

DIELS-ALDER-REAKTIONEN MIT CYANTHIOFORMAMIDEN.

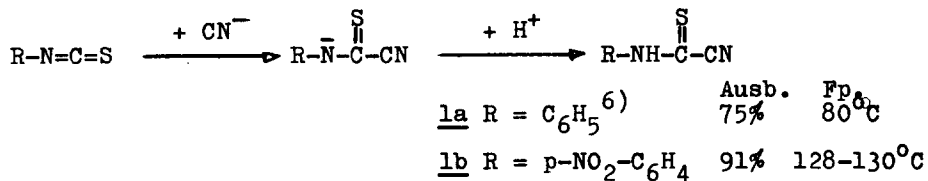
Klaus Friedrich* und Mohebullah Zamkanej
 Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i.Br.
 7800 Freiburg i.Br., Albertstraße 21
 West Germany

(Received in Germany 14 April 1977; received in UK for publication 9 May 1977)

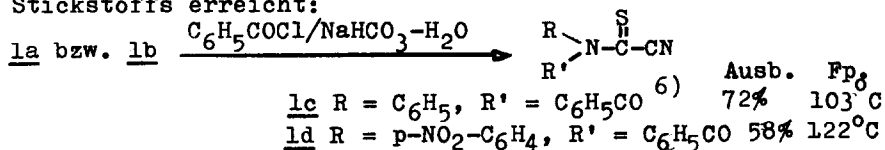
Die dienophilen Eigenschaften der Thiocarbonylgruppe sind bis jetzt erst in geringem Umfang genützt worden¹⁾. Untersuchungen in dieser Richtung sind bekannt über fluorierte Thiocarbonylverbindungen²⁾, Thiophosgen²⁻⁴⁾ und Cyandithioameisensäuremethylester⁵⁾.

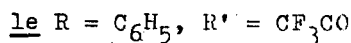
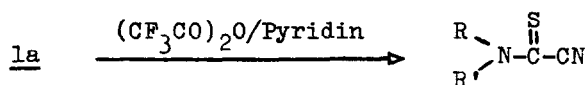
Wir fanden, daß Cyanthioformamide mit vorzugsweise elektronegativen Substituenten sich bei Raumtemperatur mit 1,3-Dienen zu Diels-Alder-Addukten umsetzen lassen. Sie sind im Gegensatz zu den meisten eingangs erwähnten Thiocarbonylverbindungen bis über 100°C thermisch stabil, auch wenn der für die Dienophilie der C=S-Gruppe nachteilige Einfluß des Amidstickstoffs durch Phenyl-, p-Nitrophenyl- oder Acylreste verringert wird.

Die Cyanthioformamide 1a, 1b werden durch Addition von Cyanidionen an die entsprechenden Isothiocyanate in wässriger Suspension bei 0-20°C und anschließendes Ansäuern erhalten:



Eine beträchtliche Steigerung der Dienophilie wird durch eine zusätzliche Acylierung des Stickstoffs erreicht:





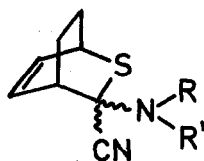
Die Verbindung 1e wurde wegen ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit nicht isoliert, sondern direkt weiter umgesetzt.

Die Reaktion mit Dienen in CH_2Cl_2 bei $20^\circ C$ ergab folgende Produkte:

Cyclohexadien-1.3 mit 1a^{a)}, 1b bzw. 1e^{b)} lieferte 2, 3 bzw. 4,

Cyclopentadien mit 1b bzw. 1c ergab 5 bzw. 6,

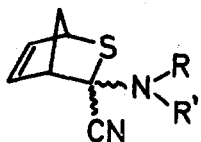
Isopren mit 1d die Verbindung 7 und Anthracen mit 1c die Verbindung 8



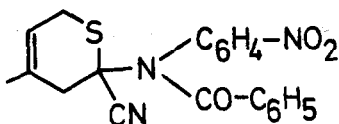
		Ausb.	Fp.
<u>2</u>	R = C ₆ H ₅ , R' = H	50%	148-150°C
<u>3</u>	R = p-NO ₂ -C ₆ H ₄ , R' = H	72%	179-181°C
<u>4</u>	R = C ₆ H ₅ , R' = CF ₃ CO	60%	147-149°C

a) Reaktionstemperatur $40^\circ C$

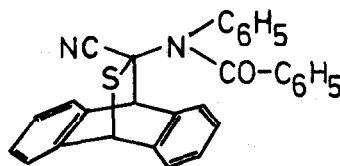
b) in Pyridin



		Ausb.	Fp.
<u>5</u>	R = p-NO ₂ -C ₆ H ₄ , R' = H	70%	150°C
<u>6</u>	R = C ₆ H ₅ , R' = C ₆ H ₅ CO	80%	152-153°C



7 68% Fp. 173-175°C



8 24% Fp. 120-122°C (durch beginnende Retrosplaltung unscharf)

Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, IR- und ¹H-NMR-Spektren identifiziert.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

- 1) J.Hamer, 1.4-Cycloaddition Reactions, Acad.Press 1967, S. 211-215
- 2) W.J.Middleton, J.Org.Chem. 30, 1390 (1965).
- 3) M.S.Raasch, J.Org.Chem.40, 161 (1975).
- 4) H.J.Reich und J.E.Trend, J.Org.Chem. 38, 2637 (1973).
- 5) D.M.Vyas und G.W.Hay, Canad.J.Chem. 49, 3755 (1971).
- 6) A.ReiBert und K.Brüggemann, Ber. 57, 981 (1924).