

Diels-Alder-Reaktionen mit Cyanthioformamiden

Klaus Friedrich* und Mohebullah Zamkanej¹⁾

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 30. August 1978

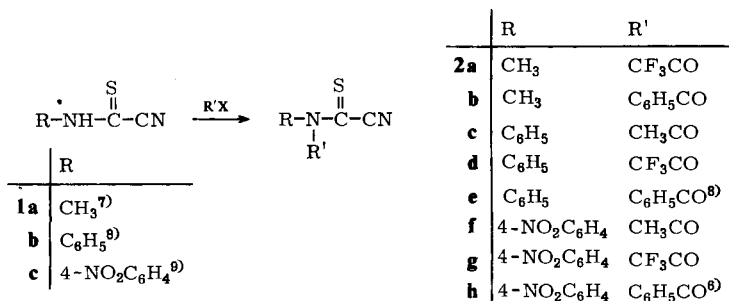
Die *N*-monosubstituierten Cyanthioformamide **1** und ihre Acylderivate **2** gehen mit einer Reihe von 1,3-Dienen Diels-Alder-Reaktionen unter Bildung der Addukte **3a–t** und **4a–t** ein.

Diels-Alder Reactions of Cyanthioformamides

N-monosubstituted cyanthioformamides **1** and their acylated derivatives **2** undergo Diels-Alder reactions with a variety of 1,3-dienes to give the adducts **3a–t** and **4a–t**.

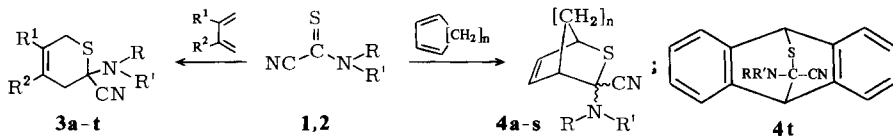
Die dienophilen Eigenschaften der Thiocarbonylgruppe lassen sich erwartungsgemäß durch elektronegative Substituenten noch beträchtlich verstärken, wie die glatt verlaufenden Diels-Alder-Reaktionen des Thiophosgens^{2,3)}, Cyandithioameisensäure-methylesters^{3,4)}, perfluorierter Thioketone³⁾ und der Trithiocarbonat-*S,S*-dioxide⁵⁾ zeigen. An einigen Beispielen zeigten wir bereits⁶⁾, daß auch die Thiocarbonylgruppe der Cyanthioformamide dienophile Eigenschaften besitzt. Wir fanden, daß man präparativ interessante Reaktionsgeschwindigkeiten im Temperaturbereich von 0–100°C erreicht, wenn der für die Dienophilie nachteilige +M-Effekt des Amidstickstoffs durch einen Phenyl- oder *p*-Nitrophenylrest vermindert ist. Eine weitere Steigerung der Reaktivität läßt sich durch eine *N*-Acylierung erreichen.

Von den untersuchten Cyanthioformamiden waren **1b**, **1c** und **2e** bekannt. Die acylierten Verbindungen erhielten wir aus **1a–c** durch Benzoylierung in wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (X = Cl, **2b**, **e**, **h**), durch Acetylierung mit Acetanhydrid bei 80°C (X = CH₃CO₂, **2c**, **f**) oder durch Trifluoracetylierung mit Hexafluoracetanhydrid in Gegenwart von Pyridin (X = CF₃CO₂, **2a**, **d**, **g**).



Die Trifluoracetylverbindungen wurden wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit nicht isoliert, sondern sofort mit den Dienen umgesetzt. Parallel zur Erhöhung der Dienophilaktivität beim Übergang von **1** nach **2** hat die Einführung der Acylgruppe eine Farbänderung von gelb/orange nach rotviolett zur Folge.

Die Diels-Alder-Reaktion der Cyanthioformamide **1** und **2** wurde im Regelfall durch Rühren der Komponenten in Methylenechlorid-Lösung bei Raumtemperatur durchgeführt. Die mit offenkettigen 1,3-Dienen erzielten Ausbeuten an Thiacyclohexenen **3a–t** sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. Ausbeuten an **3** und **4**

3	R	R'	R ¹	R ²	Ausb. (%)	4	R	R'	n	Ausb. (%)
a	4-NO ₂ C ₆ H ₄	H	H	H	56	a	CH ₃	CF ₃ CO	1	55
b	C ₆ H ₅	CH ₃ CO	H	H	95	b	CH ₃	C ₆ H ₅ CO	1	94
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CO	H	H	81	c	C ₆ H ₅	CH ₃ CO	1	73
d	CH ₃	C ₆ H ₅ CO	H, CH ₃		95	d	C ₆ H ₅	CF ₃ CO	1	43
e	C ₆ H ₅	CH ₃ CO	H, CH ₃		82	e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CO	1	80 ^{c)}
f	C ₆ H ₅	CF ₃ CO	H, CH ₃		69	f	4-NO ₂ C ₆ H ₄	H	1	77 ^{c)}
g	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CO	H, CH ₃		70	g	4-NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃ CO	1	87
h	4-NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃ CO	H, CH ₃		80	h	4-NO ₂ C ₆ H ₄	CF ₃ CO	1	31
i	4-NO ₂ C ₆ H ₄	CF ₃ CO	H, CH ₃		42	i	4-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ CO	1	93
k	4-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ CO	H, CH ₃		99 ^{a)}	k	CH ₃	C ₆ H ₅ CO	2	80
l	CH ₃	CF ₃ CO	CH ₃	CH ₃	47	l	C ₆ H ₅	H	2	50 ^{c)}
m	CH ₃	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	97	m	C ₆ H ₅	CH ₃ CO	2	53
n	C ₆ H ₅	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	78	n	C ₆ H ₅	CF ₃ CO	2	69 ^{c)}
o	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	72	o	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CO	2	76
p	4-NO ₂ C ₆ H ₄	H	CH ₃	CH ₃	46	p	4-NO ₂ C ₆ H ₄	H	2	72 ^{c)}
q	4-NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	88	q	4-NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃ CO	2	51
r	4-NO ₂ C ₆ H ₄	CF ₃ CO	CH ₃	CH ₃	26	r	4-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ CO	2	93
s	4-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₃	97	s	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CO	3	32
t	4-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅ ^{b)}	C ₆ H ₅ ^{b)}	66	t	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CO	–	42 ^{c)}

^{a)} S. a. Lit.⁶⁾. – ^{b)} R¹, R² in 3,6-Stellung (aus 1,4-Diphenyl-1,3-butadien). – ^{c)} Gegenüber Lit.⁶⁾ teilweise verbesserte Ausbeuten.

Wie die ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte zeigen, liefert die Cycloaddition mit Isopren Gemische der Regioisomeren **3d–k**, die nicht getrennt wurden. Die Multipletts der Methylenprotonen lassen bei den Verbindungen **3b, c, f–k, n, p** und **r** zwei AB-Systeme mit *J* = 16–18 Hz erkennen, deren Zentren für die dem Ringschwefel benachbarten Methylenprotonen im Bereich von δ = 3.3–3.6, für die anderen im Bereich von δ = 2.6–3.1 liegen.

Mit cyclischen 1,3-Dienen ergaben die Cyanthioformamide **1** und **2** die in Tab. 1 angegebenen Ausbeuten an **4a–s**. Aus den NMR-Spektren, über die gesondert berichtet werden soll, ergibt sich, daß die Verbindungen **4a–s** als Gemische der *exo-endo*-Isomeren anfallen. Für **4c** und **g** läßt sich aus den Kopplungskonstanten zwischen CN-Gruppe und benachbartem Brückenkopf-Proton die bevorzugte Bildung des Isomeren mit *exo*-ständiger Nitrilgruppe ableiten¹⁰⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung des Arbeitsprogramms.

Experimenteller Teil

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Infracord-Spektrometer, Typ 137 NaCl. — ¹H-NMR-Spektren: A-60-Gerät der Varian Associates.

N-Methylcyanthioformamid (**1a**)⁷⁾, *N*-Phenylcyanthioformamid (**1b**)⁸⁾, *N*-(4-Nitrophenyl)cyanthioformamid (**1c**)⁹⁾ und *N*-Benzoyl-*N*-phenylcyanthioformamid (**2e**)⁸⁾ waren bereits bekannt.

Trifluoracetylierung der Cyanthioformamide 1a–c: Zur Lösung von jeweils 25 mmol des Cyanthioformamids in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden 2 ml wasserfreies Pyridin und nach Abkühlen auf 0–5°C im Eisbad unter Rühren 7.0 g (33 mmol) Hexafluoracetanhydrid gegeben. Nach 10 min ließ man die violettrotten Lösungen der Trifluoracetylverbindungen **2a, d** und **g** auf Raumtemp. kommen und setzte sie direkt mit den 1,3-Dienen um.

***N*-Benzoyl-*N*-methylcyanthioformamid (2b):** Die Lösung von 10.0 g (0.10 mol) **1a** in 250 ml 10proz. NaHCO₃-Lösung wurde unter Zusatz von 42 g (0.30 mol) Benzoylchlorid 4 h bei 20°C gerührt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Wasser kristallisierte man aus Ether/Hexan um. Ausb. 8.5 g (42%), Schmp. 87–88°C, violettrote Kristalle.

C₁₀H₈N₂OS (204.3) Ber. C 58.81 H 3.95 N 13.72 S 15.70
Gef. C 58.83 H 3.64 N 13.24 S 15.66

Das IR-Spektrum zeigt wie auch bei den übrigen Verbindungen **1** und **2** keine oder nur eine sehr schwache Nitril-Bande.

***N*-Acetyl-*N*-phenylcyanthioformamid (2c):** 11.8 g (73 mmol) **1b** wurden in 50 ml Acetanhydrid 8 h bei 80°C gerührt. Nach Abdampfen i. Vak. kristallisierte man den Rückstand aus Methylenchlorid/Hexan um und erhielt 9.53 g (64%) rote Kristalle vom Schmp. 135–138°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.15 (s, 3), 7.5–7.75 (m, 5).

C₁₀H₈N₂OS (204.3) Ber. C 58.81 H 3.95 N 13.72 S 15.70
Gef. C 58.57 H 3.68 N 13.63 S 16.14

***N*-Acetyl-*N*-(4-nitrophenyl)cyanthioformamid (2f):** Aus 8.3 g (40 mmol) **1c** wurden analog **2c** 6.57 g (54%) rote Kristalle vom Schmp. 149–152°C erhalten. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.20 (s, 3), 8.20 (A₂B₂, *J* = 9 Hz, 4).

C₁₀H₇N₃O₃S (249.3) Ber. C 48.19 H 2.83 N 16.86 S 12.86
Gef. C 47.90 H 2.61 N 16.45 S 13.24

***N*-Benzoyl-*N*-(4-nitrophenyl)cyanthioformamid (2h):** Aus 5.2 g (25 mmol) **1c** wurden analog **2b** nach 4 h Rühren bei 0–5°C und Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Ether 6.5 g (83%) violettrote Kristalle vom Schmp. 125–126°C erhalten.

C₁₅H₉N₃O₃S (311.3) Ber. C 57.87 H 2.91 N 13.50 S 10.30
Gef. C 57.59 H 2.60 N 13.46 S 10.56

Darstellung der Diels-Alder-Addukte 3a–t und 4a–t.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Etwa 10–20 mmol des Cyanthioformamids **1b, c** bzw. **2a–h** wurden zusammen mit dem 1,2–2-fachen Überschuß an 1,3-Dien in 50 ml CH₂Cl₂ zur Reaktion gebracht. Nach Eindampfen i. Vak. kristallisierte man aus den in Tab. 2 angegebenen Lösungsmitteln um. Mit den Cyanthioformamiden **2** kann in den meisten Fällen der Fortgang der Reaktion am Verschwinden der roten Farbe der Lösung verfolgt werden. Bei der Darstellung von **3a–c** wurde während der angegebenen Zeit 1,3-Butadien durch die Lösung geleitet.

Tab. 2. Namen, Darstellungsbedingungen, Lösungsmittel und Schmelzpunkte der Diels-Alder-Addukte **3a–t** und **4a–s**

Nr.	Name	Reaktionsbedingungen	umkrist. aus Schmp. (°C)
	-3,6-dihydro-2 <i>H</i> -thiopyran-2-carbonitril		
3 a	2-[(4-Nitrophenyl)amino]-	Acetonitril, 20°C/14 d	B, 144–145
b	2-(<i>N</i> -Phenylacetamido)-	A, 20°C/30 min	C, 116–118
c	2-(<i>N</i> -Phenylbenzamido)-	A, 20°C/2.5 h	C, 144–145
	-3,6-dihydro-4(5)-methyl-2 <i>H</i> -thiopyran-2-carbonitril		
d	2-(<i>N</i> -Methylbenzamido)-	A, 20°C/3 d	C, 114–118
e	2-(<i>N</i> -Phenylacetamido)-	A, 20°C/30 min	C, 70–71.5
f	2-(2,2,2-Trifluor- <i>N</i> -phenylacetamido)-	A, 20°C/30 min	Ether/Hexan, 86–87.5
g	2-(<i>N</i> -Phenylbenzamido)-	A, 20°C/20 h	C, 141–142
h	2-[<i>N</i> -(4-Nitrophenyl)acetamido]-	A, 20°C/3 h	CCl ₄ /CH ₂ Cl ₂ , 185–188
i	2-[2,2,2-Trifluor- <i>N</i> -(4-nitrophenyl)-acetamido]-	A, 20°C/1.5 h	Benzol/Hexan, 151–153
k	2-[<i>N</i> -(4-Nitrophenyl)benzamido]-	A, 20°C/40 min	C, 173–175
	-3,6-dihydro-4,5-dimethyl-2 <i>H</i> -thiopyran-2-carbonitril		
l	2-(2,2,2-Trifluor- <i>N</i> -methylacetamido)-	A, 20°C/15 min	C, 37–38
m	2-(<i>N</i> -Methylbenzamido)-	A, 20°C/6 h	C, 134–137
n	2-(<i>N</i> -Phenylacetamido)-	A, 20°C/40 min	C, 97–99
o	2-(<i>N</i> -Phenylbenzamido)-	A, 20°C/1 h	C, 173–174
p	2-[(4-Nitrophenyl)amino]-	Benzol, 80°C/8 h	C, 148–149
q	2-[<i>N</i> -(4-Nitrophenyl)acetamido]-	A, 20°C/5 min	C, 198–199
r	2-[2,2,2-Trifluor- <i>N</i> -(4-nitrophenyl)-acetamido]-	A, 20°C/10 min	C, 137–140
s	2-[<i>N</i> -(4-Nitrophenyl)benzamido]-	A, 20°C/20 min	C, 216–217
t	2-[<i>N</i> -(4-nitrophenyl)benzamido]-3,6-diphenyl-3,6-dihydro-2 <i>H</i> -thiopyran-2-carbonitril	A, 20°C/14 d	C, 128–130
	-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-carbonitril		
4a	3-(2,2,2-Trifluor- <i>N</i> -methylacetamido)-	A, 20°C/15 min	Ether/Hexan 50–53
b	3-(<i>N</i> -Methylbenzamido)-	A, 20°C/2 h	B, 143–146
c	3-(<i>N</i> -Phenylacetamido)-	A, 10°C/5 min	C, 128–131
d	3-(2,2,2-Trifluor- <i>N</i> -phenylacetamido)-	A, 20°C/2 h	Ether/Hexan, 100–102
e	3-(<i>N</i> -Phenylbenzamido)-	A, 20°C/2 min	C, 152–153
f	3-[(4-Nitrophenyl)amino]-	A, 20°C/20 h	B, 145–150
g	3-[<i>N</i> -(4-Nitrophenyl)acetamido]-	A, 20°C/2 min	CH ₂ Cl ₂ /CCl ₄ , 150–152
h	3-[2,2,2-Trifluor- <i>N</i> -(4-nitrophenyl)-acetamido]-	A, 20°C/10 min	C, 136–137
i	3-[<i>N</i> -(4-Nitrophenyl)benzamido]-	A, 20°C/2 min	C, 169–173

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Reaktions- bedingungen	umkrist. aus Schmp. (°C)
	-2-thiabicyclo[2.2.2]oct-5-en-3-carbonitril		
k	3-(<i>N</i> -Methylbenzamido)-	A, 20°C/14 d	B, 181–183
l	3-Anilino-	A, 20°C/5 d	B, 148–150
m	3-(<i>N</i> -Phenylacetamido)-	A, 20°C/30 min	B, 163–165
n	3-(2,2,2-Trifluor- <i>N</i> -phenylacetamido)-	A, 20°C/3 h	C, 147–149
o	3-(<i>N</i> -Phenylbenzamido)-	A, 20°C/24 h	C, 130–132
p	3-[(4-Nitrophenyl)amino]-	A, 20°C/70 h	B, 176–181
q	3-[<i>N</i> -(4-Nitrophenyl)acetamido]-	A, 20°C/7 d	C, 130–133
r	3-[<i>N</i> -(4-Nitrophenyl)benzamido]-	A, 20°C/30 min	C, 175–180
s	7-(<i>N</i> -Phenylbenzamido)-6-thiabicyclo[3.2.1]non-8-en-7-carbonitril	A, 20°C/28 d	C, 170–179
t	12-(<i>N</i> -Phenylbenzamido)-10,9-(epithiomethano)anthracen-12-carbonitril	A, 20°C/6 d	C, 120–122

A: CH₂Cl₂, B: CH₂Cl₂/Ether, C: CH₂Cl₂/Hexan.

Tab. 3. Elementaranalysen der Cycloaddukte 3a–t und 4a–t

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse							
		C	H	N	S	C	H	N	S
3a	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₂ S (261.3)	Ber. 55.16	4.24	16.08	12.25	Gef. 55.00	4.10	16.14	12.15
b	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ OS (258.4)	Ber. 65.09	5.46	10.84	12.41	Gef. 64.58	5.45	10.87	12.50
c	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ OS (320.4)	Ber. 71.22	5.03	8.74	10.00	Gef. 71.17	4.90	8.77	10.23
d	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ OS (272.4)	Ber. 66.15	5.92	10.29	11.77	Gef. 65.89	5.77	10.32	11.84
e	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ OS (272.4)	Ber. 66.15	5.92	10.29	11.77	Gef. 65.59	5.95	10.08	11.52
f	C ₁₅ H ₁₃ F ₃ N ₂ OS (326.3)	Ber. 55.21	4.01	8.58	9.82	Gef. 55.14	3.70	8.63	9.58
g	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ OS (334.4)	Ber. 71.83	5.42	8.38	9.59	Gef. 71.63	5.22	8.50	9.75
h	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₃ S (317.4)	Ber. 56.77	4.76	13.24	10.10	Gef. 56.45	4.43	13.03	10.99
i	C ₁₅ H ₁₂ F ₃ N ₃ O ₃ S (371.3)	Ber. 48.52	3.26	11.32	8.63	Gef. 48.64	3.02	11.16	8.81
k	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ O ₃ S (379.4)	Ber. 63.31	4.51	11.07	8.45	Gef. 63.08	4.78	11.52	8.60
l	C ₁₁ H ₁₃ F ₃ N ₂ OS (278.3)	Ber. 47.47	4.71	10.07	11.52	Gef. 47.24	4.52	10.30	11.45
m	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ OS (286.4)	Ber. 67.10	6.34	9.78	11.20	Gef. 67.06	6.27	9.95	11.50
n	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ OS (286.4)	Ber. 67.10	6.34	9.78	11.20	Gef. 67.00	6.25	9.64	11.14
o	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ OS (348.5)	Ber. 72.38	5.78	8.04	9.20	Gef. 72.34	5.74	8.04	8.96
p	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₂ S (289.4)	Ber. 58.11	5.23	14.52	11.08	Gef. 57.92	5.13	14.39	10.97
q	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₃ S (331.4)	Ber. 57.99	5.17	12.68	9.67	Gef. 57.55	5.14	12.67	9.91
r	C ₁₆ H ₁₄ F ₃ N ₃ O ₃ S (385.4)	Ber. 49.87	3.66	10.90	8.32	Gef. 49.57	3.40	10.85	8.26
s	C ₂₁ H ₁₉ N ₃ O ₃ S (393.5)	Ber. 64.10	4.87	10.68	8.15	Gef. 63.58	4.67	10.24	8.23
t	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O ₃ S (517.6)	Ber. 71.93	4.48	8.12	6.19	Gef. 71.55	4.21	7.80	6.24
4a	C ₁₀ H ₉ F ₃ N ₂ OS (262.3)	Ber. 45.80	3.46	10.68	12.23	Gef. 45.27	3.11	10.81	12.46
b	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ OS (270.4)	Ber. 66.64	5.22	10.36	11.86	Gef. 66.43	5.07	10.38	11.82
c	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ OS (270.4)	Ber. 66.64	5.22	10.36	11.86	Gef. 66.46	5.06	10.31	11.95
d	C ₁₅ H ₁₁ F ₃ N ₂ OS (324.3)	Ber. 55.55	3.42	8.64	9.89	Gef. 55.45	3.24	8.72	10.07

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	Analyse							
		C	H	N	S	C	H	N	S
e	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ OS (332.4)	Ber. 72.26	4.85	8.43	9.65	Gef. 71.97	4.70	8.43	9.58
f	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₂ S (273.3)	Ber. 57.13	4.05	15.38	11.73	Gef. 56.95	4.37	15.44	11.89
g	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₃ S (315.4)	Ber. 57.13	4.15	13.32	10.17	Gef. 56.87	3.94	13.09	10.37
h	C ₁₅ H ₁₀ F ₃ N ₃ O ₃ S (369.3)	Ber. 48.78	2.73	11.38	8.68	Gef. 48.16	2.33	11.17	9.32
i	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ O ₃ S (377.4)	Ber. 63.65	4.00	11.13	8.49	Gef. 63.46	3.81	11.13	8.61
k	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ OS (284.4)	Ber. 67.58	5.67	9.85	11.27	Gef. 67.28	5.40	9.91	10.94
l	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ S (242.3)	Ber. 69.39	5.82	11.56	13.23	Gef. 69.04	6.06	11.31	13.15
m	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ OS (284.4)	Ber. 67.58	5.67	9.85	11.27	Gef. 67.26	5.64	10.14	11.62
n	C ₁₆ H ₁₃ F ₃ N ₂ OS (338.4)	Ber. 56.79	3.87	8.28	9.47	Gef. 56.79	3.60	8.35	9.66
o	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ OS (346.5)	Ber. 72.80	5.24	8.08	9.25	Gef. 72.53	5.01	8.25	9.42
p	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₂ S (287.3)	Ber. 58.52	4.56	14.62	11.16	Gef. 58.10	4.63	14.38	11.06
q	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ₃ S (329.4)	Ber. 58.34	4.59	12.76	9.73	Gef. 58.20	4.45	12.87	9.95
r	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₃ S (391.5)	Ber. 64.43	4.38	10.73	8.19	Gef. 64.38	4.16	10.78	8.48
s	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ OS (360.5)	Ber. 73.30	5.59	7.77	8.89	Gef. 72.63	5.39	7.59	8.59
t	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ OS (444.6)	Ber. 78.35	4.53	6.30	7.21	Gef. 78.19	4.67	6.44	7.38

Literatur

- ¹⁾ Teil der Dissertation von M. Zamkanej, Univ. Freiburg i. Br. 1978.
- ²⁾ C. R. Johnson, J. E. Keiser und J. C. Sharp, J. Org. Chem. **34**, 860 (1969); H. J. Reich und J. E. Trend, ebenda **38**, 2637 (1973); R. Benassi, U. Folli und D. Jarossi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 735; H. Allgeier und T. Winkler, Tetrahedron Lett. **1976**, 215.
- ³⁾ W. J. Middleton, J. Org. Chem. **30**, 1390 (1965).
- ⁴⁾ D. M. Vyas und G. W. Hay, Can. J. Chem. **49**, 3755 (1971); J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1975**, 180.
- ⁵⁾ J. A. Boerma, N. H. Nilsson und A. Senning, Tetrahedron **30**, 2735 (1974); S. Holm, J. A. Boerma, N. H. Nilsson und A. Senning, Chem. Ber. **109**, 1069 (1976).
- ⁶⁾ K. Friedrich und M. Zamkanej, Tetrahedron Lett. **1977**, 2139.
- ⁷⁾ W. Walter und H.-D. Bode, Liebigs Ann. Chem. **698**, 131 (1966).
- ⁸⁾ A. Reißert und K. Brüggemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 981 (1924).
- ⁹⁾ CIBA Ltd. Neth. Appl. 6500321 (14. Juli 1965) [Chem. Abstr. **64**, P 9634b (1966)]. Wir fanden für das Cyanthioformamid **1c** einen Schmp. von 128°C im Gegensatz zu dem im genannten Patent angegebenen von 61–62°C.
- ¹⁰⁾ Herrn Prof. Dr. H. Fritz, Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren.