

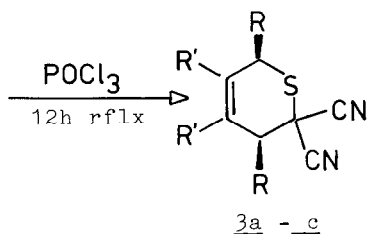
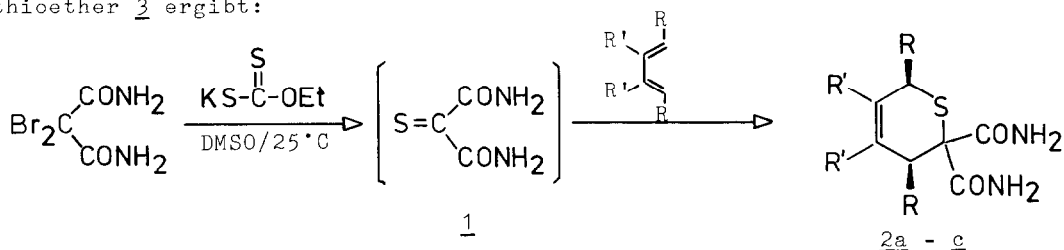
DARSTELLUNG UND DESULFURIERUNG CYCLISCHER  $\alpha,\alpha$ -DICYANTHIOALLYLVERBINDUNGEN

Klaus Friedrich<sup>+</sup>, Hans-Joachim Gallmeier

Chemisches Laboratorium der Universität, D 7800 Freiburg

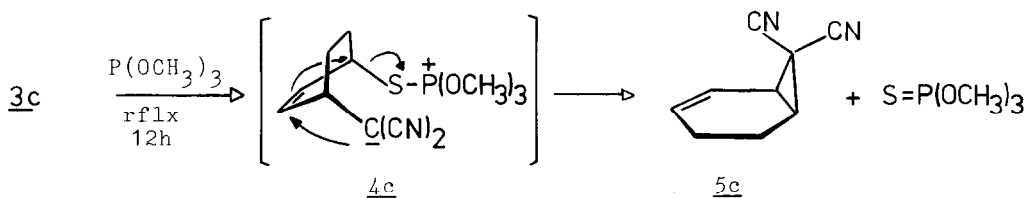
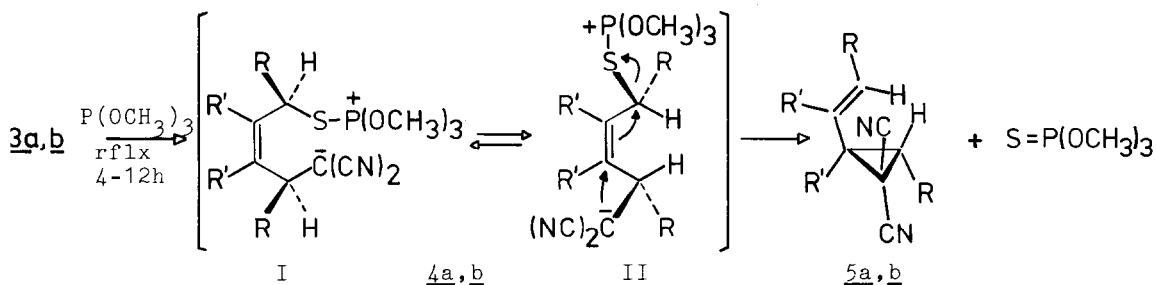
Thiomesoxalic acid diamide 1, obtained in situ by reaction of dibromomalonic acid diamide with potassium ethylxanthogenate, adds to 1,3-dienes. The cycloadducts 2 upon dehydration yield the dicyanthioethers 3, which are desulfurized with trimethyl phosphite to give the vinylcyclopropane dicarbonitriles 5

Durch Reaktion von Dibrommalonsäurediamid mit Kaliumethylxanthogenat in situ dargestelltes Thiomesoxalsäurediamid 1<sup>1)</sup> liefert mit 1,3-Dienen die Cycloaddukte 2, deren Dehydratisierung mit Phosphorylchlorid die cyclischen  $\alpha,\alpha$ -Dicyanthioether 3 ergibt:



- a: R = H; R' = CH<sub>3</sub>  
b: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' = H  
c: R-R = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>; R' = H

Wie wir fanden, lassen sich diese Dicyanthioether mit Trialkylphosphiten unter Bildung von Vinylcyclopropanen entschweifeln<sup>2)3)</sup>. Der einleitende Schritt besteht offenbar in einem thiophilen Angriff des Phosphors mit heterolytischer Spaltung der C-S-Bindung und Bildung eines durch die Cyangruppen stabilisierten Carbanions<sup>4)</sup>. Die Stereochemie der Produkte läßt sich durch eine S<sub>N</sub>2'-Reaktion des Zwitterions 4 erklären, die eine syn-Anordnung<sup>5)</sup> von Carbanion und austretender Thiophosphoniumgruppe erfordert. Diese wird im Falle 4b wegen des Raumbedarfs der Phenylreste R am günstigsten in der Konformation II erreicht, die bei 5b sowohl am Cyclopropanring als auch an der C=C-Doppelbindung zu einer E-Konfiguration führt. Beim Zwitterion 4c ergibt die S<sub>N</sub>2'-Reaktion das Norcaren 5c.

Tabelle: Ausbeuten, Schmelz- und Siedepunkte der Verbindungen 2, 3 und 5

	Ausb.	Fp.		Ausb.	Fp.		Ausb.	Fp., Kp.
<u>2a</u>	65%	193-5°C	<u>3a</u>	70%	51°C	<u>5a</u>	56%	63 <sup>0,2</sup> °C
<u>b</u>	40%	188-9°C	<u>b</u>	25%	91°C	<u>b</u>	50%	viskos
<u>c</u>	60%	203-5°C	<u>c</u>	65%	76-7°C	<u>c</u>	59%	71-2°C

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Bereitstellung von Personal- und Sachmittel.

#### Literatur und Anmerkungen:

- 1) Vgl. K. Beelitz, G. Höhne, K. Praefcke, Z. Naturforsch. 33b, 417 (1978).
- 2) Die Aufarbeitung der Dehydratisierungs- und Desulfurierungsansätze erfolgte säulenchromatographisch (Kieselgel/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).
- 3) Alle neu dargestellten Verbindungen lieferten zutreffende Elementaranalysen, IR- und NMR-Daten.

90MHz <sup>1</sup>H-NMR(δ, DMSO-d<sub>6</sub>): 2a 1.62(3H, s), 2.60(2H, s), 3.02(2H, s), 7.23(2H, s, NH<sub>2</sub>), 7.36(2H, s, NH<sub>2</sub>); 2b 4.63(2H, s), 5.90(2H, s), 7.31(10H, m), 7.70(4H, m, NH<sub>2</sub>); 2c 1.10-2.10(4H, m), 3.60(2H, m), 6.37(1H, t, J=8Hz), 6.60(1H, t, J=8Hz), 7.10(2H, s, NH<sub>2</sub>), 7.60(2H, s, NH<sub>2</sub>); 90MHz <sup>1</sup>H-NMR(δ, CDCl<sub>3</sub>): 3a 1.65(6H, s), 2.76(2H, s), 3.27(2H, s); 250MHz <sup>1</sup>H-NMR(δ, CDCl<sub>3</sub>): 3b 4.14(1H, ddd, J=5, 2.3, 2Hz), 5.13(1H, ddd, J=2.4, 2.3, 2Hz), 6.07(1H, ddd, J=11, 5, 2.4Hz), 6.36(1H, dt, J=11, 2Hz), 7.40(10H, m); 90 <sup>1</sup>NMR(δ, CDCl<sub>3</sub>): 3c 1.30-2.30(4H, m), 3.57(1H, m), 3.83(1H, m), 6.40(1H, t, J=8Hz), 6.90(1H, t, J=8Hz); 5a 1.58(3H, s), 1.78(1H, d, J=6Hz), 1.95(3H, d, J=1Hz), 2.14(1H, d, J=6Hz), 5.05(1H, s), 5.15(1H, d, J=1Hz); 250MHz <sup>1</sup>H-NMR(δ, CDCl<sub>3</sub>): 5b 3.15(1H, t, J=7.7Hz), 3.25(1H, d, J=7.7Hz), 5.96(1H, dd, J=15.6, 7.7Hz), 6.83(1H, d, J=15.6Hz), 7.30(10H, m, ArH); 90MHz <sup>1</sup>H-NMR(δ, CDCl<sub>3</sub>): 5c 2.17(4H, m), 2.45(2H, m), 6.00(2H, m).

- 4) Vgl. D.N. Harpp, S.M. Vines, J. Org. Chem. 39, 647 (1974).
- 5) R.H. De Wolfe, W.G. Young, Chem. Rev. 56, 753 (1956).

(Received in Germany 8 April 1981)