

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### Synthese Neuer Ketendithioacetale AUS N-CYANOMETHYL-2,2,N-TRIMETHYL-PROPIONAMID, N-CYANOMETHYL-N-METHYL-BENZAMID BZW. 4,4-DIMETHYL-3-OXO-PENTANNITRIL UND SCHWEFELKOHLENSTOFF

Wolfgang Dölling<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Organische Chemie, Halle (Saale), Germany

**To cite this Article** Dölling, Wolfgang(1994) 'Synthese Neuer Ketendithioacetale AUS N-CYANOMETHYL-2,2,N-TRIMETHYL-PROPIONAMID, N-CYANOMETHYL-N-METHYL-BENZAMID BZW. 4,4-DIMETHYL-3-OXO-PENTANNITRIL UND SCHWEFELKOHLENSTOFF', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 86: 1, 129 – 137

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509408018396

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408018396>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# SYNTHESE NEUER KETENDITHIOACETALE AUS N-CYANOMETHYL-2,2,N-TRIMETHYL-PROPIONAMID, N-CYANOMETHYL-N-METHYL-BENZAMID BZW. 4,4-DIMETHYL-3-OXO-PENTANNITRIL UND SCHWEFELKOHLENSTOFF

WOLFGANG DÖLLING

*Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Organische Chemie,  
Weinbergweg 16, D-06099 Halle (Saale), Germany*

*(Received November 15, 1993; in final form December 14, 1993)*

N-Cyanomethyl-2,2,N-trimethyl-propionamid (**1**) und N-cyanomethyl-N-methyl-benzamid (**4**) react with carbon disulfide in dry DMF in the presence of sodium hydride and alkylating agents as  $\alpha$ -amino-C-nucleophiles to afford substituted aminoketene dithioacetals. 4,4-Dimethyl-3-oxo-pentanenitrile (**7**) gives under similar conditions the 3,3-bis(alkylthio)-2-pivaloyl-acrylonitriles which react with N-nucleophiles by substitution of one or two methylthio groups.

**Key words:** Aminoketenedithioacetals;  $\alpha$ -Aza-C-Nucleophiles; carbon disulfide; 3,3-Bis(alkylthio)-2-pivaloyl-acrylonitriles.

## EINLEITUNG

Page u. Mitarb. haben über die Synthese von primären und sekundären Aminoketendithioacetalen durch Reaktion von 2-Lithium-1,3-dithian oder 2-Lithium-2-trimethylsilyl-1,3-dithian mit nicht enolisierbaren Nitrilen<sup>1,2</sup> berichtet. Sie beschreiben diese Verbindungen, die gleichzeitig sowohl Ketendithioacetale als auch Enamine darstellen, als interessante Intermediate für die organische Synthese.<sup>3,4</sup> Tertiäre Aminoketendithioacetale können durch Peterson Reaktion von 2-Lithium-2-trimethylsilyl-1,3-dithian mit tertiären Aminen hergestellt werden.<sup>5</sup>

Über Synthesen mit  $\alpha$ -Cyanoenamiden<sup>6</sup> und  $\alpha$ -Cyanoenaminen<sup>7,8</sup> als Acylcyanid-Äquivalent bzw. Carboxylvinylanionen-Äquivalent, die leicht in Carbonsäuren überführt werden können, wird jedoch berichtet.

In der vorliegenden Arbeit soll nun über mögliche Vorstufen von sekundären Aminoketendithioacetalen berichtet werden, die durch Dithiocarboxylierung von N-Cyanomethyl-2,2,N-trimethyl-propionamid **1** und N-Cyanomethyl-N-methyl-benzamid **4** zugänglich sind. Aufbauend auf unsere Untersuchungen zur Umsetzung vom  $\alpha$ -Azacarbanionen mit schwefelhaltigen Heterokumulenen,<sup>9–13</sup> wird es möglich, zu tertiären Aminoketendithioacetalen zu kommen, die deacetyliert werden könnten. Um die Eigenschaften der Verbindungen vergleichen zu können, wird die Synthese und das Reaktionsverhalten von 3,3-Bis(methylthio)-2-pivaloyl-acrylnitril **9a** und analoger Verbindungen aus 4,4-Dimethyl-3-oxo-pentannitril **7** und Schwefelkohlenstoff ebenfalls beschrieben. Über derartige Verbindungen ist—abgesehen von der Verwendung von **9a** zur Synthese von 3-tert.-Butyl-4-cyano-5-palmytoylhydrazinopyrazol<sup>18</sup>—bislang kaum etwas bekannt.

Acylaminonitrile, wie **1** bzw. **4**, dienen auch als Ausgangsprodukte für meso-ionische Oxazolin-Derivate.<sup>14,15</sup>

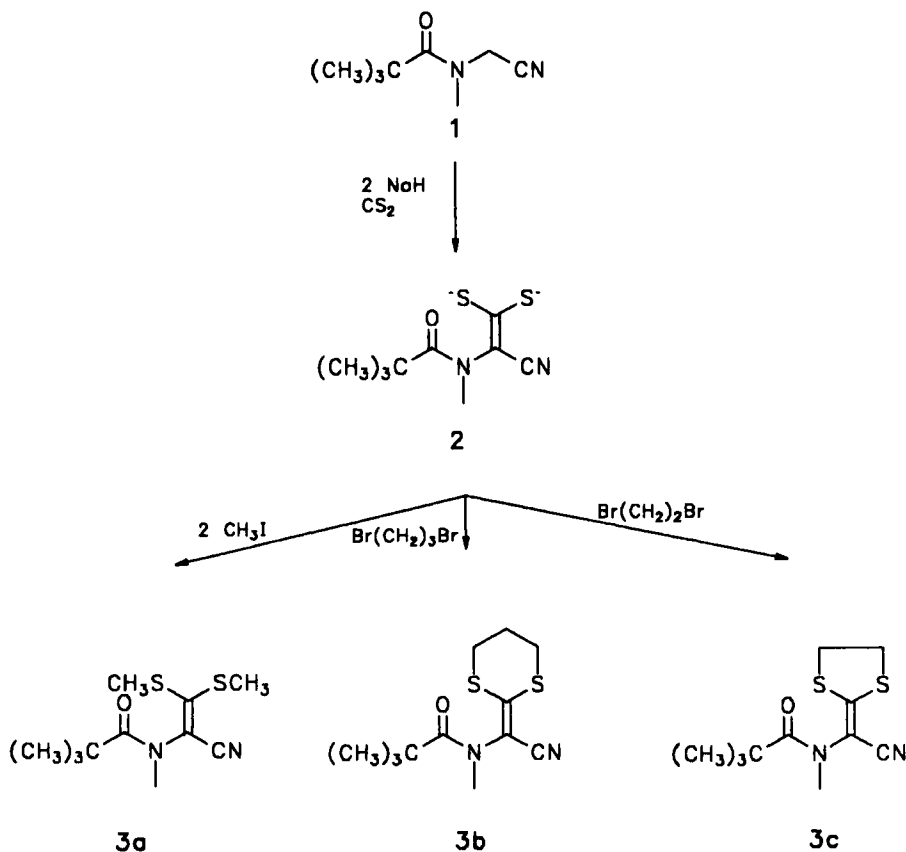
## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Synthese der acylierten Aminoacetonitrile erfolgt ausgehend von Methylaminoacetonitrilhydrochlorid und Trimethylacetylchlorid bzw. Benzoylchlorid in Benzol/2N Natronlauge nach bekannten Verfahren<sup>6,14,15,16,19</sup> (Schema I and II).

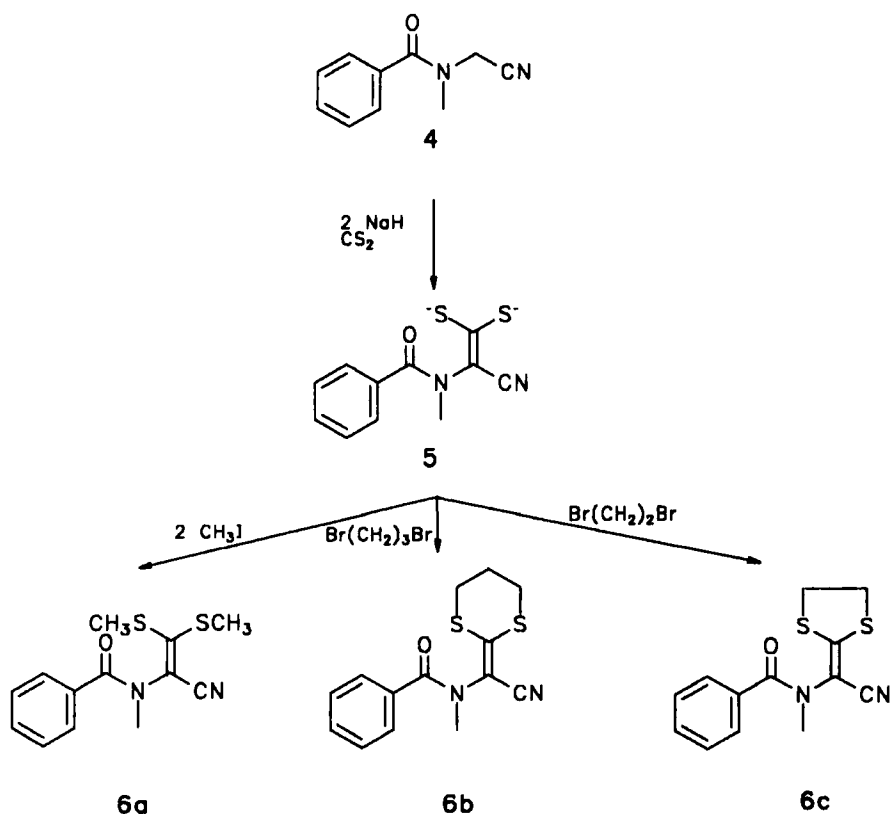
Die Amide **1** und **4** reagieren in Gegenwart von 2 Mol Natriumhydrid in abs. DMF als  $\alpha$ -Aza-C-Nucleophile mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung der Endithiolate **2** bzw. **5**, deren Alkylierung mit einer Reihe von Alkylhalogeniden gelingt.

Die Verbindungen **3a-c** und **6a-c** werden durch Elementaranalysen und spektroskopische Untersuchungen in ihrer Struktur bestätigt.

Während die Aminoketendithioacetale **3** und **6** nach unseren bisherigen Versuchen nicht mit N-Nucleophilen reagieren, liefert das 3,3-Bis(methylthio)-2-pivaloyl-acrylnitril **9a** mit einer Reihe von N-Nucleophilen problemlos und in guten Ausbeuten die Substitutionsprodukte **10-14** der Ketendithioacetale durch Aus-



SCHEMA I

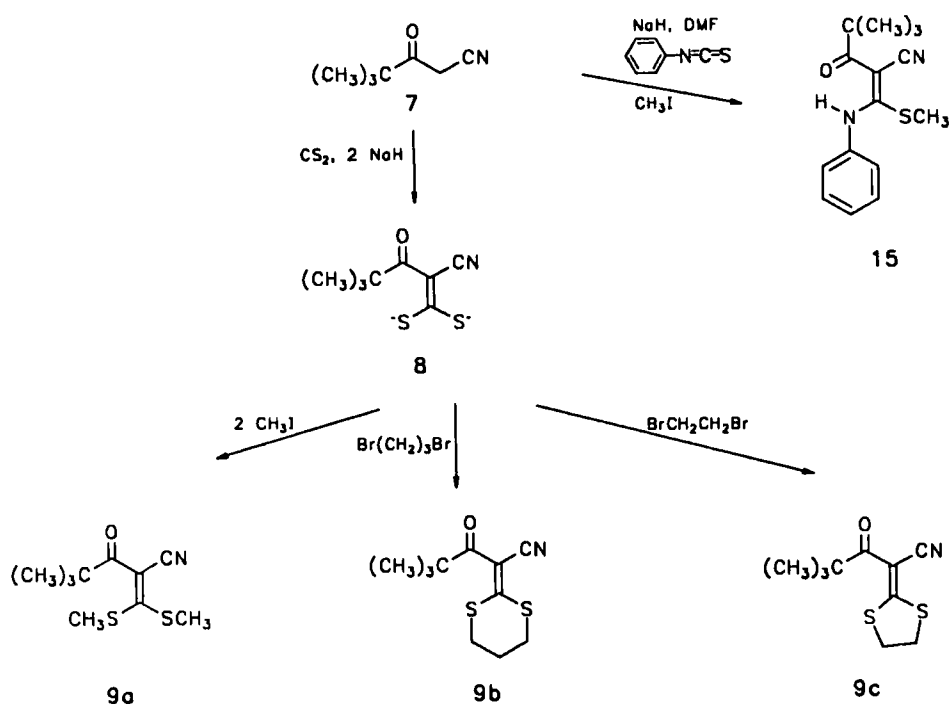


SCHEMA II

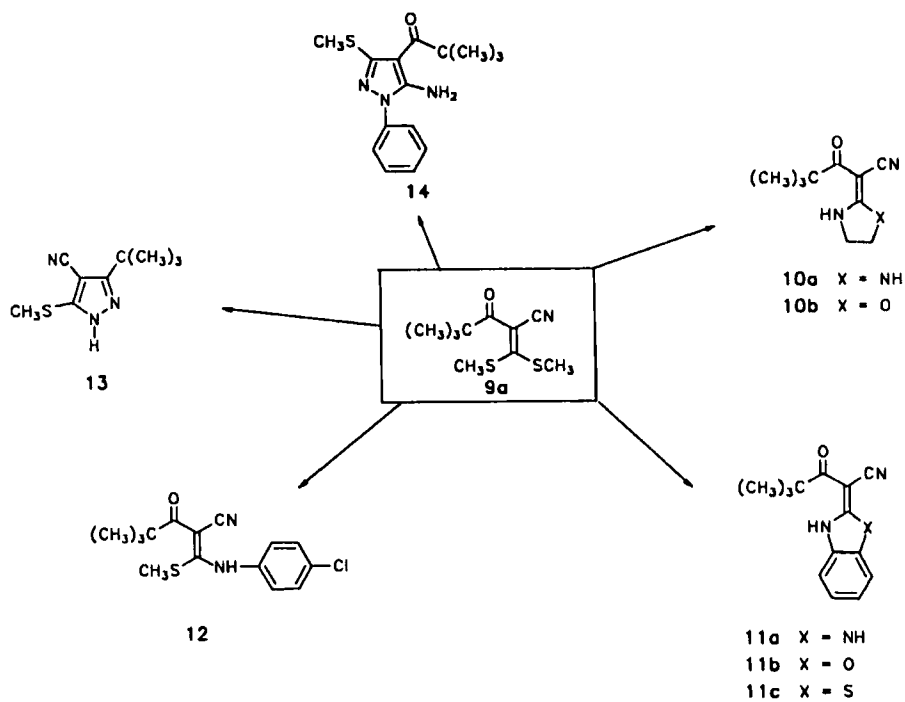
tausch einer oder beider Methylthiogruppen. Die Verbindungen **9** sind aus 4,4-Dimethyl-3-oxo-pentannitril **7** und Schwefelkohlenstoff in guten Ausbeuten zu erhalten. Ferner gelingt durch Umsetzung des 4,4-Dimethyl-3-oxo-pentannitrils **7** mit Phenylisothiocyanat in Gegenwart von einem Äquivalent Natriumhydrid in abs. DMF und Methyljodid die Synthese des Keten-S,N-acetals **15** (Schema III). Die Methylierung des Enolats von **7** mittels Dimethylsulfat, Methyljodid oder Diazomethan liefert ausschließlich das O-methylierte Produkt,<sup>20</sup> während die Reaktion mit 2-Chlor-4-(methylsulfonyl)-benzoylchlorid unter C-Acylierung zu [(Cyano-dioxoalkyl)-phenylsulfonyl]alkanen<sup>21</sup> führt. Das 4,4-Dimethyl-3-oxo-pentannitril kann zur Synthese von 5-Amino-3-*tert.*-butyl-isothiazol oder von 3-Amino-5-*tert.*-butyl-isothiazol Verwendung finden.<sup>22</sup> Weiterhin wird eine effiziente Darstellung des 3-Amino-5-*tert.*-butyl-isoxazols ausgehend von **7** und Hydroxylamin über das 4,4-Dimethyl-3-oxo-pentanamidoxim beschrieben.<sup>23</sup>

Erhitzt man das Produkt **9a** in Ethanol mit *p*-Chloranilin so bildet sich unter Substitution einer Methylthiogruppe 3-(*p*-Chloranilino)-3-methylthio-2-pivaloyl-acrylnitril **12**. Neben dem Signal für die SCH<sub>3</sub> bei  $\delta = 2.21$  ppm findet man in <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieser Verbindung bei 13.70 ppm das NH-Signal.

Durch Reaktion von **9a** mit Ethylendiaminhydrat oder Ethanolamin bilden sich die 2-(Cyano-pivaloyl-methylen)-azolidine **10a–b**, während die 2-(Cyano-pivaloyl-



SCHEMA III



SCHEMA IV

methylen)-benzazoline **11a–c** beim Einsatz der aromatischen bifunktionellen nucleophilen Reagenzien gebildet werden. Das Vorliegen tautomerer Formen ist aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nicht abzuleiten. Erwartungsgemäß<sup>17</sup> reagiert Hydrazinhydrat mit **9a** unter Cyclisierung über die Carbonylgruppe zum (3)5-*tert*.-Butyl-(5)3-methylthio-pyrazol-4-carbonitril **13** (vgl.<sup>18</sup>). Phenylhydrazin hingegen cyclisiert nach Substitution einer Methylthiogruppe in **9a** über die Nitrilgruppe zum 5-Amino-3-methylthio-1-phenyl-4-pivaloyl-pyrazol **14** (Schema IV).

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert. Zur Spektrenaufnahme dienten folgende Geräte: für IR-Spektren Zeiss-Spektrometer Specord; für  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren Bruker WP 200 bzw. AC 80.

*N*-Cyanomethyl-2,2,*N*-trimethyl-propionamid **1**. Methylaminoacetonitril-hydrochlorid (16 g, 0.15 mol) wird in 60 ml Wasser gelöst. Dazu gibt man die Lösung von Pivaloylchlorid (18.11 g, 0.15 mol) in 60 ml Benzol. Unter kräftigem Rühren und Kühlung im Eisbad tropft man die Lösung von Natriumhydroxid (20 g, 0.5 mol) in 50 ml Wasser zu. Man rührt 1 h nach, trennt die Schichten, wäscht die Benzolphase 3 Mal mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel i. V. ab. Das Produkt wird dann i. V. rektifiziert.

Ausb.: 19.66 g (85%)

Kp.: 142°C (bei 15 mbar)

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  Ber. C 62.31 H 9.15 N 18.16

(154.21) Gef. C 62.02 H 9.11 N 17.96

IR (kap.):  $\nu = 2240 (\text{C}\equiv\text{N}), 1630 (\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.25 (\text{s}, 9\text{H}, 3 \times \text{CH}_3), 3.21 (\text{s}, 3\text{H}, \text{N}-\text{CH}_3), 4.24 (\text{s}, 2\text{H}, \text{CH}_2) \text{ ppm}$ .

*N*-Cyanomethyl-*N*-methyl-benzamid **4**. Das Produkt wird analog voranstehender Vorschrift gewonnen, indem man Benzoylchlorid (21.11 g, 0.15 mol) einsetzt und es mit Petrolether (75 ml) aus der getrockneten Benzolphase fällt.

Ausb.: 15.99 g (92%)

Schmp.: 75°C. (75–76°C,<sup>16</sup> 74–75 [Wasser]<sup>19</sup>)

3,3-Bis(methylthio)-2-(*N*-methyl-*N*-pivaloyl-amino)-acrylnitril **3a**. Zu einer auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlten und unter Argon-Atmosphäre gerührten Lösung von *N*-Cyanomethyl-2,2,*N*-trimethyl-propionamid **1** (1.54 g, 10 mmol) und Schwefelkohlenstoff (0.6 ml, 10 mmol) in abs. DMF (30 ml) fügt man portionsweise Natriumhydrid (0.7 g, 80% in Paraffinöl). Nach 2 h Rühren wird Methyljodid (3 g, 21 mmol) zuge tropft. Man rührt weitere 2 h, gießt auf Eis (400 g), extrahiert mit Ether, trocknet, engt ein und kocht dann mit Petrolether aus.

Ausb.: 0.81 g (31%)

Schmp.: 76–77°C (Petrolether)

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}_2$  Ber. C 51.13 H 7.02 N 10.84 S 24.81

(258.41) Gef. C 51.22 H 7.01 N 10.66 S 24.94

IR (Nujol):  $\nu = 2200 (\text{C}\equiv\text{N}), 1640 (\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.27 (\text{s}, 9\text{H}, 3 \times \text{CH}_3), 2.46 (\text{s}, 3\text{H}, \text{SCH}_3), 2.49 (\text{s}, 3\text{H}, \text{SCH}_3), 3.08 (\text{s}, 3\text{H}, \text{N}-\text{CH}_3) \text{ ppm}$ .

*N*-[2'-(1,3-Dithian-2-yliden)-cyanomethyl]-2,2,*N*-trimethyl-propionamid **3b**. Zu einer auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlten und unter Argon-Atmosphäre gerührten Lösung von *N*-Cyanomethyl-2,2,*N*-trimethyl-propionamid **1** (1.54 g, 10 mmol) und Schwefelkohlenstoff (0.6 ml, 10 mmol) in abs. DMF (30 ml) fügt man portionsweise Natriumhydrid (0.7 g, 80% in Paraffinöl). Nach 2 h Rühren wird 1,3-Dibrompropan (2.02 g, 10 mmol) zuge tropft. Man rührt weitere 2 h, gießt auf Eis (400 g), extrahiert mit Ether, trocknet und engt ein. Das zurückbleibende gelbbraune Öl wird mit *n*-Hexan ausgekocht. Die auf diese Weise erhaltenen gelben Kristalle werden aus Ethanol nochmals umkristallisiert.

Ausb.: 2.38 g (88%)

Kp.: 154°C (1 mbar), Schmp.: 83–87°C (*n*-Hexan).

$C_{12}H_{18}N_2OS_2$  Ber. C 53.30 H 6.71 N 10.36 S 23.71  
(270.41) Gef. C 53.23 H 6.80 N 10.38 S 23.74

IR (Nujol):  $\nu$  = 2190 (C $\equiv$ N), 1645 (C=O)  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.26 (s, 9H, C(CH $_3$ ) $_3$ ), 2.14–2.28 (quint., 2H, CH $_2$ ), 2.94–3.07 (m, 4H, 2  $\times$  SCH $_2$ ), 3.03 (s, 3H, N—CH $_3$ ) ppm.

*N*-[2'-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-cyanomethyl]-2,2,*N*-trimethyl-propionamid **3c**. Zu einer auf  $-10^\circ C$  gekühlten und unter Argon-Atmosphäre gerührten Lösung von *N*-Cyanomethyl-2,2,*N*-trimethyl-propionamid **1** (1,54 g, 10 mmol) und Schwefelkohlenstoff (0,6 ml, 10 mmol) in abs. DMF (30 ml) fügt man portionsweise Natriumhydrid (0,7 g, 80% in Paraffinöl). Nach 2 h Rühren wird 1,2-Dibromethan (1,88 g, 10 mmol) zugetropft. Man rührt weitere 2 h, gießt auf Eis (400 g), extrahiert mit Ether, trocknet und engt ein. Das zurückbleibende gelbbraune Öl wird aus wenig Methanol umkristallisiert.

Ausb.: 0.54 g (20,4%)

Schmp.:  $85-86^\circ C$  (Methanol).

$C_{11}H_{16}N_2OS_2$  Ber. C 51.53 H 6.29 N 10.92 S 25.01  
(256.39) Gef. C 51.34 H 6.09 N 10.87 S 24.73

IR (Nujol):  $\nu$  = 2190 (C $\equiv$ N), 1645 (C=O)  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.26 (s, 9H, C(CH $_3$ ) $_3$ ), 3.05 (s, 3H, N—CH $_3$ ), 3.49–3.64 (m, 4H, 2  $\times$  SCH $_2$ ) ppm.

2-(*N*-Benzoyl-*N*-methyl-amino)-3,3-bis(methylthio)-acrylnitril **6a**. Zu einer auf  $10^\circ C$  gekühlten und unter Argon-Atmosphäre gerührten Lösung von *N*-Cyanomethyl-*N*-methyl-benzamid **4** (1,74 g, 10 mmol) und Schwefelkohlenstoff (0,6 ml, 10 mmol) in abs. DMSO (30 ml) fügt man portionsweise Natriumhydrid (0,7 g, 80% in Paraffinöl). Nach 2 h Rühren wird Methyljodid (3 g, 21 mmol) zugetropft. Man rührt weitere 2 h, gießt auf Eis (400 g), extrahiert mit Ether, trocknet, engt ein und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol/Wasser um.

Ausb.: 1.59 g (57%)

Schmp.:  $66-67^\circ$  (Ethanol/Wasser)

$C_{13}H_{14}N_2OS_2$  Ber. C 56.09 H 5.07 N 10.06 S 23.03  
(278.40) Gef. C 57.72 H 5.59 N 9.34 S 22.90

IR (Nujol):  $\nu$  = 2200 (C $\equiv$ N), 1660 (C=O)  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.12 (s, 3H, SCH $_3$ ), 2.18 (s, 3H, SCH $_3$ ), 3.19 (s, 3H, N—CH $_3$ ), 7.30–7.59 (m, 5H, Aromat) ppm.

*N*-[2'-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-cyanomethyl]-*N*-methyl-benzamid **6b**. Zu einer auf  $10^\circ C$  gekühlten und unter Argon-Atmosphäre gerührten Lösung von *N*-Cyanomethyl-*N*-methyl-benzamid **4** (1,74 g, 10 mmol) und Schwefelkohlenstoff (0,6 ml, 10 mmol) in abs. DMSO (30 ml) fügt man portionsweise Natriumhydrid (0,7 g, 80% in Paraffinöl). Nach 2 h Rühren wird 1,3-Dibrompropan (2,02 g, 10 mmol) zugetropft. Man rührt weitere 2 h, gießt auf Eis (400 g), saugt den gebildeten Niederschlag ab und kristallisiert aus *n*-Butanol um.

Ausb.: 1.91 g (66%)

Schmp.:  $93-95^\circ C$  (*n*-Butanol)

$C_{14}H_{14}N_2OS_2$  Ber. C 57.90 H 4.86 N 9.64 S 22.08  
(290.40) Gef. C 57.93 H 4.87 N 9.59 S 22.12

IR (Nujol):  $\nu$  = 2180 (C $\equiv$ N), 1660 (C=O)  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.02–2.11 (m, 3H, CH $_2$ ), 2.64–2.69 (m, 2H, SCH $_2$ ), 2.70–2.88 (m, 2H, SCH $_2$ ), 3.16 (s, 3H, N—CH $_3$ ), 7.28–7.55 (m, 5H, Aromat) ppm.

*N*-[2'-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-cyanomethyl]-*N*-methyl-benzamid **6c**. Zu einer auf  $10^\circ C$  gekühlten und unter Argon-Atmosphäre gerührten Lösung von *N*-Cyanomethyl-*N*-methyl-benzamid **4** (1,74 g, 10 mmol) und Schwefelkohlenstoff (0,6 ml, 10 mmol) in abs. DMSO (30 ml) fügt man portionsweise Natriumhydrid (0,7 g, 80% in Paraffinöl). Nach 2 h Rühren wird 1,2-Dibromethan (1,88 g, 10 mmol) zugetropft. Man rührt weitere 2 h, gießt auf Eis/Salzsäure (400 g), saugt den gebildeten Niederschlag ab und kristallisiert aus *n*-Butanol um.

Ausb.: 1.46 g (53%)

Schmp.:  $106-108^\circ C$  (Essigester)

$C_{13}H_{12}N_2OS_2$  Ber. C 56.49 H 4.37 N 10.13 S 23.20  
(276.37) Gef. C 56.65 H 4.30 N 10.14 S 23.82

IR (Nujol):  $\nu$  = 2180 (C $\equiv$ N), 1645 (C=O)  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.19 (s, 3H, N—CH $_3$ ), 3.43 (br. s, 4H, 2SCH $_2$ ), 7.34–7.55 (m, 5H, Aromat) ppm.

**3,3-Bis(methylthio)-2-pivaloyl-acrylnitril 9a.** Zu einer auf 10°C gekühlten und unter Argon-Atmosphäre gerührten Lösung von 4,4-Dimethyl-3-oxo-pentannitril **7** (6,26 g, 50 mmol) und Schwefelkohlenstoff (3 ml, 50 mmol) in abs. DMSO (100 ml) fügt man portionsweise Natriumhydrid (3 g, 80% in Paraffinöl). Nach 2 h Rühren wird Methyljodid (14,19 g, 0,1 mol) zuge tropft. Man rührt weitere 2 h, läßt über Nacht stehen, gießt auf Eis/HCl (800 g), extrahiert mit Essigester, wäscht mit Wasser, trocknet, engt ein und destilliert den Rückstand im Vacuum.

Ausb.: 8.17 g (71%)

Kp<sub>5 mm</sub>: 148–149°C, (Schmp.: 28–32°C)

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NOS<sub>2</sub> Ber. C 52.36 H 6.59 N 6.10 S 27.95

(229.36) Gef. C 54.52 H 6.88 N 6.54 S 27.38

IR (kap.):  $\nu$  = 2200 (C≡N), 1695 (C=O), 1640 (C=C) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.33 (s, 9H, 3 × CH<sub>3</sub>), 2.50 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.66 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>) ppm.

**4,4-Dimethyl-2-(1,3-dithian-2-yliden)-3-oxo-pentannitril 9b.** Zu einer auf 10°C gekühlten und unter Argon-Atmosphäre gerührten Lösung von 4,4-Dimethyl-3-oxo-pentannitril **7** (6,26 g, 50 mmol) und Schwefelkohlenstoff (3 ml, 50 mmol) in abs. DMSO (100 ml) fügt man portionsweise Natriumhydrid (3 g, 80% in Paraffinöl). Nach 2 h Rühren wird 1,3-Dibrompropan (10,1 g, 0,05 mol) zuge tropft. Man rührt weitere 2 h, läßt über Nacht stehen, gießt auf Eis/HCl (800 g), saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus Ethanol um.

Ausb.: 5.11 g (42.4%)

Schmp.: 111.5–112.5°C (Ethanol)

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NOS<sub>2</sub> Ber. C 54.74 H 6.26 N 5.80 S 26.56

(241.36) Gef. C 54.94 H 6.42 N 5.89 S 26.64

IR (Nujol):  $\nu$  = 2200 (C≡N), 1640 (C=O) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.33 (s, 9H, 3 × CH<sub>3</sub>), 2.30 (quint., 2H, CH<sub>2</sub>), 2.92 (t, 2H, SCH<sub>2</sub>), 3.08 (t, 2H, SCH<sub>2</sub>) ppm.

**4,4-Dimethyl-2-(1,3-dithiolan-2-yliden)-3-oxo-pentannitril 9c.** Zu einer auf 10°C gekühlten und unter Argon-Atmosphäre gerührten Lösung von 4,4-Dimethyl-3-oxo-pentannitril **7** (6,26 g, 50 mmol) und Schwefelkohlenstoff (3 ml, 50 mmol) in abs. DMSO (100 ml) fügt man portionsweise Natriumhydrid (3 g, 80% in Paraffinöl). Nach 2 h Rühren wird 1,2-Dibromethan (9,35 g, 0,05 mol) zuge tropft. Man rührt weitere 2 h, läßt über Nacht stehen, gießt auf Eis/HCl (800 g), saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus Ethanol um.

Ausb.: 7.44 g (66%)

Schmp.: 115.5–116.5°C (Ethanol)

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NOS<sub>2</sub> Ber. C 52.83 H 5.76 N 6.16 S 28.20

(227.34) Gef. C 52.89 H 5.75 N 6.13 S 28.41

IR (Nujol):  $\nu$  = 2195 (C≡N), 1625 (C=O) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.34 (s, 9H, 3 × CH<sub>3</sub>), 3.47–3.52 (br. s, 4H, 2SCH<sub>2</sub>) ppm.

**2-(Cyano-pivaloyl-methylen)-imidazolidin 10a.** Man erhitzt 3,3-Bis(methylthio)-2-pivaloyl-acrylnitril **9a** (1.15 g, 5 mmol) und Ethylendiamin-Hydrat (0.39 g, 5 mmol) in dest. Ethanol (30 ml) 6 h rückfließend. Nach dem Abkühlen fällt ein Teil der Verbindung an. Nach dem Abdestillieren eines Teils des Lösungsmittels i. V. fällt weiteres Produkt aus. Es wird abgesaugt und umkristallisiert.

Ausb.: 0.87 g (90%)

Schmp.: 217–217.5°C (Ethanol)

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O Ber. C 62.15 H 7.82 N 21.74

(193.25) Gef. C 62.49 H 7.87 N 22.06

IR (Nujol):  $\nu$  = 3330 (NH), 2200 (C≡N), 1615 (C=O) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.27 (s, 9H, 3 × CH<sub>3</sub>), 3.70 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.80 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>), 5.53 (br. s, H, NH), 9.40 (br. s, H, NH) ppm.

**2-(Cyano-pivaloyl-methylen)-oxazolidin 10b.** Nach voranstehender Vorschrift, indem man Ethanolamin (0.3 g, 5 mmol) einsetzt.

Ausb.: 0.3 g (31%)

Schmp.: 140–141.5°C (Ethanol)

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 61.83 H 7.26 N 14.42

(194.23) Gef. C 60.68 H 7.15 N 15.35

IR (Nujol):  $\nu$  = 3330 (NH), 2195 (C≡N), 1630 (C=O) cm<sup>-1</sup>.



<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.30 (s, 9H, 3  $\times$  CH<sub>3</sub>), 3.89 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.65 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 10.07 (s, H, NH) ppm.

**2-(Cyano-pivaloyl-methylen)-benzimidazolin 11a.** 3,3-Bis(methylthio)-2-pivaloyl-acrylnitril **9a** (1.15 g, 5 mmol) und o-Phenylendiamin (0.54 g, 5 mmol) werden in dest. Ethanol (30 ml) 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren eines Teils des Lösungsmittels i.V. fällt das Produkt aus. Es wird abgesaugt und umkristallisiert.

Ausb.: 0.95 g (79%)

Schmp.: 232–233°C (Ethanol)

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O Ber. C 69.68 H 6.26 N 17.41

(241.28) Gef. C 69.68 H 6.25 N 17.67

IR (Nujol):  $\nu$  = 3290, 3170, 3140 (OH, NH), 2190 (C $\equiv$ N), 1610 (C=O) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.41 (s, 9H, 3  $\times$  CH<sub>3</sub>), 7.26–7.41 (m, 4H, Aromat), 10.90 (s, H, NH), 12.85 (s, H, NH) ppm.

**2-(Cyano-pivaloyl-methylen)-benzoxazolin 11b.** Entsprechend voranstehender Verfahrensweise unter Verwendung von o-Aminophenol (0.55 g, 5 mmol).

Ausb.: 1.06 g (88%)

Schmp.: 137–141°C (i-Propanol)

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 69.40 H 5.82 N 11.56

(242.28) Gef. C 69.60 H 5.68 N 11.36

IR (Nujol):  $\nu$  = 3160 (NH), 2200 (C $\equiv$ N), 1640 (C=O) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.40 (s, 9H, 3  $\times$  CH<sub>3</sub>), 6.72, 6.76 (2s, H, CH), 7.27–7.54 (m, 4H, Aromat), 13.12 (br. s, H, NH) ppm.

**2-(Cyano-pivaloyl-methylen)-benzothiazolin 11c.** Nach obiger Vorschrift mit o-Amino-thiophenol (0.63 g, 5 mmol).

Ausb.: 1.0 g (77%)

Schmp.: 225–227°C (Ethanol)

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS Ber. C 65.08 H 5.46 N 10.85 S 12.41

(258.33) Gef. C 64.96 H 5.38 N 10.72 S 12.33

IR (Nujol):  $\nu$  = 3160, 3100, 3060 (OH, NH), 2200, 2190 (C $\equiv$ N), 1600 (C=O) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.39 (s, 9H, 3  $\times$  CH<sub>3</sub>), 6.72 (2s, H, CH), 7.27–7.69 (m, 4H, Aromat), 14.22 (s, H, NH) ppm.

**3-(p-Chlor-anilino)-3-methylthio-2-pivaloyl-acrylnitril 12.** 3,3-Bis(methylthio)-2-pivaloyl-acrylnitril **9a** (1.15 g, 5 mmol) und 4-Chlor-anilin (0.64 g, 5 mmol) werden in dest. Ethanol (30 ml) 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren eines Teils des Lösungsmittels i.V. fällt das Produkt aus. Es wird abgesaugt und umkristallisiert.

Ausb.: 1.0 g (65%)

Schmp.: 121.5–123°C (Ethanol)

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>OS Ber. C 58.33 H 5.55 N 9.07 S 10.38 Cl 11.48

(308.82) Gef. C 58.19 H 5.54 N 9.09 S 10.53 Cl 11.36

IR (Nujol):  $\nu$  = 2200 (C $\equiv$ N), 1600 (C=O) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.37 (s, 9H, 3  $\times$  CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 7.21–7.26 (d, 2H, Aromat), 7.34–7.38 (d, 2H, Aromat), 13.70 (s, H, NH) ppm.

**(3)5-tert.-Butyl-(5)3-methylthio-pyrazol-4-carbonitril 13.** 3,3-Bis(methylthio)-2-pivaloyl-acrylnitril **9a** (1.15 g, 5 mmol) und Hydrazinhydrat (80%, 0.31 g) werden in dest. Ethanol (20 ml) 6 h unter Rückfluß erhitzt. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i.V. verbleibende Produkt wird umkristallisiert.

Ausb.: 0.71 g (73%)

Schmp.: 158–159°C (Acetonitril)

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>S Ber. C 55.35 H 6.71 N 21.52 S 16.42

(195.29) Gef. C 55.60 H 6.70 N 20.61 S 16.54

IR (Nujol):  $\nu$  = 3210 (NH), 2210 (C $\equiv$ N), keine C=O-Bande cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.43 (s, 9H, 3  $\times$  CH<sub>3</sub>), 2.55 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 10.47 (br. s, H, NH) ppm.

**5-Amino-3-methylthio-1-phenyl-4-pivaloyl-pyrazol 14.** 3,3-Bis(methylthio)-2-pivaloyl-acrylnitril **9a** (1.15 g, 5 mmol) und Phenylhydrazin (0.54 g, 5 mmol) werden in dest. Ethanol, (20 ml) 6 h unter Rückfluß

erhitzt. Der nach dem Anreiben gebildete Niederschlag wird abgesaugt und aus wenig Ethanol umkristallisiert.

Ausb.: 1.0 g (69%)

Schmp.: 72–75°C (Ethanol)

$C_{15}H_{19}N_3OS$  Ber. C 62.25 H 6.61 N 14.52 S 11.08

(289.38) Gef. C 62.29 H 6.27 N 14.24 S 11.58

IR (Nujol):  $\nu = 3300, 3400$  (NH),  $1620$  (C=O)  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.41$  (s, 9H,  $3 \times CH_3$ ), 2.59 (s, 3H,  $SCH_3$ ), 6.18 (br. s, 2H,  $NH_2$ ), 7.29–7.51 (m, 5H, Aromat) ppm.

**3-Anilino-3-methylthio-2-pivaloyl-acrylnitril 15.** 4,4-Dimethyl-3-oxo-pentannitril **7** (6.26 g, 50 mmol) werden in abs. DMF (100 ml) gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf 0°C gibt man unter Argon-Atmosphäre und Rühren Natriumhydrid (80% in Paraffinöl), 1.4 g, ca. 50 mmol) portionsweise zu und rührt 2 h weiter. Dabei verbleibt das Reaktionsgefäß im Kühlbad. Dann tropft man Phenylisothiocyanat (5.98 ml, 50 mmol) zu, rührt erneut 2 h und versetzt danach mit Methyljodid (3.3 ml, geringer Überschuß). Die Reaktionsmischung bleibt über Nacht stehen. Man gießt zur Isolierung in Eis (ca. 800 g), saugt den Niederschlag ab und kristallisiert um.

Ausb.: 11.25 g (82%)

Schmp.: 91–92° farblose Kristalle (Ethanol)

$C_{15}H_{18}N_2OS$  Ber. C 65.66 H 6.61 N 10.21 S 11.68

(274.37) Gef. C 65.77 H 6.85 N 10.01 S 11.65

IR (Nujol):  $\nu = 2180$  (C≡N),  $1600$  (C=O)  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.38$  (s, 9H,  $3 \times CH_3$ ), 2.17 (s, 3H,  $SCH_3$ ), 7.27–7.43 (m, 5H, Aromat), 13.74 (s, H, NH) ppm.

## DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

## LITERATUR

1. P. C. B. Page, M. B. van Niel und P. H. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 742 (1985).
2. P. C. B. Page, M. B. van Niel und D. Westwood, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 269 (1988).
3. P. C. B. Page, M. B. van Niel und D. Westwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 775 (1987).
4. P. C. B. Page, S. A. Harkin, A. P. Marchington und M. B. van Niel, *Tetrahedron*, **45**, 3819–3838 (1989).
5. P. F. Jones, M. F. Lappert und A. C. Szary, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 2272 (1973).
6. K. Takahashi, T. Masuda, K. Ogura und H. Iida, *Synthesis*, 1043–1045 (1983).
7. S. De Lombaert, B. Lesur und L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4251 (1982).
8. K. Takahashi, K. Shibasaki, K. Ogura und H. Iida, *J. Org. Chem.*, **48**, 3566 (1983).
9. P. Kindt, W. Dölling und M. Augustin, *Monatsh. Chem.*, **120**, 871–878 (1989).
10. W. Dölling, C. Herrmann und M. Augustin, *Liebigs Ann. Chem.*, 927 (1990).
11. M. Augustin und W. Dölling, *Z. Chem.*, **30**, 395–403 (1990).
12. W. Dölling, K. Frost, F. Heinemann und H. Hartung, *Z. Naturforsch.*, **48b**, 493–504 (1993).
13. W. Dölling, K. Kischkes, F. Heinemann und H. Hartung, *Monatsh. Chem.*, **124**, 707–719 (1993).
14. P. Roesler, G. Kille und J.-P. Fleury, *Bull. Soc. Chim. France*, 545 (1967).
15. M. Götz und K. Zeile, *Tetrahedron*, **26**, 3192 (1970).
16. M. Asscher, *Rec. trav. Chim. Pays-Bas*, **68**, 967 (1949).
17. W.-D. Rudolf, *Wiss. Z. Univ. Halle*, **32**, 57–79 (1983).
18. N. Mizukura, H. Iizuka und S. Nakagawa (Konica Co., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, **JP 63, 150, 265** [88, 150, 265] (1988); *Chem. Abstr.*, **110**, 23883 (1989).
19. T. Pyl, H. D. Dinse und O. Sietz, *Liebigs Ann. Chem.*, **676**, 141–150 (1964).
20. I. Fujiro, *Nippon Kagaku Zasshi*, **78**, 48–50 (1957); *Chem. Abstr.*, **53**, 5185d (1959).
21. P. A. Cain und S. Cramp, (Rhône-Poulenc Agriculture Ltd.), *Eur. Pat. Appl.* EP 496,630 (1992); *Chem. Abstr.*, **117**, 170977a (1992).
22. R. E. Hackler, K. W. Burow, Jr., S. V. Kaster und D. I. Wickiser, *J. Heterocycl. Chem.*, **26**, 1575–1578 (1989).
23. A. Takase, A. Murabayashi, S. Sumimoto, S. Ueda und Y. Makisumi, *Heterocycles*, **32**, 1153–1158 (1991).