

Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, XXIX<sup>1)</sup>

## Sauerstoffverschiebung bei Sulfonylazid-Additionen an (Ethyl- und Phenylthioethinyl)amine

Dirk Frank, Gerhard Himbert und Manfred Regitz\*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Pfaffenbergstraße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 11. März 1977

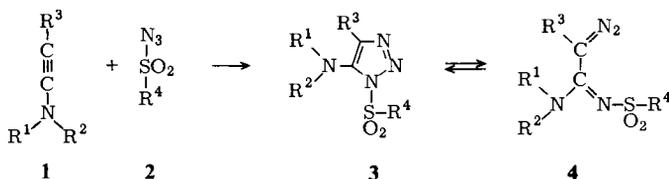
Die (Ethyl- und Phenylthioethinyl)amine **5a–d** addieren 4-Nitrophenylazid zu den 1,2,3-Triazolen **6a–d**. Im Gegensatz dazu reagieren Sulfonylazide mit den gleichen Alkinen unter Stickstoffabspaltung und Sauerstoffverschiebung zu den Thiooxalamidin-S-ethyl(und phenyl)estern **9a–h**. Der Reaktionsablauf wird diskutiert.

### Investigations on Diazo Compounds and Azides, XXIX<sup>1)</sup>

#### Oxygen Shift in Sulfonyl Azide Additions to (Ethyl- and Phenylthioethinyl)amines

The (ethyl- and phenylthioethinyl)amines **5a–d** add 4-nitrophenyl azide to form the 1,2,3-triazoles **6a–d**. In contrast to this result the reaction of sulfonyl azides with the same alkynes leads to nitrogen evolution and oxygen shift with formation of *S*-ethyl (and phenyl) amidinothioformates **9a–h**. The reaction mechanism is discussed.

Inamine **1** addieren Sulfonylazide **2** regiospezifisch zu den 5-Amino-1,2,3-triazolen **3**, die in Abhängigkeit von den Substituenten R<sup>1</sup>–R<sup>4</sup> zu Diazoacetamidinen **4** isomerisieren bzw. in Lösung mit diesen im Gleichgewicht stehen<sup>2–7)</sup>.



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> = Alkyl, Aryl; R<sup>3</sup> = H<sup>2)</sup>, Alkyl<sup>3)</sup>, Aryl<sup>3)</sup>, Carbonyl<sup>4)</sup>, Phosphoryl<sup>5)</sup>, MR<sub>3</sub> (M = Si, Ge, Sn)<sup>6)</sup>, MR<sub>2</sub> (M = As, Sb)<sup>7)</sup>

Die zu **4** führende Reaktion ist systematisch als Diazogruppen-Übertragung<sup>8)</sup> einzuordnen; sie sollte auch Diazoacetamidine mit S-haltigen Resten am Diazokohlenstoff zugänglich machen

<sup>1)</sup> XXVIII. Mitteil.: H. Heydt und M. Regitz, Liebigs Ann. Chem. **1978**, im Druck.

<sup>2)</sup> G. Himbert und M. Regitz, Chem. Ber. **105**, 2963 (1972).

<sup>3)</sup> G. Himbert und M. Regitz, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1505.

<sup>4)</sup> G. Himbert und M. Regitz, Synthesis **1972**, 571.

<sup>5)</sup> G. Himbert und M. Regitz, Chem. Ber. **107**, 2513 (1974).

<sup>6)</sup> G. Himbert, D. Frank und M. Regitz, Chem. Ber. **109**, 370 (1976).

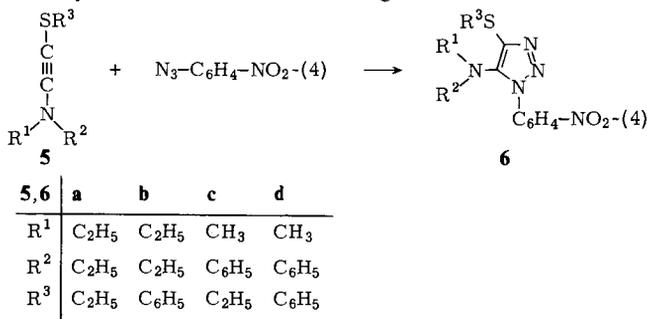
<sup>7)</sup> D. Frank, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1976.

<sup>8)</sup> Zusammenfassungen: M. Regitz, Angew. Chem. **79**, 786 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 733 (1967); M. Regitz, Synthesis **1972**, 351; M. Regitz, Diazoalkane, 1. Aufl., G. Thieme, Stuttgart 1977.

(4,  $R^3 = SR$ ). Diesen kommt insofern besonderes Interesse zu, als die Herstellung schwefel-substituierter Diazoalkane bisher nicht möglich war<sup>9,10</sup>.

### Umsetzung mit 4-Nitrophenylazid

Die (Ethyl- und Phenylthioethyl)amine **5a–d**<sup>11</sup>) addieren glatt 4-Nitrophenylazid zu 1:1-Addukten, denen die Triazolstrukturen **6a–d** zukommen. Die angenommene Orientierung des 1,3-Dipols entspricht dem üblichen Cycloadditionsverhalten von Aziden gegenüber Inaminen<sup>12</sup>). Das Fehlen von Diazovalenzschwingungen in den IR-Spektren (KBr und  $CHCl_3$ ) schließt das Vorhandensein von Diazoisomeren gemäß **4** aus. Im allgemeinen sind erst stärkere Elektronenakzeptoren wie die Cyangruppe<sup>13</sup>) oder der Sulfonylrest<sup>2–7</sup>) zur Ringöffnung von 1,2,3-Triazolen befähigt, während nitro-substituierte Phenylreste hierzu nicht in der Lage sind.



Die analytischen und  $^1H$ -NMR-Daten sowie die Massenspektren, in denen die  $M^+ - 28$ -Fragmente die Stickstoffabspaltung anzeigen (s. Tab. 1 und 2), stehen im Einklang mit den Triazolstrukturen **6a–d**.

### Umsetzung mit Arylsulfonylaziden

Im Gegensatz zu den Cycloadditionen mit 4-Nitrophenylazid stehen die Umsetzungen der Inamine **5a–d** mit den Arylsulfonylaziden **2a** und **b**; sie liefern weder, wie man erwarten durfte, die Triazole **7** noch die ringoffenen 2-Diazo-2-thioacetamide **8**. An ihrer Stelle ergibt die von Stickstoffentwicklung begleitete Reaktion farblose bis hellgelbe Verbindungen, denen auf Grund analytischer und spektroskopischer Daten die Konstitution von Oxalamidinthioestern **9a–h** zukommt. In ihren  $^1H$ -NMR-Spektren ( $CDCl_3$ ) findet man alle Protonen der ursprünglichen Cycloadditionspartner wieder (s. Tab. 4). Eine Analyse der IR-Spektren (KBr) zeigt zudem, daß die typischen Absorptionen der Sulfonylgruppe<sup>14</sup>) fehlen, wohl aber intensive Banden im Bereich von  $1067 - 1111\text{ cm}^{-1}$  auftreten, die man Sulfinylgruppen zuordnen muß<sup>15</sup>). Carbonylbanden bei  $1670$  bis

<sup>9</sup>) U. Schöllkopf und E. Wiscott, Liebigs Ann. Chem. **694**, 44 (1966).

<sup>10</sup>) D. N. Lemal und E. H. Banitt, Tetrahedron Lett. **1964**, 245.

<sup>11</sup>) S. Y. Delavarenne und H. G. Viehe, Tetrahedron Lett. **1969**, 4761.

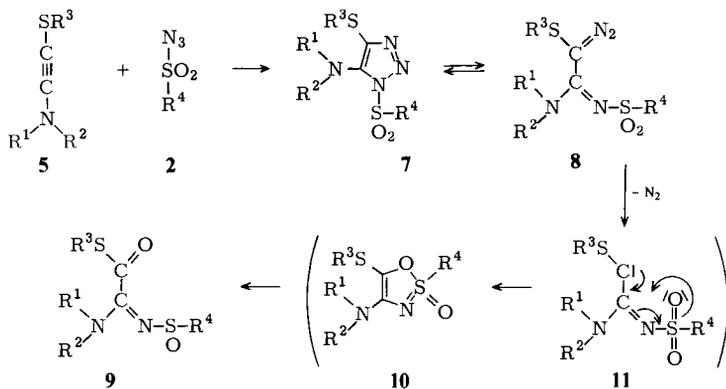
<sup>12</sup>) Siehe Lit. <sup>2–7</sup>) sowie dort zitierte weitere Literatur.

<sup>13</sup>) M. E. Hermes und F. D. Marsh, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4760 (1967).

<sup>14</sup>) Die Absorptionen der antisymmetrischen und symmetrischen  $SO_2$ -Schwingungen in 2-Diazoacetamiden gemäß **4** treten in den Bereichen um  $1280$  und  $1150\text{ cm}^{-1}$  auf; in den isomeren 1,2,3-Triazolen gemäß **3** findet man sie um  $1390$  und  $1180\text{ cm}^{-1}$ . Siehe hierzu Lit. <sup>2–7</sup>).

<sup>15</sup>) L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 261, D. Steinkopf, Darmstadt 1966.

1700  $\text{cm}^{-1}$  sowie intensive Absorptionen im Bereich von 1540–1560  $\text{cm}^{-1}$ , die wir der C=N-Bindung im Amidinteil von **9a–h** zuordnen (s. Tab. 4), stehen im Einklang mit dieser Vorstellung. Exemplarisch aufgenommene Massenspektren von **9a** und **b** lassen neben den Molmassen u. a. Fragmente erkennen, die durch Abspaltung von Sauerstoff ( $\text{M}^+ - \text{O}$ ) und den Thioresten ( $\text{M}^+ - \text{R}^3\text{S}$ ) zustande kommen (s. Fußnoten<sup>15</sup>) und <sup>16</sup>) in Tab. 4).



7-11	a	b	c	d
$\text{R}^1$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$
$\text{R}^2$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$
$\text{R}^3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$
$\text{R}^4$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(4)$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-(4)$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(4)$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-(4)$
<b>e</b>	<b>f</b>	<b>g</b>	<b>h</b>	
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(4)$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-(4)$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(4)$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-(4)$	

Für die Bildung der Oxalsäurederivate **9** scheint uns die Reaktionsfolge **5 + 2** → **7** → **8** → **11** → **10** → **9** verantwortlich zu sein. Geht man, wie durch zahlreiche Analogiebeispiele belegt ist<sup>2-7)</sup>, von einer einleitenden Cycloaddition zwischen **5** und **2** zu **7** aus, so darf man annehmen, daß die 1,2,3-Triazole zumindest in bescheidenem Ausmaß mit dem Diazoisomeren **8** im Gleichgewicht stehen<sup>2-7)</sup>. Die Vermutung, daß die schwefelsubstituierten Diazoalkane **8** thermisch unbeständig sind, kann experimentell nicht überprüft werden, da man Verbindungen dieses Typs bisher nicht kennt. Über ihre spontane Umwandlung in die Carbene **11** scheint aber ein plausibler Weg zu den Oxalsäurederivaten **9** zu führen, wobei den heterocyclischen Zwischenstufen **10** eine Schlüsselrolle bei der Sauerstoff-Übertragung zukommt.

Unterstützt wird diese Vorstellung durch die Beobachtung von Gompper und Schönafinger, daß das Diazomalonsäurederivat **12** unter thermischen oder photolytischen Bedingungen in guter Ausbeute das Mesoxalsäurederivat **13** liefert<sup>16)</sup>; unterschiedlich sind lediglich die Reak-

<sup>16)</sup> R. Gompper und K. Schönafinger, persönliche Mitteilung vom 3. 5. 1976; s. auch R. Gompper und K. Schönafinger, Tetrahedron Lett. 1977, im Druck.

tionsbedingungen, was auf die Beständigkeit von **12** zurückzuführen ist. **13** ist durch Röntgenstrukturanalyse abgesichert <sup>16)</sup>.



Eine weitere Sauerstoff-Übertragung, allerdings von einem *N*-Oxid auf benachbarten Carbenkohlenstoff, wurde bei der Thermolyse bzw. Photolyse von 2-(1-Diazoalkyl)pyridin-*N*-oxiden beobachtet <sup>17)</sup>.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock, unkorrigiert. – IR-Spektren: Beckman IR-4. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard, 37°C). – Massenspektren: Varian MAT 311, 70 eV. – Elementaranalysen: Ultramikroschnellverfahren nach *Walisch* <sup>18)</sup>.

### Inamine

Die Inamine **5a–c** sind bereits beschrieben <sup>11)</sup>.

*N*-Methyl-*N*-(phenylthioethyl)anilin (**5d**): Die Lösung von 20.5 g (0.10 mol) (1,2-Dichlorvinyl)phenylsulfid <sup>19)</sup> in 100 ml Ether wird unter Stickstoff bei –50°C mit 0.22 mol Lithium-*N*-methylanilid in 300 ml Ether <sup>20)</sup> versetzt. Man rührt anschließend 1 h bei Raumtemp., versetzt mit 500 ml Eiswasser und trocknet die Etherphase über Calciumchlorid. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. löst man in 40 ml Ether, kühlt im Eisbad, reibt an und versetzt nach Maßgabe der Kristallisation mit 20 ml Petrolether (40–80°C). Ausb. 12.1 g (51%) **5d**; aus Ether/Petrolether (40–80°C) farblose Kristalle vom Schmp. 83–85°C. – IR (KBr): 2140 cm<sup>-1</sup> (C≡C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.40 (s, N–CH<sub>3</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NS (239.3) Ber. C 75.29 H 5.48 N 5.85 Gef. C 74.9 H 5.44 N 5.7

Tab. 1. Hergestellte 5-Amino-4-ethyl(und phenyl)thio-1-(4-nitrophenyl)-1,2,3-triazole (**6a–d**)

-1,2,3-triazol	% Ausb./ Reaktionszeit	Zers.-P.	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
5-Diethylamino-4-ethylthio-1-(4-nitrophenyl)- ( <b>6a</b> )	56/4h	92°C	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S (321.4)	Ber. 52.32 5.96 21.79 Gef. 52.8 5.96 21.7
5-Diethylamino-1-(4-nitrophenyl)-4-phenylthio- ( <b>6b</b> )	86/2h	115°C	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S (369.5)	Ber. 58.51 5.18 18.95 Gef. 58.1 5.14 19.5
4-Ethylthio-5-( <i>N</i> -methylanilino)-1-(4-nitrophenyl)- ( <b>6c</b> )	45/2d	90–92°C	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S (355.4)	Ber. 57.45 4.82 19.70 Gef. 57.0 4.78 19.7
5-( <i>N</i> -Methylanilino)-1-(4-nitrophenyl)-4-phenylthio- ( <b>6d</b> )	18/2d	110°C	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S (403.5)	Ber. 62.15 4.24 17.35 Gef. 62.0 4.20 17.3

<sup>17)</sup> R. A. Abramovitch, C. S. Menon, M. Murata und E. M. Smith, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 693; H. Güsten und E. F. Ullmann, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1009 (1976).

<sup>18)</sup> W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

<sup>19)</sup> N. W. Cusa und H. McCombie, J. Chem. Soc. **1937**, 767.

<sup>20)</sup> A. C. Cope, P. A. Trumbull und E. R. Trumbull, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2844 (1958).

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Daten der 5-Amino-4-ethyl(und phenyl)thio-1-(4-nitrophenyl)-1,2,3-triazole **6a–d**

1,2,3-Triazol	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ in ppm		MS ( $m/e$ , in Klammern Intensität in %)	
	N-Alkyl	S-Alkyl	$M^+$	weitere Fragmente
<b>6a</b>	1.02 (t, N–C–CH <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup> 3.18 (q, N–CH <sub>2</sub> ) <sup>a)</sup>	1.39 (t, S–C–CH <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup> 3.13 (q, S–CH <sub>2</sub> ) <sup>a)</sup>	321(1)	293(81), 264(100), 232(82), 221(21)
<b>6b</b>	0.92 (t, N–C–CH <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup> 3.16 (q, N–CH <sub>2</sub> ) <sup>a)</sup>	–	369(0)	341(100), 308(33), 264(16), 232(73), 218(55), 150(95)
<b>6c</b>	3.26 (s, N–CH <sub>3</sub> )	1.30 (t, S–C–CH <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup> 2.99 (q, S–CH <sub>2</sub> ) <sup>a)</sup>	355(1)	327(61), 298(100), 264(29), 252(20), 219(19)
<b>6d</b>	3.07 (s, N–CH <sub>3</sub> )	–	403(0)	375(100), 298(21), 219(26), 205(20)

a)  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz.Tab. 3. Hergestellte Oxalamidinthioester **9a–h**

-1-amidino- thioformat	% Ausb./ Reaktionszeit	Schmp. °C (umkrist. aus)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
$N^1, N^1, S$ -Triethyl- $N^2$ - ( <i>p</i> -tolylsulfinyl)- ( <b>9a</b> )	74/24 h	a)	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (326.5)	Ber. 55.18	6.79	8.58
$N^1, N^1, S$ -Triethyl- $N^2$ - (4-nitrophenylsulfinyl)- ( <b>9b</b> )	73/24 h	123–124 (Ethanol)	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ (357.5)	Ber. 47.04	5.36	11.75
$N^1, N^1$ -Diethyl- $S$ - phenyl- $N^2$ -( <i>p</i> -tolyl- sulfinyl)- ( <b>9c</b> )	89/3 h	93–94 (Ethanol/ Ether)	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (374.5)	Ber. 60.94	5.92	7.48
$N^1, N^1$ -Diethyl- $N^2$ - (4-nitrophenylsulfinyl)- $S$ -phenyl- ( <b>9d</b> )	76/3 h	105–107 (Ethanol)	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ (405.5)	Ber. 53.32	4.72	10.36
$S$ -Ethyl- $N^1$ -methyl- $N^1$ -phenyl- $N^2$ -( <i>p</i> -tolyl- sulfinyl)- ( <b>9e</b> )	56/2 d	108 (Ethanol)	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (360.5)	Ber. 59.97	5.59	7.77
$S$ -Ethyl- $N^1$ -methyl- $N^2$ - (4-nitrophenylsulfinyl)- $N^1$ -phenyl- ( <b>9f</b> )	75/2 d	134–136 (Ethanol)	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ (391.5)	Ber. 52.16	4.38	10.73
$N^1$ -Methyl- $N^1, S$ -di- phenyl- $N^2$ -( <i>p</i> -tolyl- sulfinyl)- ( <b>9g</b> )	87/2 d	128 (Chloroform/ Ether)	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (408.5)	Ber. 64.68	4.94	6.86
$N^1$ -Methyl- $N^2$ -(4-ni- trophenylsulfinyl)- $N^1, S$ -diphenyl- ( <b>9h</b> )	83/24 h	162–163 <sup>b)</sup> (Chloroform/ Ether)	$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ (439.5)	Ber. 57.39	3.90	9.56

a) Öl, Reinigung durch Säulenchromatographie (s. S. 188). b) Zers.-P.

**Umsetzung mit 4-Nitrophenylazid**

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 5-Amino-4-ethyl (und phenyl)thio-1-(4-nitrophenyl)-1,2,3-triazole **6a–d**: Die Mischung aus 0.82 g (5.0 mmol) 4-Nitrophenylazid<sup>21)</sup> und 5.0 mmol

<sup>21)</sup> C. Grundmann in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 10/3, S. 804, Thieme, Stuttgart 1965.

(Thioethyl)amin **5a–d** in 20 ml wasserfreiem Ether wird unter Licht- und Luftausschluß gerührt. Nach den in Tab. 1 angegebenen Reaktionszeiten kühlt man im Eisbad und saugt ab. Lösen in wenig Chloroform und Zusatz von Ether liefert farblose bis blaßgelbe Kristalle. Analytische und spektroskopische Daten s. Tab. 1 und 2.

#### Umsetzung mit Sulfonylaziden

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Oxalamidinthioester **9a–g**: Die Lösung von 5.0 mmol (Ethyl- bzw. Phenylthioethyl)amin **5a–d** in 10 ml wasserfreiem Ether wird bei Raumtemp. unter Rühren zur Lösung von 5.0 mmol Sulfonylazid<sup>22)</sup> in 10 ml wasserfreiem Ether getropft. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung und weiterem Rühren (s. Tab. 3) bei Raumtemp. wird auf 0°C abgekühlt und abgesaugt. Im Falle von **9a** dampft man nach beendeter Umsetzung i. Vak. ein und chromatographiert den öligen Rückstand an 100 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit 1200 ml Essigester. Das gelbe, ölige **9a** läßt sich nicht unzersetzt destillieren. Analytische Daten von **9a–g** s. Tab. 3.

Tab. 4. IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Oxalamidinthioester **9a–h**

Oxalamidinthioester	IR (KBr) cm <sup>-1</sup>			<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ in ppm	
	C=O	C=N	S=O	N-Alkyl	S-Alkyl
<b>9a</b> <sup>a)</sup>	1672	1557	1100	1.17 (t, N–C–CH <sub>3</sub> ) <sup>e)</sup>	1.40 (t, S–C–CH <sub>3</sub> ) <sup>e)</sup>
			1075 <sup>b)</sup>	2.97–3.71 (m, N–CH <sub>2</sub> ) <sup>d)</sup>	2.97–3.71 (m, S–CH <sub>2</sub> ) <sup>d)</sup>
<b>9b</b> <sup>e)</sup>	1667	1557	1111	1.20 (t, N–C–CH <sub>3</sub> ) <sup>e)</sup>	1.42 (t, S–C–CH <sub>3</sub> ) <sup>e)</sup>
			1098	3.47 (q, N–CH <sub>2</sub> )	3.22 (q, S–CH <sub>2</sub> )
<b>9c</b>	1677	1555	1104	1.14 (t, N–C–CH <sub>3</sub> ) <sup>e)</sup>	–
			1076	3.44 (q, N–CH <sub>2</sub> )	–
<b>9d</b>	1706	1560	1081	1.16 (t, N–C–CH <sub>3</sub> ) <sup>e)</sup>	–
			1067	3.48 (q, N–CH <sub>2</sub> )	–
<b>9e</b>	1664	1553	1098	3.42 (s, N–CH <sub>3</sub> )	1.00 (t, S–C–CH <sub>2</sub> ) <sup>e)</sup>
			1076	–	2.87 (q, S–CH <sub>2</sub> )
<b>9f</b>	1672	1539	1111	3.44 (s, N–CH <sub>3</sub> )	1.02 (t, S–C–CH <sub>3</sub> ) <sup>e)</sup>
			1099	–	2.90 (q, S–CH <sub>2</sub> )
<b>9g</b>	1681	1550	1103	3.41 (s, N–CH <sub>3</sub> )	–
			1080	–	–
<b>9h</b>	1685	1540	1092	3.41 (s, N–CH <sub>3</sub> )	–
			1080	–	–

<sup>a)</sup> MS (70 eV): *m/e* = 326 (18%, M<sup>+</sup>), 310 (3), 278 (8), 265 (5), 139 (100), 99 (53).

<sup>b)</sup> Film.

<sup>c)</sup> <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz.

<sup>d)</sup> N–CH<sub>2</sub>- und S–CH<sub>2</sub>-Quartett sind überlagert.

<sup>e)</sup> MS (70 eV): *m/e* = 357 (23%, M<sup>+</sup>), 341 (13), 296 (15), 235 (76), 170 (82), 99 (100).

*N*<sup>1</sup>-Methyl-*N*<sup>2</sup>-(4-nitrophenylsulfinyl)-*N*<sup>1</sup>,*S*-diphenyl-1-amidinothioformat (**9h**): 1.20 g (5.0 mmol) **5d** und 1.14 g (5.0 mmol) 4-Nitrobenzolsulfonylazid<sup>22)</sup> in 15 ml Chloroform werden 10 min unter Rückfluß erhitzt. Man beläßt 24 h bei Raumtemp., versetzt mit 15 ml Ether, kühlt bei 0°C und saugt ab. Analytische Daten von **9h** s. Tab. 3.

<sup>22)</sup> D. L. Rector und R. E. Harmon, J. Org. Chem. **31**, 2837 (1966).