

Neue schwefelverbrückte Dreiringverbindungen vom Typ der Dianion-sulfide und der Thiocarbonyl-ylide

Franz-Josef Kaiser, Guido Offermann und Gunther Seitz*

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Marburg,
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

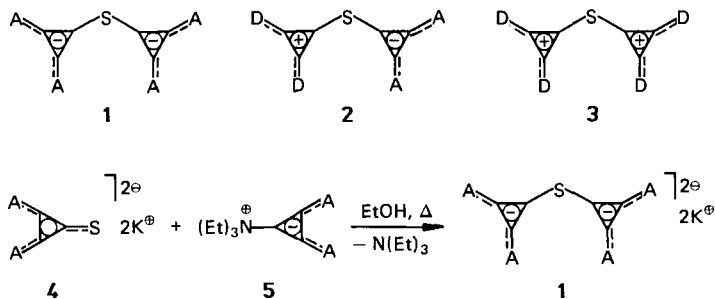
Eingegangen am 18. Dezember 1985

Neue Dianion-sulfide **1a–c** entstehen bei der Reaktion der Kaliumsalze von Thiodeltaten **4a, b** mit den Deltainen **5a, b**. Die Darstellung neuer Thiocarbonyl-ylide **7a–d** bzw. **8a–d** mit Cyclopropenium- und Deltatfunktionen gelingt durch Umsetzung der Thione **6a–d** mit den Deltainen **5a, b** oder aus dem Cyclopropenium-Salz **9** mit dem Kalium-thiodeltat **4a**. Interessanterweise entsteht das Thiocarbonyl-ylid **7d** auch durch Umsetzung des schwefelverbrückten Dianions **1d** mit dem Dikation **10**. Die spektrometrischen Daten der neuen Verbindungen **1, 7** und **8** werden diskutiert und die ^{13}C -NMR-Daten der Thiocarbonyl-ylide mit denen der Dianion- und Dikation-sulfide verglichen.

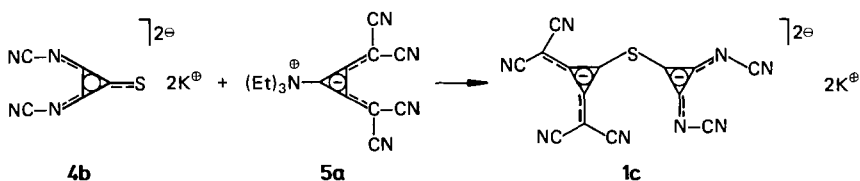
Novel Sulfur-bridged Three-membered Ring Compounds of the Type of the Dianion Sulfides and of the Thiocarbonyl Ylides

Reaction of the potassium salts of the thiodeltates **4a, b** with the deltaines **5a, b** results in the formation of novel dianion sulfide salts **1a–c**. Thiocarbonyl ylides **7a–d** and **8a–d**, respectively, with cyclopropenium and deltate functions are prepared by the reaction of the thiones **6a–d** with the deltaines **5a, b** or of the cyclopropenium salt **9** with the potassium thiodeltate **4a**. Interestingly, treatment of the sulfur-bridged dianion **1d** with the dication **10** also yields the thiocarbonyl ylide **7d**. The spectroscopic data of the new compounds **1, 7, and 8** are discussed, the ^{13}C NMR data of the thiocarbonyl ylides are compared with those of the dianion and dication sulfides.

In der Reihe schwefelverbrückter Dreiringverbindungen sind Dikation-sulfide vom Typ **3** stabil und isolierbar, wenn die positiven Ladungen durch Donorfunktionen **D** wie z.B. Dialkylaminogruppen ausreichend delokalisiert werden können^{1,2)}. Die bisher unbekanntnen Dianion-sulfide **1** oder die Thiocarbonyl-ylide **2**³⁾ sollten bei geeigneter Substitution ebenfalls eine zur Isolierung ausreichende Stabilisierung erfahren. In **1** dürften dazu Acceptorgruppen **A** wie die Dicyanmethylen- oder die Cyaniminfunktion sehr gut geeignet sein. Die Ylide **2** müßten im anionischen Teil acceptor-, im kationischen Teil donatorsubstituiert sein. Wir berichten hier über Synthesen und spektrometrische Daten erster, in Substanz isolierbarer Vertreter beider Verbindungsklassen **1** und **2**, wobei **2** Cyclopropenium- und Deltatfunktionen am Schwefel trägt, **1** die acceptorsubstituierten Deltate.



a : A = C(CN)₂ **b** : A = NCN

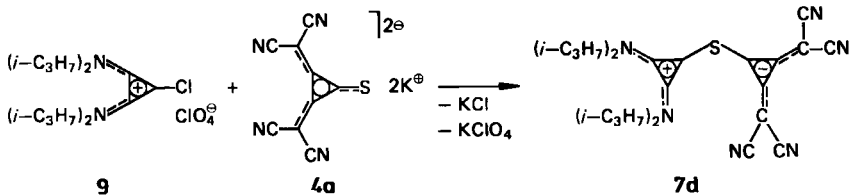
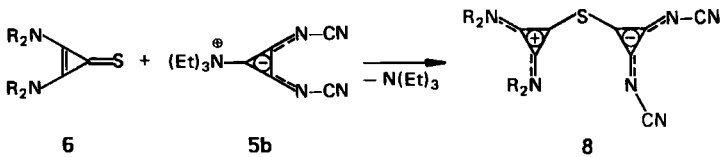
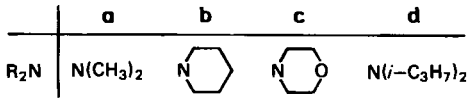
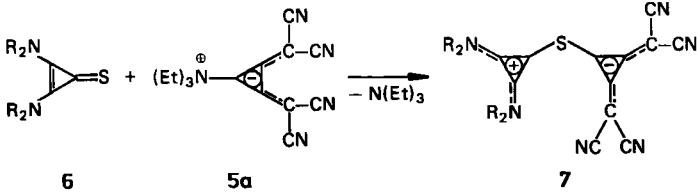


A. Synthesen

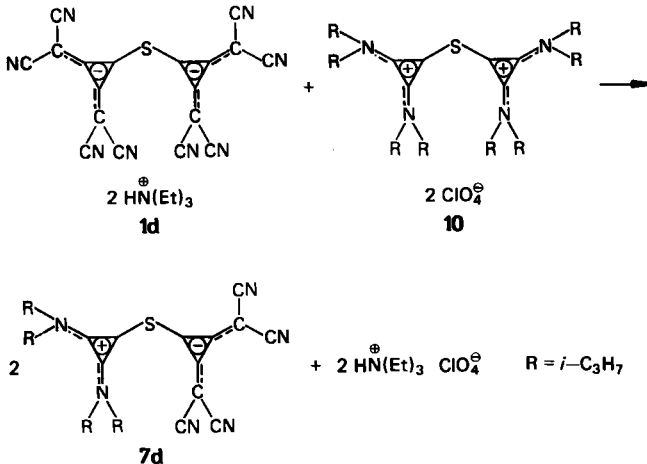
Die Synthese der Kaliumsalze **1a**, **b** von symmetrischen Dianion-sulfiden **1** gelingt sehr glatt, wenn man die Deltate **4a**⁴⁾ oder **b**⁵⁾ mit ihrer stark nucleophilen Thiolatfunktion und die zwitterionischen Deltaine **5a**⁶⁾ oder **b**⁷⁾ miteinander reagieren läßt. Das Salz **1c** mit unsymmetrisch substituiertem Dianion-sulfid entsteht analog aus dem Thiodeltat **4b** und dem Deltain **5a**. Als bestes Reaktionsmedium erweist sich wasserfreies Ethanol. Die schon nach einstündigem Erhitzen in sehr guten Ausbeuten erhältlichen Kaliumsalze **1a** – **c** sind gegenüber Licht und Luft beständig; ihre analytischen und spektrometrischen Daten stehen im Einklang mit den Konstitutionen.

“Push-pull“-substituierte Thiocarbonyl-ylide³⁾ vom Typ **2** sind auf verschiedenen Wegen zugänglich. Die erste Methode nutzt die hohe Nucleophilie des Thionschwefels in **6**^{1,2)}, der in der Lage ist, im Zuge einer Additions-Eliminierungsreaktion Triethylamin aus den Deltainen **5a**, **b** zu verdrängen. Dazu ist in der Regel einstündiges Erhitzen in wasserfreiem Dichlormethan oder Ethanol ausreichend, um vollständige Umsetzung zu erzielen. Die Ausbeuten an **7** oder **8** sind nahezu quantitativ. Die neuen Thiocarbonyl-ylide stellen licht- und luftstabile, kristallisierte Feststoffe dar mit einem für zwitterionische Verbindungen erwartungsgemäß hohen Zersetzungspunkt. Sie lassen sich durch Umkristallisieren aus Nitromethan reinigen und sind dann längere Zeit unzersetzt aufzubewahren.

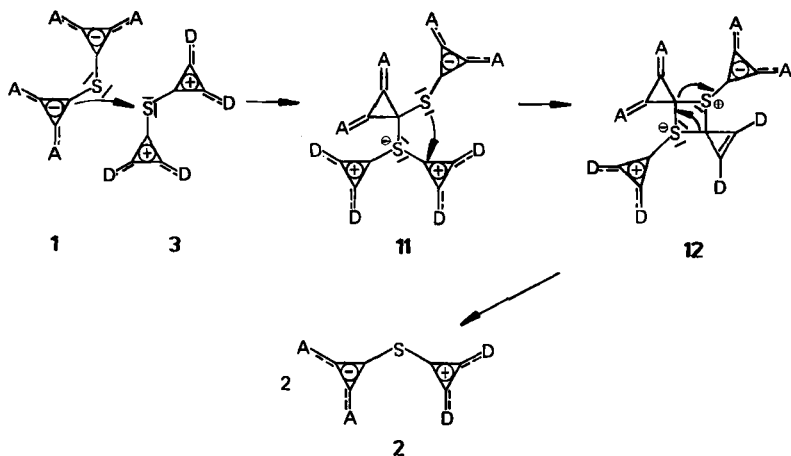
Das Thiocarbonyl-ylid **7d** ließ sich auch auf einem zweiten Reaktionsweg gewinnen. Dazu wurde eine Suspension des Kaliumdeltats **4a** in Acetonitril/Methanol (2:1) mit dem ausreichend elektrophilen Chlorcyclopropenium-Salz **9**¹⁾ zur Reaktion gebracht. Neben Kaliumperchlorat und Kaliumchlorid entsteht das farblose Ylid **7d** mit etwa 70% Ausbeute.



Ungewöhnlich ist ein dritter Syntheseweg zu **7d**. Das Dianion-sulfid **1d**⁸⁾ und das Dikation-sulfid **10** sind gegenüber **7d**, der zwitterionischen Kombination beider Dreiring-sulfide, offensichtlich instabil. Bei längerem Erhitzen äquimolarer Mengen der Salze **1d** und **10** entsteht mit etwa 50% Ausbeute das thermodynamisch kontrollierte Reaktionsprodukt **7d** neben Triethylammonium-perchlorat.



Die unerwartete Bildung von Thiocarbonyl-ylid **2** aus Dianion **1** und Dikation **3** läßt sich durch die Reaktionsfolge $1 + 3 \rightarrow 11 \rightarrow 12 \rightarrow 2$ deuten; deren erster Schritt ist vermutlich nicht der naheliegende Angriff des Sulfidschwefels von **1** am positivierten C-1 des Cyclopropenium-Kations. Theoretische Berechnungen machen vielmehr die Bildung eines dreibindigen, negativen Schwefelzentrums mit Elektronendezett im Sinne von **11** wahrscheinlich⁹⁾. Nach Ringschluß zum gespannten Vierring **12** – hier ist der positiv geladene Schwefel Deltat-stabilisiert, der negativ geladene Cyclopropenium-stabilisiert – dürfte die Fragmentierung zu zwei Molekülen des thermodynamisch gegenüber **1** und **3** bevorzugten Thiocarbonyl-ylids **2** rasche Folgereaktion sein.



B. Spektren

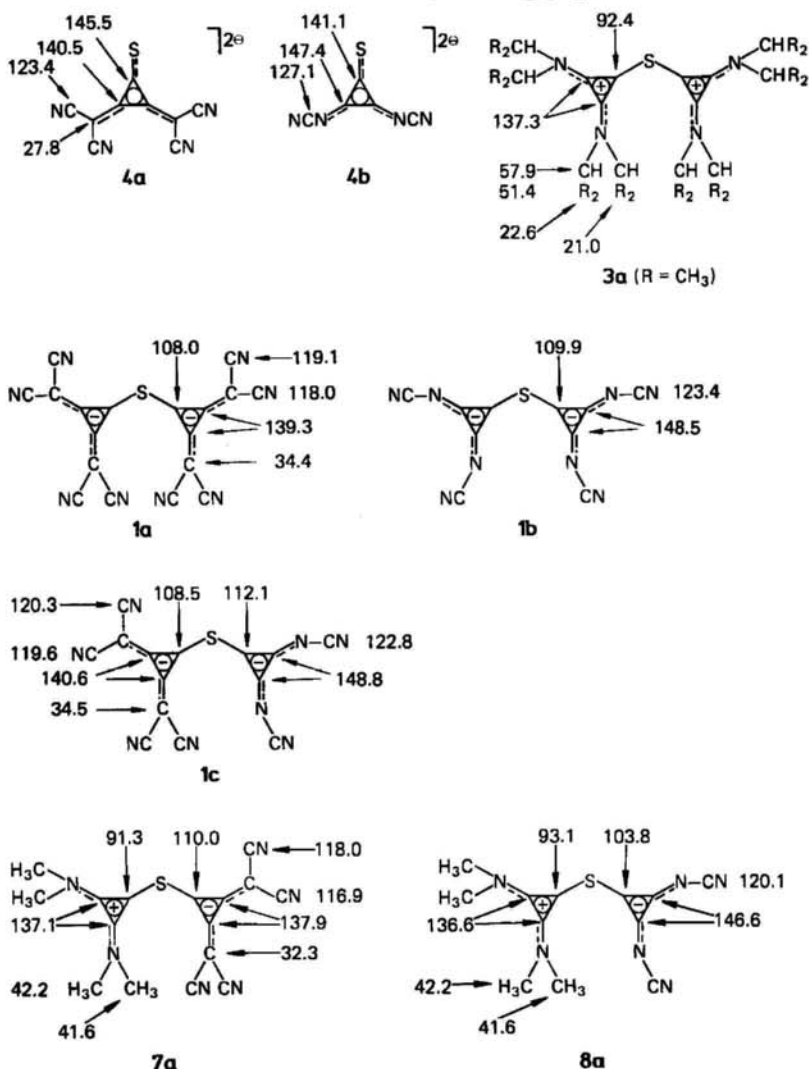
Seine blaßgelbe Farbe verdankt das Kalium-Dianionsulfid **1a** einem längstwelligsten Maximum von 347 nm, **1b** absorbiert mit $\lambda_{\max} = 296$ nm erwartungsgemäß bei kleinerer Wellenlänge, während die längstwellige Bande von **1c** mit unsymmetrischem Dianion-sulfid bei $\lambda_{\max} = 327$ nm erscheint. Soweit für die relativ schwerlöslichen Thiocarbonyl-ylide **7** und **8** Elektronenspektren aufgenommen werden konnten, zeigen die Verbindungen **7** ein längstwelliges Maximum um 345 nm, während die der Verbindungen **8** in Abhängigkeit von der Variation der Aminfunktion bei unterschiedlichen Wellenlängen zwischen 325 und 267 nm registriert werden.

In den bandenarmen IR-Spektren der Salze **1** (gemessen in KBr) fällt neben den mehrfach aufgespaltenen Nitrilabsorptionen um 2200 cm^{-1} die für das Deltatsystem typische intensive Absorption um 1845 cm^{-1} auf^{4,5)}, die für **1a** bei 1840, für **1b** bei 1850 und für das unsymmetrische **1c** bei 1845 cm^{-1} registriert wird. Die IR-Spektren von **7** und **8** (gemessen in KBr) zeigen die für Cyclopropenium-^{1,2)} und Deltatsysteme als charakteristisch geltenden ν_{C_3} -Schwingungsfrequenzen deutlich voneinander getrennt; $\nu_{\text{C}_3}^{\ominus}$ z.B. von **7a** und **8a** werden übereinstimmend bei 1925 cm^{-1} registriert, wohingegen $\nu_{\text{C}_3}^{\oplus}$ z.B. für **7a** bei 1855 und für **8a** bei 1845 cm^{-1}

erscheint. Ansonsten wird die Lage der Banden durch Variation der Substituenten in den Thiocarbonyl-yliden **7** und **8** nur geringfügig verändert, lediglich für **7d** und **8d** rücken die ν_{C-S} -Absorptionen ungewöhnlich zusammen (s. exp. Teil).

Die Massenspektren bieten in den meisten Fällen nur geringe Information. Da die Thiocarbonyl-ylide **7** und **8** wegen ihres zwitterionischen Charakters einen relativ niedrigen Dampfdruck aufweisen, sind erhöhte Temperaturen zur Messung erforderlich. Dabei tritt häufig Zersetzung auf, so daß nur für **7a** ein der Molmasse entsprechendes Signal bei $m/z = 320$ (4.4%, M^+) registriert werden konnte.

Schema 1. ^{13}C -NMR-Daten der Deltate **4a, b**, der Dianionen **1a–c**, des Dikations **3a** und der Ylide **7a** und **8a** (δ -Werte [ppm])



Die hohe Symmetrie der Dianionen in den Salzen **1a** und **1b** spiegelt sich auch in den signalarmen ^{13}C -NMR-Spektren wider. Das Spektrum von **1a** ist durch fünf, das von **1b** lediglich durch drei Signale charakterisiert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum des gemischt substituierten Dianions von **1c** treten dann folgerichtig acht Signale bei etwa gleicher Feldstärke wie in den Spektren von **1a, b** auf. Eine vergleichende Übersicht der ^{13}C -NMR-Daten der Deltate **4a, b** und der neuen Dianionen **1a–d** zeigt Schema 1.

Der Vergleich der ^{13}C - δ -Werte der Thiodeltate **4a, b** mit denen der Dianion-sulfide der Salze **1a, b** verdeutlicht, daß im Dreiring lediglich das mit dem Brückenschwefel verbundene C-Atom eine signifikante Änderung der chemischen Verschiebung erfährt, erwartungsgemäß nach hohem Feld, und zwar um $\Delta\delta = 37.5$ bei **1a** und 31.2 bei **1b**. Da ^{13}C -Verschiebungen erfahrungsgemäß stark auf Änderungen der Ladungsdichte ansprechen, ist die Übereinstimmung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Dreiring-C-Atome von **1a** und **4a** bzw. von **1b** und **4b** ($\delta_{\text{C}=\text{S}}$ ausgenommen) umso erstaunlicher als ja in den Deltaten **4a** und **4b** zwei negative Ladungen über nur einen Dreiring delokalisiert sind, während in den Dianion-sulfiden von **1a, b** pro Dreiring nur eine negative Ladung auftritt. Das beobachtete Phänomen läßt sich mit der Annahme deuten, daß in den Deltaten der Schwefel einen erhöhten Anteil an negativer Ladung übernimmt, so daß in den Dreiringen von **4a, b** und **1a, b** nur geringfügig unterschiedliche Ladungsdichten resultieren. Deutlich verschieden sind dagegen die Bindungsordnungen der semicyclischen C=C-Bindungen z. B. von **4a** und **1a**. Im Gegensatz zu **4a** werden nämlich für **1a** zwei Nitril- ^{13}C -Resonanzen registriert, was auf eine Rotationsbehinderung um die semicyclischen Bindungen hinweist.

Bezüglich der Daten der Thiocarbonyl-ylide **7a** und **8a** ist bemerkenswert, daß sich die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sowohl für den kationischen wie auch für den anionischen Teil nur unwesentlich von denen im Dikation **3a** bzw. in den Dianion-sulfiden **1a** oder **1b** unterscheiden. Das Auftreten von je zwei Signalen für die Nitril-C-Atome bzw. für die zum Amin-Stickstoff α -ständigen Methyl-Kohlenstoffe weist auf eine Rotationsbehinderung und damit auf eine hohe Bindungsordnung der semicyclischen Bindungen an beiden Dreiringsystemen des Thiocarbonyl-ylids **7a** hin.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir vielmals für großzügige finanzielle Förderung, den Chemischen Werken Hüls AG, der BASF AG, der Hoechst AG und der Bayer AG für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Salze 1a–d mit schwefelverbrückten Dianionen: Die Suspension je 2.2 mmol der Thiodeltate **4a**⁴⁾ bzw. **4b**⁵⁾ und der äquimolaren Menge der gut pulverisierten Deltaine **5a**⁶⁾ bzw. **5b**⁷⁾ in 50 ml wasserfreiem Ethanol wird zunächst 1 h unter Rückfluß erhitzt, dann 15 h bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig eisgekühltem wasserfreiem Ethanol gewaschen und zur Reinigung umkristallisiert.

Dikalium-1,1'-thiobis[2,3-bis(dicyanmethylen)cyclopropanid] (1a): Ausb. 0.82 g (70%), Schmp. $> 350^\circ\text{C}$ (Methanol). — IR (KBr); 3450, 2205, 2198, 1840, 1620, 1450, 1290, 1150,

1135, 575 cm^{-1} . — UV (H_2O): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 288 (4.82), 347 nm (4.26). — ^{13}C -NMR (D_2O , Dioxan_{ext.}): δ = 139.3 (C—C(CN)₂), 119.1 und 118.0 (Nitril-C), 108.0 (CS), 34.4 (C(CN)₂).

$\text{K}_2[\text{C}_{18}\text{N}_8\text{S}] \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$ (534.6) Ber. C 47.18 H 2.24 N 20.96
Gef. C 47.23 H 1.91 N 21.93

Dikalium-1,1'-thiobis[2,3-bis(cyanimino)cyclopropanid] (**1b**): Ausb. 0.72 g (95%), Schmp. 280°C (Zers.) (H_2O /Ethanol). — IR (KBr): 3480, 2190, 1850, 1630, 1495, 1345, 1300 cm^{-1} . — UV (H_2O): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 238 (4.63), 296 nm (4.25). — ^{13}C -NMR (D_2O , Dioxan_{ext.}): δ = 148.5 (C—NCN), 123.4 (Nitril-C), 109.9 (CS).

$\text{K}_2[\text{C}_{10}\text{N}_8\text{S}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (360.4) Ber. C 33.32 H 0.56 N 31.09
Gef. C 33.88 H 0.00 N 30.83

Dikalium-2,3-bis(cyanimino)-2',3'-bis(dicyanmethylen)-1,1'-thiodicyclopropanid (**1c**): Ausb. 0.80 g (93%), Schmp. 240°C (Zers.) (Methanol). — IR (KBr): 3450, 2210, 2190, 2170, 1845, 1515, 1470, 1295, 1145 cm^{-1} . — UV (H_2O): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 236 (4.41), 286 (4.56), 327 nm (4.17). — ^{13}C -NMR (D_2O , Dioxan_{ext.}): δ = 148.8 (C—NCN), 140.6 (C—C(CN)₂), 122.8 (Nitril-C), 120.3 und 119.6 (Nitril-C'), 112.1 (CS), 108.5 (C'S), 34.5 (C(CN)₂).

$\text{K}_2[\text{C}_{14}\text{N}_8\text{S}] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (399.5) Ber. C 42.11 H 0.25 N 28.07
Gef. C 42.08 H 0.00 N 28.03

Bis(triethylammonium)-1,1'-thiobis[2,3-bis(dicyanmethylen)cyclopropanid] (**1d**): Die Suspension von 1.06 g (4.0 mmol) **5a** und 0.64 g (4.0 mmol) *N,N'*-Diisopropylthioharnstoff wird in 60 ml getrocknetem Ethanol 48 h bei Raumtemp. gerührt. Die entstandene klare Lösung wird mit Ether versetzt, wobei **1d** in Form beigefarbener Kristallnadeln analysenrein ausfällt. Ausb. 780 mg (69%, bezogen auf eingesetztes **5a**); Schmp. 158°C (Zers.). — IR (KBr): 3060, 2990, 2820, 2215, 2200, 1838, 1467 (s), 1295, 1155, 1138, 1070 (w), 1035 (w), 840 (w), 795 (w), 578 cm^{-1} . — ^{13}C -NMR (CD_3NO_2): δ = 141.2, 119.5, 119.0, 108.9, 48.7, 35.0, 9.5.

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_{10}\text{S}$ (564.7) Ber. C 63.81 H 5.71 N 24.80 S 5.68
Gef. C 63.77 H 5.73 N 24.75 S 5.88

1-[2,3-Bis(dimethylamino)cyclopropenylthio]-2,3-bis(dicyanmethylen)cyclopropanid (**7a**): Eine Suspension von 470 mg (3.00 mmol) **6a** und 795 mg (3.00 mmol) **5a** in 30 ml getrocknetem Dichlormethan wird unter Rühren 1 h zum Sieden erhitzt. Nach weiteren 2 h Rühren bei Raumtemp. wird der ausgefallene feine Feststoff abgesaugt, mit wenig Dichlormethan und Ether gewaschen und aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 820 mg (85%) (Rohprodukt), Schmp. 203°C (Zers.). — IR (KBr): 2950, 2225, 2220, 2195, 1925, 1855, 1630, 1470, 1415, 1310, 1267 (w), 1220, 1155, 795 (w), 773 (w), 580 cm^{-1} . — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 257 (4.14, sh), 288 (4.54), 346 nm (3.92). — ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 3.25 (s). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 137.9, 137.1, 118.0, 116.9, 110.0, 91.3, 42.2, 41.6, 32.3. — MS: m/z = 320.2 (4.4%, M^+), 156.1 (42.9), 44.1 (54.1), 42.0 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{S}$ (320.3) Ber. C 59.98 H 3.78 S 10.01 Gef. C 59.85 H 3.80 S 9.96

1,2-Bis(dicyanmethylen)-3-(2,3-dipiperidinocyclopropenylthio)cyclopropanid (**7b**): Eine Suspension von 0.94 g (4.0 mmol) **6b** und 1.05 g (4.0 mmol) pulverisiertem **5a** in 50 ml wasserfreiem Ethanol wird 10 min unter Rückfluß erhitzt und anschließend 50 min bei Raumtemp. gerührt. Der gebildete Niederschlag, ein ockerfarbendes Pulver, wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 1.47 g (92%), farblose Kristalle, Schmp. 210°C (Zers.). — IR (KBr): 2950, 2870, 2210, 2200, 1930, 1850, 1615, 1470, 1450, 1290, 1235, 1150, 1030, 860, 585 cm^{-1} . — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 289 (4.56), 344 nm (3.93). — ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 1.60 (mc; 6H), 3.66 (mc; 4H). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 138.1 (C—C(CN)₂), 135.5 (C—NR₂), 118.2 (Nitril-C), 117.0 (Nitril-C),

110.7 (C'S), 90.5 (CS), 52.2 und 51.0 (Piperidino)-C-2,6), 32.3 (C(CN)₂), 24.8 (Piperidino-C-3,5), 22.1 (Piperidino-C-4). — MS: m/z = 268 (31%), 236 (13), 41 (100).

$C_{22}H_{20}N_6S$ (400.5) Ber. C 65.98 H 5.03 N 20.98 S 8.01
Gef. C 65.78 H 5.00 N 20.85 S 8.23

1,2-Bis(dicyanmethylen)-3-(2,3-dimorpholinocyclopropenyliothio)cyclopropanid (7c): Eine Suspension von 720 mg (3.00 mmol) **6c** und 795 mg (3.00 mmol) **5a** in 30 ml getrocknetem Dichlormethan wird 1 h unter Rückfluß gerührt. Nach weiteren 2 h Rühren bei Raumtemp. wird der ausgefallene feine Feststoff abgesaugt, mit wenig Dichlormethan sowie mit Ether gewaschen und aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 0.89 g (73%) (Rohprodukt), Schmp. 265°C (Zers.). — IR (KBr): 3420 (w), 2980, 2930, 2870, 2215, 2205, 1925, 1855, 1615 (s), 1475, 1465 (s), 1310, 1275, 1160, 1120, 1005, 860, 608, 602, 585 cm^{-1} . — Ein UV-Spektrum konnte wegen zu geringer Löslichkeit nicht registriert werden. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.70 (mc). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 138.2, 135.2, 118.2, 116.9, 109.9, 92.9, 65.3, 50.7, 49.6, 32.5. — MS: m/z = 86.0 (20.5%), 84 (62.3), 49 (100).

$C_{29}H_{16}N_6O_2S \cdot 0.5 H_2O$ (413.45) Ber. C 58.10 H 4.14 N 20.32 S 7.75
Gef. C 58.11 H 4.12 N 20.47 S 7.86

1-[2,3-Bis(diisopropylamino)cyclopropenyliothio]-2,3-bis(dicyanmethylen)cyclopropanid (7d)

a) Die Lösung von 800 mg (3.00 mmol) **6d** und 795 mg (3.00 mmol) **5a** in 30 ml getrocknetem Ethanol wird 30 min unter Rückfluß erhitzt und gerührt. Nach weiteren 3 h Rühren bei Raumtemp. wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 1.19 g (92%) (Rohprodukt), Schmp. 273°C (Zers.) (Nitromethan). — IR (KBr): 2980, 2930, 2865, 2205, 2200, 2185, 1875, 1845, 1590 (s), 1455 (b, s), 1410, 1385, 1372, 1345, 1305, 1205, 1178, 1152, 1138, 1072, 1045, 1018, 892, 688 (w), 643 (w), 575 cm^{-1} . — Wegen zu geringer Löslichkeit war die Aufnahme eines UV- und ¹³C-NMR-Spektrums nicht möglich. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO; 70°C): δ = 1.35 (d, 24H), 4.08 (sept, 4H). — MS: m/z = 44.0 (100%).

$C_{24}H_{28}N_6S$ (432.6) Ber. C 66.64 H 6.52 N 19.43 S 7.41
Gef. C 66.54 H 6.45 N 19.57 S 7.23

b) Zu einer Suspension von 275 mg (1.00 mmol) **4a** in 30 ml Acetonitril/Methanol (2:1) wird unter Stickstoff eine Lösung von 371 mg (1.00 mmol) **9¹** in 10 ml Acetonitril getropft. Anschließend wird weitere 20 h in verschlossenem Gefäß unter Stickstoff gerührt. Der ausgefallene weiße Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser und Acetonitril gewaschen und aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 300 mg (69%) (Rohprodukt); nach IR-Spektrum und Schmp. übereinstimmend mit der nach a) erhaltenen Substanz.

c) Eine Lösung von 170 mg (0.3 mmol) **1d⁸** und 210 mg (0.3 mmol) **10** in 20 ml getrocknetem Acetonitril wird 24 h unter Rückfluß erhitzt und gerührt. Der nach dem Abkühlen ausgefallene weiße Feststoff wird abgesaugt, mit Acetonitril gewaschen und aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 131 mg (51%) (Rohprodukt); nach IR-Spektrum und Schmp. übereinstimmend mit der nach a) erhaltenen Substanz.

1-[2,3-Bis(dimethylamino)cyclopropenyliothio]-2,3-bis(cyanimino)cyclopropanid (8a): Eine Suspension von 0.47 g (3.0 mmol) **6a** und 0.65 g (3.0 mmol) **5b** in 30 ml getrocknetem Dichlormethan wird 1 h unter Rückfluß erhitzt und gerührt. Nach weiteren 2 h Rühren bei Raumtemp. wird der ausgefallene feine Feststoff abgesaugt, mit wenig Dichlormethan sowie mit Ether gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 0.75 g (69%) (Rohprodukt), Schmp. 160°C (Zers.). — IR (KBr): 3560, 3440, 2950, 2195, 2180, 1925, 1845, 1625, 1520, 1410, 1295, 1225, 1065 (w), 1040 (w), 915, 800, 575, 535 (w) cm^{-1} . — UV (CH₂Cl₂): λ_{max}

(lg ϵ) = 311 (3.87), 237 nm (4.45). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 3.23 (s). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 146.6, 136.6, 120.1, 103.8, 93.1, 42.2, 41.6. — MS: m/z = 156.1 (100%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{S}$ (272.3) Ber. C 52.93 H 4.44 N 30.86 S 11.77
Gef. C 52.83 H 4.48 N 30.85 S 11.45

1,2-Bis(cyanimino)-3-(2,3-dipiperidinocyclopropenyliothio)cyclopropanid (8b): Die Suspension von 0.94 g (4.0 mmol) **6b** und 0.87 g (4.0 mmol) **5b** in 50 ml wasserfreiem Ethanol wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die ockerfarbene Ausfällung wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und durch Kieselgel 60 (Säule 20 cm \times 3 cm) mit CH_2Cl_2 /Methanol (20:1) als Fließmittel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 1.23 g (87%) eines cremefarbenen Kristallpulvers, das nach Umfällen aus Dichlormethan mit Diethylether einen Schmp. von 190°C (Zers.) zeigt. — IR (KBr): 2940, 2860, 2160, 1920, 1830, 1610, 1490, 1295, 1230, 1025, 915, 575 cm^{-1} . — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 325 nm (3.89). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 1.79 (mc, 3H), 3.61 (mc, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 146.7, 134.8, 120.2, 92.4, 52.0, 51.1, 24.7, 22.2. — MS: m/z = 236 (13%), 42 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{S}$ (352.5) Ber. C 61.34 H 5.72 N 23.84 S 9.10
Gef. C 61.13 H 5.74 N 23.57 S 9.23

1,2-Bis(cyanimino)-3-(2,3-dimorpholinocyclopropenyliothio)cyclopropanid (8c): Eine Suspension von 0.72 g (3.0 mmol) **6c** und 0.65 g (3.0 mmol) **5b** in 30 ml getrocknetem Dichlormethan wird 2 h unter Rückfluß erhitzt und gerührt. Nach weiteren 4 h Rühren bei Raumtemp. wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit wenig Dichlormethan sowie mit Ether gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (93%) (Rohprodukt), Schmp. 225°C (Zers.). — IR (KBr): 2980, 2930, 2875, 2190 (s), 1925, 1825, 1600 (s), 1505 (s), 1442, 1308, 1290, 1265, 1115, 1005, 860, 740, 610 cm^{-1} . — UV (H_2O): λ_{max} (lg ϵ) = 294 (4.10), 234 nm (4.46). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 3.6 (mc). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 146.8, 134.7, 120.0, 103.2, 94.3, 65.3, 50.6, 49.6. — MS: m/z = 240.9 (11.6%), 239.9 (86.1), 86.0 (20.0), 57.0 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$ (356.4) Ber. C 53.92 H 4.53 N 23.58 S 9.00
Gef. C 53.94 H 4.69 N 23.74 S 8.85

1-[2,3-Bis(diisopropylamino)cyclopropenyliothio]-2,3-bis(cyanimino)cyclopropanid (8d): Eine Suspension von 805 mg (3.0 mmol) **6d** und 0.65 g (3.0 mmol) **5b** in 30 ml getrocknetem Ethanol wird 1 h unter Rückfluß erhitzt und gerührt. Nach weiteren 2 h Rühren bei Raumtemp. wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 0.9 g (78%) (Rohprodukt), Schmp. 241°C (Zers.). — IR (KBr): 3540, 3450, 2975, 2925, 2870, 2170, 1880, 1822, 1580 (s), 1510 (b, s), 1455, 1385 (w), 1373, 1345, 1285, 1207, 1178, 1155, 1138, 1045 (w), 1018, 910, 890, 608, 570 cm^{-1} . — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 267 (4.10, sh), 233 nm (4.40). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 1.36 (d, 24H), 4.08 (sept, 4H). Aufgrund zu geringer Löslichkeit konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum registriert werden. — MS: m/z = 181.0 (100%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (402.25) Ber. C 59.71 H 7.51 N 20.89 S 7.97
Gef. C 59.59 H 7.23 N 20.69 S 7.85

CAS-Registry-Nummern

1a: 100514-65-6 / **1b**: 100514-66-7 / **1c**: 100514-67-8 / **1d**: 100514-69-0 / **4a**: 100570-88-5 / **4b**: 95257-98-0 / **5a**: 58608-53-0 / **5b**: 84181-66-8 / **6a**: 52910-77-7 / **6b**: 80916-26-3 / **6c**: 53543-37-6 / **6d**: 41597-07-3 / **7a**: 100514-57-6 / **7b**: 100514-58-7 / **7c**: 100514-59-8 / **7d**: 100514-60-1 / **8a**: 100514-61-2 / **8b**: 100514-62-3 / **8c**: 100514-63-4 / **8d**: 100514-64-5 / **9**: 32269-08-2 / **10**: 51852-53-0 / (*i*-PrNH) $_2$ C(S): 2986-17-6

- ¹⁾ Z. Yoshida, *Top. Curr. Chem.* **40**, 47 (1973).
²⁾ Z. Yoshida, H. Konishi und H. Ogoshi, *Isr. J. Chem.* **21**, 139 (1981).
³⁾ ^{3a)} Neuere Zusammenfassung: F. Dues, Thiocarbonyl Compounds in D. Barton und W. D. Ollis, *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3, S. 406, Pergamon Press, Oxford 1979; vgl. u.a. auch ^{3b)} A. J. Arduengo und E. M. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5021 (1976). — ^{3c)} P. Gronski und K. Hartke, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4139. — ^{3d)} K. Nakasuji, K. Nishino, I. Murata, H. Ogoshi und Z. Yoshida, *Angew. Chem.* **89**, 904 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 866 (1977). — ^{3e)} E. P. Janulis jr. und A. J. Arduengo, III, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5929 (1983).
⁴⁾ B. Gerecht, G. Offermann und G. Seitz, *Chem.-Ztg.* **106**, 185 (1982).
⁵⁾ G. Seitz und G. Offermann, *Synthesis* **1984**, 752.
⁶⁾ T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 610 (1976).
⁷⁾ B. Gerecht, G. Offermann und G. Seitz, *Synthesis* **1982**, 726.
⁸⁾ F. J. Kaiser und G. Seitz, unveröffentlicht.
⁹⁾ Vgl. hierzu Lit. ^{3b)} und dort zitiertes Schrifttum.

[297/85]