

## En-Reaktionen mit Cyanothioformaniliden

Klaus Friedrich\* und Mohebullah Zamkanei<sup>1)</sup>

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

Eingegangen am 30. August 1978

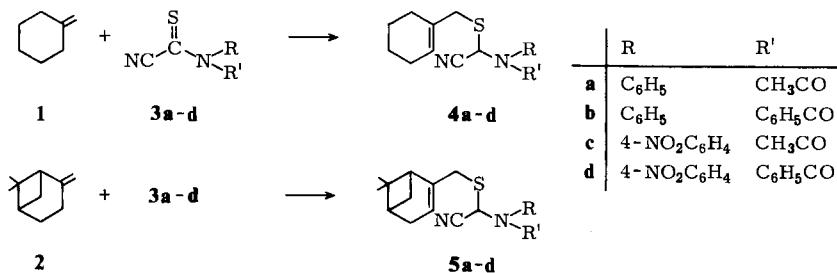
### Ene Reactions with Cyanothioformanilides

Cyanothioformanilides **3** react with methylenecyclohexane (**1**) and  $\beta$ -pinene (**2**) in boiling toluene to yield the adducts **4** and **5**, resp., according to the mechanistic scheme of an ene reaction.

En-Reaktionen<sup>2)</sup> von Thiocarbonylverbindungen sind in letzter Zeit vermehrt bearbeitet worden. Als Enophile wurden Thioketone<sup>3, 4)</sup> und elektronegativ substituierte Dithioameisensäureester<sup>5, 6)</sup> verwendet.

Wir fanden, daß auch Cyanothioformanilide sich als Enophile eignen, falls der für die Additionsfähigkeit der C=S-Doppelbindung nachteilige +M-Effekt des Amidstickstoffs durch Acylierung herabgesetzt wird. Eine ähnliche Zunahme der Reaktivität von Cyanothioformamiden durch N-Acylierung hatten wir bei Diels-Alder-Additionen<sup>7)</sup> festgestellt.

Mit Methylenecyclohexan (**1**) und  $\beta$ -Pinen (**2**) erhielten wir durch Umsetzung mit den Cyanothioformamiden **3a–d** die En-Addukte **4a–d** bzw. **5a–d**.



Die Reaktion erfordert 24 stdg. Erhitzen der Komponenten in siedendem Toluol.

Da bei der Bildung von **5** sowohl *endo*- als auch *exo*-Addition eintreten kann, sind diese Produkte als Diastereomerengemische zu erwarten. Die Aufspaltung des im Bereich von  $\delta = 6.67 - 6.96$  liegenden NMR-Signals des Methinprotons der  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -mercaptoponitril-Funktion weist auf das Vorliegen eines solchen Gemisches bei **5a, b** und **d** hin.

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. —  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: EM-390-Gerät, Varian Associates.

*N-Acetyl-N-phenylcyanthioformamid* (**3a**)<sup>7)</sup>, *N-Benzoyl-N-phenylcyanthioformamid* (**3b**)<sup>8)</sup>, *N-Acetyl-N-(4-nitrophenyl)cyanthioformamid* (**3c**)<sup>7)</sup> und *N-Benzoyl-N-(4-nitrophenyl)cyanthioformamid* (**3d**)<sup>7)</sup> waren bekannt.

**Darstellung der En-Addukte 4a–d und 5a–d.** *Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Etwa 30 mmol des Cyanthioformamids 3 wurden mit der doppelten berechneten Mengen an 1 oder 2 in 50 ml Toluol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit war die rote Farbe des Thioamids verschwunden. Nach Eindampfen i. Vak. nahm man den Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Ether auf und filtrierte die Lösung nach kurzem Kochen mit Aktivkohle. Das Filtrat wurde heiß mit Hexan versetzt und nach dem Erkalten der feste oder ölige Niederschlag abgetrennt. Die Wiederholung dieser Operation lieferte außer bei **4a** und **5d** kristalline Produkte.

Tab. 1. Namen und Schmelzpunkte der En-Addukte 4 und 5

Nr.	Name	Schmp. (°C)	Ausb. (%)
-[[(1-cyclohexen-1-ylmethyl)thio]-acetonitril]			
<b>4a</b>	( <i>N</i> -Phenylacetamido)-	Öl	55
<b>b</b>	( <i>N</i> -Phenylbenzamido)-	84–87	29
<b>c</b>	[ <i>N</i> -(4-Nitrophenyl)acetamido]-	85–86	71
<b>d</b>	[ <i>N</i> -(4-Nitrophenyl)benzamido]-	80–85	63
-[[[(6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)methyl]thio]acetonitril]			
<b>5a</b>	( <i>N</i> -Phenylacetamido)-	83–90	30
<b>b</b>	( <i>N</i> -Phenylbenzamido)-	71–75	63
<b>c</b>	[ <i>N</i> -(4-Nitrophenyl)acetamido]-	122.5–126	76.5
<b>d</b>	[ <i>N</i> -(4-Nitrophenyl)benzamido]-	Öl	40.5

Tab. 2. Elementaranalysen der En-Addukte 4 und 5

Nr.	Summenformel(Molmasse)	Analyse							
		C	H	N	S	C	H	N	S
<b>4a</b>	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}$ (300.4)	Ber. 67.97	6.71	9.32	10.67	Gef. 69.04	6.83	8.49	9.84
<b>b</b>	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}$ (362.5)	Ber. 72.90	6.12	7.73	8.85	Gef. 72.95	6.16	7.90	8.60
<b>c</b>	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (345.4)	Ber. 59.11	5.54	12.16	9.28	Gef. 58.32	5.34	12.19	10.30
<b>d</b>	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (407.5)	Ber. 64.84	5.19	10.31	7.87	Gef. 63.79	4.46	10.25	8.62
<b>5a</b>	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OS}$ (340.5)	Ber. 70.55	7.10	8.23	9.42	Gef. 70.76	7.42	8.04	9.65
<b>b</b>	$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{OS}$ (402.6)	Ber. 74.59	6.51	6.96	7.97	Gef. 73.76	6.57	6.89	8.34
<b>c</b>	$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (385.5)	Ber. 62.32	6.01	10.90	8.32	Gef. 61.74	5.79	10.91	8.36
<b>d</b>	$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (447.6)	Ber. 67.09	5.63	9.39	7.16	Gef. 67.11	5.59	9.19	7.07

Tab. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der En-Addukte **4** und **5** ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )

<b>4a</b>	1.63 (m, 4), 1.85 (s, 3), 2.06 (m, 4), 3.23 (s, 2), 5.73 (m, 1), 6.67 (s, 1), 7.43 (m, 5)
<b>b</b>	1.60 (m, 4), 2.04 (m, 4), 3.27 (m, 2), 5.71 (m, 1), 6.71 (s, 1), 7.24 (m, 10)
<b>c</b>	1.60 (m, 4), 1.87 (s, 3), 2.03 (m, 4), 3.24 (s, 2), 5.75 (m, 1), 6.74 (s, 1), 8.00 ( $\text{A}_2\text{X}_2$ , $J = 9$ Hz, 4)
<b>d</b>	1.62 (m, 4), 2.06 (m, 4), 3.33 (s, 2), 5.80 (m, 1), 6.82 (s, 1), 7.28 (m, 5), 7.84 ( $\text{A}_2\text{X}_2$ , $J = 9$ Hz, 4)
<b>5a</b>	0.86 (d, 3), 1.20 (m, 1), 1.30 (s, 3), 1.86 (s, 3), 2.0 – 2.6 (m, 5), 3.0 – 3.5 (m, 2), 5.60 (m, 1), 6.80/6.83 (d, 1), 7.35 – 7.70 (m, 5)
<b>b</b>	0.80 (s, 3), 1.18 (d, 1), 1.27 (s, 3), 1.93 – 2.60 (m, 5), 3.0 – 3.5 (m, 2), 5.58 (m, 1), 6.80/6.86 (d, 1), 7.29 (m, 5)
<b>c</b>	0.80 (d, 3), 1.12 (d, 1), 1.25 (s, 3), 1.90 (s, 3), 2.0 – 2.65 (m, 5), 3.0 – 3.5 (m, 2), 5.63 (m, 1), 6.80 (s, 1), 8.00 ( $\text{A}_2\text{X}_2$ , $J = 9$ Hz, 4)
<b>d</b>	0.83 (m, 3), 1.30 (s, 3), 1.15 – 1.70 (m, 2), 1.9 – 2.6 (m, 4), 3.05 – 3.7 (m, 2), 5.70 (m, 1), 6.93/6.96 (d, 1), 7.35 (m, 5), 7.88 ( $\text{A}_2\text{X}_2$ , $J = 9$ Hz, 4)

## Literatur

- <sup>1)</sup> Teil der Dissertation von *M. Zamkanei*, Univ. Freiburg i. Br. 1978.
- <sup>2)</sup> Übersicht: *H. M. R. Hoffmann*, Angew. Chem. **81**, 597 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 556 (1969).
- <sup>3)</sup> *W. J. Middleton*, J. Org. Chem. **30**, 1395 (1965).
- <sup>4)</sup> *H. Gotthardt*, Chem. Ber. **105**, 2004 (1972).
- <sup>5)</sup> *J. A. Boerma, N. H. Nilsson* und *H. Senning*, Tetrahedron **30**, 2735 (1974).
- <sup>6)</sup> *B. S. Snider, N. J. Hrib* und *L. Fuzesi*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7115 (1976).
- <sup>7)</sup> *K. Friedrich* und *M. Zamkanei*, Chem. Ber. **112**, 1867 (1979).
- <sup>8)</sup> *A. Reißert* und *K. Brüggemann*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 981 (1924).

[320/78]