** werden in 25 ml wasserfreiem Methylchlorid 2 h mit 0.55 g (5 mmol) Methyl-fluorsulfonat gerührt. Der Niederschlag ergibt aus Acetonitril 0.12 g (14%) graue Kristalle vom Schmp. 175 bis 181°C.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{S}$  (168.2) Ber. C 42.85 H 4.80 N 33.32 Gef. C 42.80 H 5.08 N 33.14

*Kaliumsalz des 2-(Methylthiomethyl)-1,1,3,3-propantetraacarbonitrils (10):* Zu einer Lösung von 3.9 g (0.1 mol) Kalium in 50 ml wasserfreiem Methanol gibt man unter Rühren bei 0°C 6.6 g (0.1 mol) Malononitril und anschließend 7.5 g (50 mmol) **1**. Dann wird noch 2 h bei Raumtemp. weitergerührt und i. Vak. eingedampft; der Rückstand liefert aus n-Butanol 11.6 g (93 %) bräunliche Kristalle vom Schmp. 202°C.

IR (KBr): 2225, 2210 (CN); 1500  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). — NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 2.27 ppm (s,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 3.55 (s,  $\text{CH}_2$ ).

$\text{K}[\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_4\text{S}]$  (248.3) Ber. C 44.97 H 2.10 N 23.31 Gef. C 45.01 H 2.26 N 23.70

*1,1,3,3-Tetracyan-2-(dimethylsulfoniomethyl)propenid (11):* 2.5 g (10 mmol) Kaliumsalz **10** werden in 60 ml Wasser unter Rühren mit 7.5 g (50 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat versetzt. Den Niederschlag gibt man in 20 ml Dimethylsulfoxid, filtriert von ungelöstem Kaliumtetrafluoroborat ab, dampft i. Vak. ein und kristallisiert aus einer Mischung von 40 ml Dimethylsulfoxid und 20 ml Wasser um. 1.3 g (60 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 190°C (Zers.).

IR (KBr): 2200, 2190 (CN); 1530  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). — NMR ( $\text{DMSO-D}_6$ ):  $\delta$  = 3.12 ppm (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ); 4.40 (s,  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{S}$  (216.2) Ber. C 55.55 H 3.73 N 25.92 S 14.80

Gef. C 55.49 H 3.68 N 25.67 S 15.04

*1,1-Dicyan-3-(dimethylsulfonio)-1-propen-2-thiolat (13):* Zu einer Lösung von 1.5 g (10 mmol) **1** in 10 ml wasserfreiem Acetonitril gibt man unter Rühren bei 0°C 1.5 g (10 mmol) Trimethylxonium-tetrafluoroborat, lässt auf Raumtemp. erwärmen und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird zunächst mit 1.32 g (20 mmol) Malononitril in 5 ml Äthanol, anschließend mit 6 ml einer 10proz. Natriumcyanid-Lösung versetzt und der Niederschlag aus Acetonitril umkristallisiert. 0.75 g (41 %) farblose Kristalle vom Schmp. ab 130°C (Zers.). — IR (KBr): 2210 (CN); 1430  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$  (184.2) Ber. C 45.65 H 4.38 N 15.21 Gef. C 45.56 H 4.61 N 15.26

[135/73]