

C-Sulfonyl-thioformamide als Thiocarbamoylierungsreagenzien

Nils Henning NILSSON und Alexander SENNING

Chemisches Institut der Universität Aarhus, DK-8000 Aarhus C,
Dänemark

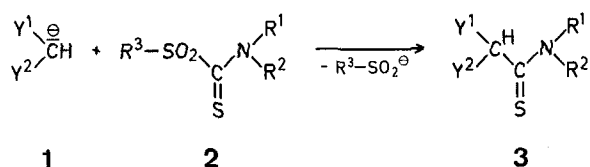
Sören KARLSSON und Jan SANDSTRÖM

Institut für Organische Chemie der Universität Lund, Chemisches
Zentrum, S-22007 Lund 7, Schweden

C-Sulfonyl-thioformamide^{1,2} (**2**) verhalten sich gegenüber zahlreichen Nucleophilen als Thiocarbamoylierungsreagenzien. Beispiele für geeignete Nucleophile sind Carbanionen, das Cyanid-Ion, Azid-Ion, Hydroxid-Ion, Phenolat-Ionen, Thiophenolat-Ionen, aliphatische Amine und Phenylhydrazin.

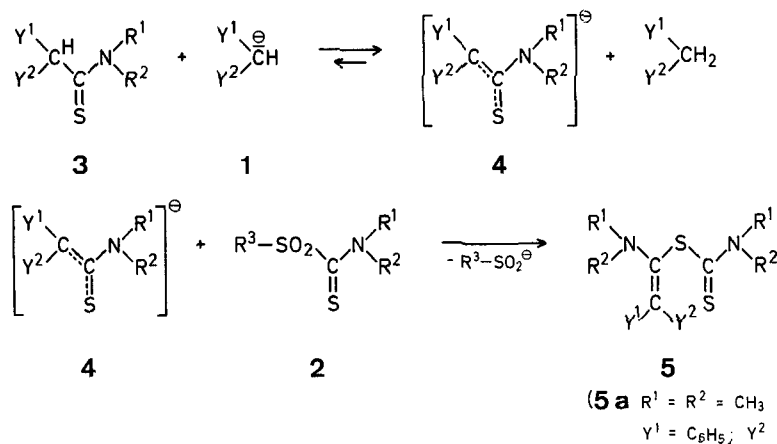
Im folgenden werden die besonders glatt verlaufenden Thiocarbamoylierungen von Carbanionen (unter C—C-Verknüpfung), des Cyanid-Ions und des Azid-Ions (unter Bildung von 1,2,3,4-Thiatriazolen) beschrieben.

Die Thiocarbamoylierung von Carbanionen (**1**) mit C-Sulfonyl-thioformamiden (**2**) ergibt substituierte Thiocarbonsäureamide (**3**). Die Carbanionen wurden aus den aktivierten Methylen-Verbindungen mit Natriumhydrid (Methode A) oder Natrium-*t*-amylat (Methode B) erzeugt. In Tab. 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.



$\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$	3	R^1	R^2	Y^1	Y^2
	a	CH_3	CH_3	C_6H_5	$-\text{CN}$
	b	CH_3	CH_3	C_6H_5	$-\text{CO}-\text{CH}_3$
	c	CH_3	CH_3	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CO}-\text{CH}_3$
	d	CH_3	CH_3	$-\text{CO}-\text{CH}_3$	$-\text{CO}-\text{CH}_3$
	e	CH_3	CH_3	$-\text{CO}-\text{CH}_3$	$-\text{COOCH}_3$

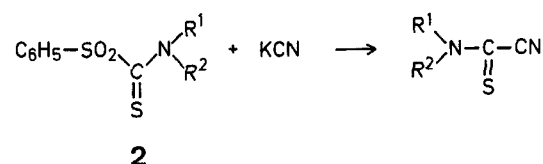
Die unter Umständen in erheblichem Maße eintretende weitere Thioacylierung des aus **3** durch Protonen-Austausch mit dem Carbanion **1** gebildeten, resonanz-stabilisierten Anions **4** läßt sich durch Anwendung eines Überschusses an Carbanion **1** unterdrücken.



Verbindungen des Typs **5** konnten in der neutralen Phase N.M.R.-spektroskopisch nachgewiesen werden. In einem Fall (**5a**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{Y}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Y}^2 = -\text{CO}-\text{CH}_3$) gelang es, die Verbindung in kristalliner Form zu erhalten.

Die Thiocarbonsäureamide **3** geben im N.M.R.-Spektrum ein Singulett für das Methin-Proton ($\delta = 5.1-7.3$ ppm). In Deuteriochloroform ist **3c** teilweise und **3d** völlig enthiolisiert. Sowohl **3** als auch **5** geben bei Raumtemperatur Dubletts bei $\delta = 3.4$ ppm für die Dimethylamino-Protonen der Thioamid-Gruppe. Die Verbindungen **5** zeigen außerdem ein Singulett für die entsprechenden Protonen der Enamin-Gruppe, was auf eine schnelle Rotation um diese C—N-Bindung deutet.

N,N-Disubstituierte Cyan-thioformamide (**6**) lassen sich durch Umsetzung von C-Sulfonyl-thioformamiden (**2**) mit Kaliumcyanid leicht und unter schonenden Bedingungen herstellen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.



- 6a** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$
b $\text{R}^1-\text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_4-$
c $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$

Bisher war nur das N,N-Dimethyl-cyanthioformamid (**6a**) bekannt, das ausgehend von Dithiooxamid nach einer auf-

Tab. 1. Produkte der Umsetzung von aktivierten Methylen-Verbindungen (**1**) mit C-Phenylsulfonyl-N,N-dimethyl-thioformamid (**2**)

Produkt	Methode (Reaktionsdauer)	Ausbeute %	F (umkristallisiert aus)	Analysenwerte
3a	A (2 h)	75	109–109.5° (CH ₃ OH)	Lit. ³ : F nicht angegeben
3b	A (2 h)	93	105–106° (CCl ₄)	C ₁₂ H ₁₅ NS ber. C 65.1 H 6.83 N 6.33 S 14.5 gef. 64.8 6.84 6.35 14.6
3c	B (5 h)	25	112–113° (C ₆ H ₁₂)	C ₁₃ H ₁₅ NOS ber. C 62.6 H 6.07 N 5.62 S 12.9 gef. 62.5 6.13 5.63 12.9
3d	B (13 h)	45	124–125° (C ₇ H ₈)	C ₈ H ₁₃ NO ₂ S ber. C 51.3 H 7.00 N 7.48 S 17.1 gef. 51.2 6.96 7.41 17.1
3e	B (4 h)	59	88–89° (C ₆ H ₁₂)	C ₈ H ₁₃ NO ₃ S ber. C 47.3 H 6.45 N 6.90 S 15.8 gef. 47.3 6.46 6.89 15.9
5a		40	148–149° (C ₆ H ₁₂)	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ OS ₂ ber. C 58.4 H 6.54 N 9.08 S 20.8 gef. 58.2 6.48 9.16 20.7

