

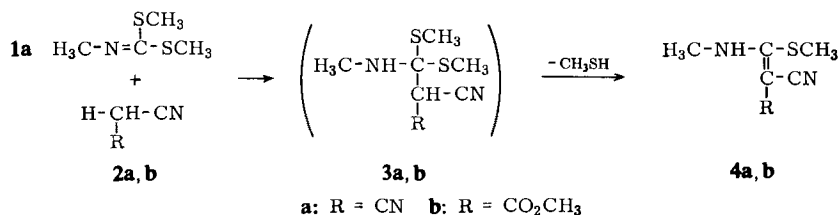
Carl Metzger und Richard Wegler

Über Reaktionen von *N*-Alkyl-iminokohlensäure-(*O,O* bzw. *S,S*)-dialkylestern, 2<sup>1)</sup>

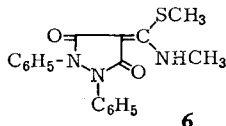
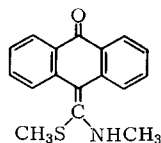
## Notiz über die Addition von CH- und NH-aciden Verbindungen an Iminodithiokohlensäure-dimethylester

Aus den Wissenschaftlichen Laboratorien der Farbenfabriken Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld (Eingegangen am 11. Oktober 1967)

Beim Erhitzen von CH-aciden Verbindungen **2** mit *N*-Methyl-iminodithiokohlensäure-dimethylester (**1a**) werden durch nucleophile Addition an die C=N-Doppelbindung primär nicht faßbare Dithioorthocarbonsäureester-amide **3** gebildet, die sofort Methylmercaptan abspalten und in Keten-*N,S*-acetale **4** übergehen. Die Verbindungsklasse der Keten-acetale ist von Gompper<sup>2)</sup> eingehend bearbeitet worden. Unsere Synthese stellt somit eine Ergänzung zur Darstellung dieses Verbindungstyps dar.



Anthron ergibt mit **1a** 10-[Methylamino-methylmercapto-methylen]-anthron-(9) (**5**), und 1,2-Diphenyl-pyrazolidindion-(3.5) liefert **6**<sup>3)</sup>.



Aus dem NMR-Spektrum geht hervor, daß diese Ketenacetale in der NH- und nicht in der C=N-Form vorliegen (s. Versuchsteil bei Verbindung **6**).

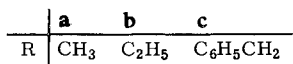
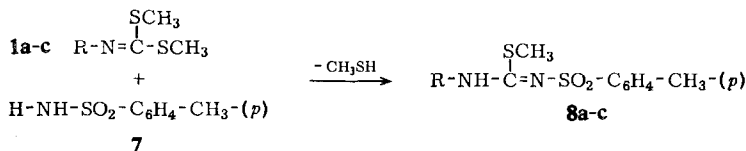
Analog der Anlagerung CH-acider Verbindungen addieren sich Sulfonamide (z.B. **7**) an **1a** – **c**, wobei unter Methylmercaptan-Abspaltung Sulfonylisothioharnstoffe **8** entstehen. Letztere sind auch nach Gompper<sup>4)</sup> aus *N*-Sulfonyl-iminodithiokohlensäureestern mit primären Aminen zugänglich.

1) 1. Mitteil.: C. Metzger und R. Wegler, Chem. Ber. **101**, 1120 (1968), vorstehend.

2) R. Gompper und W. Töpfl, Chem. Ber. **95**, 2861, 2871 (1962).

3) Farbenfabriken Bayer AG (Erf. K. Swincicki, R. Gompper und W. Töpfl), Belg. Pat. 617873, C. A. **59**, 636 c (1963).

4) R. Gompper und W. Hägele, Angew. Chem. **74**, 753 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 553 (1962).



## Beschreibung der Versuche

**3-Methylamino-3-methylmercapto-2-cyan-acrylsäurenitril (4a):** Eine Mischung aus 10 g (0.15 Mol) *Malodinitril* (**2a**) und 20.5 g (0.15 Mol) *N-Methyl-iminodithiokohlensäure-dimethylester* (**1a**) wurde in Benzol bis zur Beendigung der Methylmercaptan-Entwicklung unter Rückfluß erhitzt. **4a** kristallisierte beim Erkalten aus. Schmp. 124° (Essigester); Ausb. 22 g (95%).

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S (153.1) Ber. C 47.06 H 4.61 N 27.44 S 20.94  
Gef. C 46.59, 46.52 H 4.66, 4.52 N 27.26 S 20.62

IR (CHCl<sub>3</sub>)<sup>5</sup>: ν<sub>NH</sub> 3280 und 3390; ν<sub>CN</sub> 2220; ν<sub>C=C</sub> 1550/cm (breit).

**3-Methylamino-3-methylmercapto-2-cyan-acrylsäure-methylester (4b):** Eine Mischung aus 22 g (0.22 Mol) *Cyanessigsäure-methylester* (**2b**) und 30.2 g (0.22 Mol) **1a** wurde auf 120° erhitzt. Schmp. 95° (Petroläther); Ausb. 17.2 g (42%).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (186.2) Ber. N 15.04 S 17.22 Gef. N 14.91 S 17.66

IR (KBr): ν<sub>NH</sub> 3240; ν<sub>CN</sub> 2220; ν<sub>C=O</sub> 1660; ν<sub>C=C</sub> 1565/cm (breit).

**10-[Methylamino-methylmercapto-methylen]-anthron-(9) (5):** 10 g (0.05 Mol) *Anthron* und 13.7 g (0.1 Mol) **1a** wurden bis zur Beendigung der Methylmercaptan-Entwicklung bei 90° gehalten. Schmp. 197–199° (Zers.) (Essigester); Ausb. 11.9 g (82%).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NOS (281.4) Ber. C 72.57 H 5.37 N 4.98 O 5.68 S 11.42  
Gef. C 71.34, 71.70 H 5.30, 5.47 N 4.99 O 5.87 S 11.94

**1,2-Diphenyl-4-[methylamino-methylmercapto-methylen]-pyrazolidindion-(3.5) (6):** Eine Mischung aus 25.2 g (0.1 Mol) *1,2-Diphenyl-pyrazolidindion-(3.5)* und 27.0 g (0.2 Mol) **1a** wurde bis zur Beendigung der Methylmercaptan-Entwicklung auf 100° erhitzt. Nach Zugabe von 100 ccm Petroläther wurde abgesaugt. Schmp. 151°, gelbe Kristalle aus Essigester; Ausb. 28.8 g (85%).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (339.4) Ber. N 12.38 S 9.45 Gef. N 11.94 S 9.54

IR (KBr): ν<sub>C=O</sub> 1695; ν<sub>C=O</sub> 1640; ν<sub>C=C</sub> 1585/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>)<sup>6</sup>: 7.33 s (S-CH<sub>3</sub>); 7.05 und 6.98 d (NH-CH<sub>3</sub>); 2.75 m (Aromaten-Prot.); -0.5 τ d (NH-CH<sub>3</sub>).

**N-p-Toluolsulfonyl-N'.S-dimethyl-isothioharnstoff (8a):** 17.1 g (0.1 Mol) *p-Toluolsulfonamid* (**7**) und 26.5 g (0.2 Mol) **1a** wurden gemischt und 4 Stdn. auf 120° erhitzt. Schmp. 136° (Äthanol); Ausb. 20.9 g (81%).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (258.4) Ber. N 10.85 S 24.82 Gef. N 10.96 S 24.73

<sup>5</sup>) IR-Aufnahme in Lösung: Konzentration 5% bei einer Schichtdicke von 0.16 mm.

<sup>6</sup>) TMS als inneres Bezugssystem. s = Singulett, d = Dublett, m = Multipllett; Gerät: Varian A 60.

*N-p*-Toluolsulfonyl-*S*-methyl-*N'*-äthyl-isothioharnstoff (**8b**): 17.1 g (0.1 Mol) **7** und 30.2 g (0.2 Mol) *N*-Äthyl-iminodithiokohlensäure-dimethylester (**1b**) wurden gemischt und 4 Stdn. auf 120° erhitzt. Schmp. 121° (Äthanol); Ausb. 25.1 g (92%).

$C_{11}H_{16}N_2O_2S_2$  (272.4) Ber. N 10.28 S 23.55 Gef. N 10.26 S 23.67

*N-p*-Toluolsulfonyl-*S*-methyl-*N'*-benzyl-isothioharnstoff (**8c**): 17.1 g (0.1 Mol) **7** und 21.1 g (0.1 Mol) *N*-Benzyl-iminodithiokohlensäure-dimethylester (**1c**) wurden gemischt und 2 Stdn. auf 160° erhitzt. Schmp. 135° (Äthanol); Ausb. 10 g (33%).

$C_{16}H_{18}N_2O_2S_2$  (334.4) Ber. N 8.37 S 19.17 Gef. N 8.37 S 18.75

[455/67]