

Hellmut Bredereck, Gerhard Simchen und Siegfried Rebsdats<sup>1)</sup>

Orthoamide, III<sup>2)</sup>

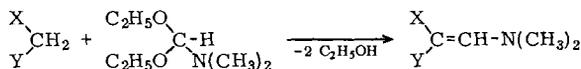
## Umsetzungen von Dialkylformamid-dialkylacetalen mit Isothiocyanaten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

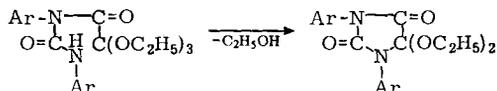
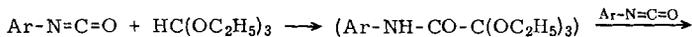
(Eingegangen am 8. Dezember 1967)

Bei der Umsetzung von Dialkylformamid-dialkylacetalen mit Isothiocyanaten ( $R-N=C=S$ ) entstehen 2.4-Dithio-parabansäure-*O,N*-acetale (1) (bei kleinem  $R$ ) oder Derivate des *N,N*-Dialkyl-acetamids (4) (bei großem  $R$ ).

Orthoameisensäurederivate wie Orthoester, Amidacetale und Aminalester reagieren vorzugsweise unter Substitution einer oder mehrerer Alkoxygruppen bzw. einer Dialkylaminogruppe am zentralen C-Atom. Als Beispiel hierfür sei die Umsetzung von Dimethylformamid-diäthylacetal mit  $CH$ -aciden Verbindungen angeführt<sup>3,4)</sup>:



Dagegen sind nur wenige Reaktionen bekannt, die unter Ablösung des Wasserstoffatoms erfolgen, wie z. B. die Umsetzung von Orthoameisensäure-triäthylester mit aromatischen Isothiocyanaten zu Parabansäure-*O,O*-acetalen<sup>5)</sup>. Dabei gelang im Falle von  $Ar =$  Naphthyl die Isolierung von 1- $[\alpha,\alpha,\alpha$ -Triäthoxy-acetyl]-1.3-di-[naphthyl- (1)]-harnstoff.



1) S. Rebsdats, Diplomarb. 1965 und Dissertat. 1967, Techn. Hochschule Stuttgart.

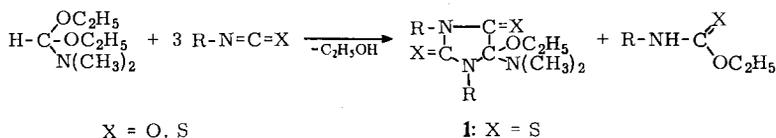
2) II. Mittel.: G. Simchen, H. Hoffmann und H. Bredereck, Chem. Ber. 101, 51 (1968).

3) H. Meerwein, W. Florian, W. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).

4) H. Bredereck, F. Effenberger und H. Botsch, Chem. Ber. 97, 3397 (1964).

5) C. W. Whitehead und I. Traverso, J. Amer. chem. Soc. 80, 962 (1958).

Über die Umsetzung von Amidacetalen mit Isocyanaten zu Parabansäure-*O.N*-acetalen<sup>6)</sup> und mit Isothiocyanaten zu 2.4-Dithio-parabansäure-*O.N*-acetalen (**1**)<sup>7)</sup> haben wir in vorläufigen Mitteilungen berichtet.



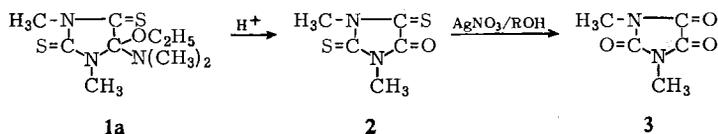
In der vorliegenden und nachfolgenden Mitteilung berichten wir über die Umsetzungen von Amidacetalen und Aminalestern mit Isothiocyanaten und über die Deutung dieser Reaktion.

Zunächst untersuchten wir die Reaktion von Dimethylformamid-diäthylacetal mit aliphatischen Isothiocyanaten. Die Reaktionspartner wurden 14–20 Stdn. auf 120 bis 140° erhitzt und die Reaktionsgemische fraktioniert. Als Hauptprodukte entstanden 2.4-Dithio-parabansäure-*O.N*-acetale (= 5-Dimethylamino-5-äthoxy-2.4-dithio-1.3-dialkyl-imidazolidine) (**1**); der dabei gebildete Alkohol setzte sich zum Teil mit Isothiocyanat zum Thiourethan um (Tab. 1).

Tab. 1. 2.4-Dithio-parabansäure-*O.N*-acetale (**1**) aus Dimethylformamid-diäthylacetal und Isothiocyanaten

	X=S R=	5-Dimethylamino- 5-äthoxy-2.4-di- thio-... -imidazolidin	% Ausb.	Sdp.-0.001	Schmp.	UV $\lambda_{\text{max}}$ (m $\mu$ )	$n_{\text{D}}^{20}$
<b>1a</b>	CH <sub>3</sub>	-1.3-dimethyl-	65	85–89°	49°	314	—
<b>1b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-1.3-diäthyl-	63	88–90°		318	1.5780
<b>1c</b>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-1.3-di-n-butyl-	64	104°		318	1.5487
<b>1d</b>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-1.3-diisopropyl-	53		93°	320	—
<b>1e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	-1.3-dicyclohexyl-	42		119°	323	—

Die Konstitution der erhaltenen Verbindungen wurde im Falle von **1a** durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung, saure Hydrolyse zu 5-Oxo-2.4-dithio-1.3-dimethyl-imidazolidin (**2**) und dessen oxydative Desulfurierung nach l. c.<sup>8)</sup> mit Silbernitrat in Alkohol zu der bekannten 1.3-Dimethyl-parabansäure (**3**) (= 2.4.5-Trioxo-1.3-dimethyl-imidazolidin) sichergestellt.

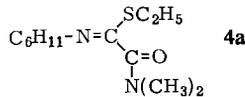


Überraschenderweise erhielten wir bei der Umsetzung mit Cyclohexylisothiocyanat neben dem entsprechenden 2.4-Dithio-parabansäure-*O.N*-acetal **1e** das Cyclohexyl-imino-äthylmercapto-*N,N*-dimethyl-acetamid (**4a**).

<sup>6)</sup> H. Bredereck, G. Simchen und E. Göknell, Angew. Chem. **76**, 861 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 704 (1964).

<sup>7)</sup> H. Bredereck, G. Simchen und S. Rebsdatt, Angew. Chem. **77**, 507 (1965).

<sup>8)</sup> M. v. Stojentin, J. prakt. Chem. (2), **32**, 9 (1885).

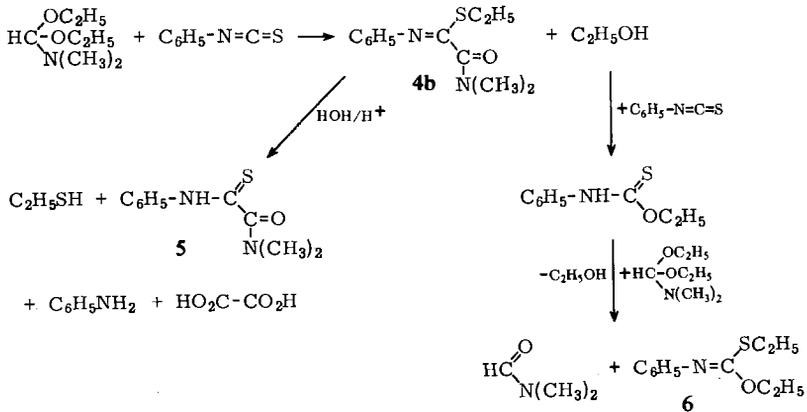


Dies legte die Vermutung nahe, daß die Größe des Restes R im Isothiocyanat einen Einfluß auf den Reaktionsverlauf hat.

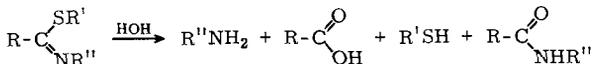
So erhielten wir beim Erhitzen von Phenylisothiocyanat (großes R) mit Dimethylformamid-diäthylacetal nach der Fraktionierung kein 2.4-Dithio-parabansäure-*O*-*N*-acetal, sondern Phenylimino-äthylmercapto-*N,N*-dimethyl-acetamid (**4b**), den bereits bekannten Phenylimino-monothiokohlensäure-diäthylester (**6**)<sup>9)</sup> und Äthanol.

Die Bildung von **6** kann durch Reaktion des aus Äthanol und Phenylisothiocyanat entstehenden Phenylthiourethans mit Dimethylformamid-diäthylacetal zwanglos erklärt werden.

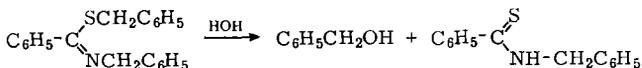
Die Konstitution von **4b** wurde durch Spektren, Analyse, Molekulargewichtsbestimmung sowie saure Hydrolyse bestimmt. Hierbei isolierten wir Äthylmercaptan,  $\alpha$ -Monothioboxalsäure- $\alpha'$ -dimethylamid- $\alpha$ -anilid (**5**), Anilin und Oxalsäure.



Es laufen demnach zwei Hydrolysenprozesse nebeneinander ab: Einmal der bei Imino-thioestern übliche, der normalerweise zu Amin, freier Säure, Mercaptan und Säureamid führt<sup>10)</sup>,



und zum anderen der für Thiobenzoessäure-benzylester-benzylimid beschriebene, bei dem der Schwefel nicht als Mercaptan abgespalten wird und neben Benzylalkohol Thiobenzoessäure-benzylamid entsteht<sup>10)</sup>:



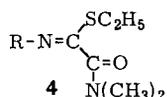
<sup>9)</sup> C. Liebermann, Liebigs Ann. Chem. **207**, 148 (1881).

<sup>10)</sup> H. L. Wheeler und G. K. Dustin, J. Amer. chem. Soc. **24**, 437 (1900).

Rasche Entfernung des während der Reaktion gebildeten Alkohols (s. vorstehendes Reaktionsschema) sollte die Nebenreaktion zu **6** unterdrücken. Dies gelang in Toluol als Lösungsmittel, wobei Toluol/Alkohol azotrop übergangen. Als einziges Reaktionsprodukt erhielten wir dann das Acetamid-Derivat **4b** in 83 proz. Ausbeute.

Die Umsetzungen mit weiteren Isothiocyanaten mit großen Resten R wie Naphthyl- und Benzylisothiocyanat verliefen analog, ebenso die mit *p*-substituierten Phenylisothiocyanaten (*p*-Dimethylamino- und *p*-Äthoxy-phenylisothiocyanat). Dagegen reagierte tert.-Butylisothiocyanat unter den Reaktionsbedingungen nicht mehr (Tab. 2).

Tab. 2. Aryl(alkyl)imino-äthylmercapto-*N,N*-dimethyl-acetamide (**4**) aus Dimethylformamid-diäthylacetal und Isothiocyanaten

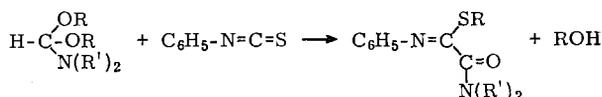


	-äthylmercapto- <i>N,N</i> -dimethyl-acetamid	R	Lösungs- mittel	Ausb. [%]	Sdp./Torr	$n_D^{20}$
<b>4a</b>	Cyclohexylimino-	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	ohne	23	94°/0.001	1.5235
<b>4b</b>	Phenylimino-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Toluol	83	112–115°/ 0.001	1.5539
<b>4c</b>	[ <i>p</i> -Dimethylamino- phenylimino]-	<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Toluol	66	162–163°/ 0.0012	1.6202
<b>4d</b>	[ <i>p</i> -Äthoxy- phenylimino]-	<i>p</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Toluol	62	142°/0.0011	1.5819
<b>4e</b>	α-Naphthylimino-	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	Toluol	43	160°/0.0014	—
<b>4f</b>	Benzylimino-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	ohne	28	132–134°/ 0.0017	1.5886

Schließlich setzten wir noch β-Phenäthylisothiocyanat ein, in dem der Phenylrest weiter vom Reaktionszentrum entfernt ist. Die Reaktion verlief hier eindeutig unter Ringschluß zum 2.4-Dithio-parabansäure-Derivat (**1f**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

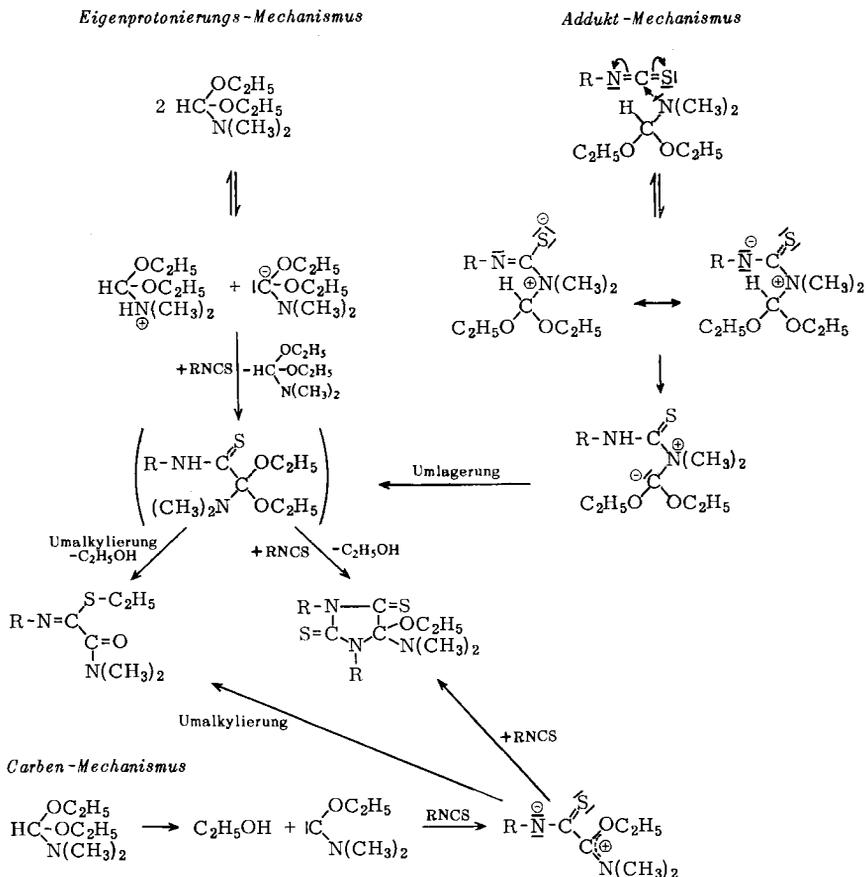
Damit ist bewiesen, daß die Größe des Restes R am Isothiocyanat reaktionsbestimmend ist.

Eine Änderung der Alkylreste im Amidacetal blieb ohne Einfluß auf die Reaktion, wie die Umsetzungen von Phenylisothiocyanat mit Dimethylformamid-dimethylacetal bzw. Diisopropylformamid-diäthylacetal zu den Phenylimino-alkylmercapto-*N,N*-dialkyl-acetamiden **4g** und **4h** zeigten.



	R	R'
<b>4g</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>4h</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Für den Reaktionsablauf bei der Umsetzung von Amidacetalen mit Isothiocyanaten stehen drei Mechanismen zur Diskussion, die wir als Addukt-, Eigenprotonierungs- und Carben-Mechanismus bezeichnen wollen.



Die vorliegenden Ergebnisse erlauben zusammen mit den in der nachfolgenden Mitteilung beschriebenen Versuchen die Deutung des Reaktionsablaufs nach dem Addukt-Mechanismus.

### Beschreibung der Versuche

*5-Dimethylamino-5-äthoxy-2,4-dithio-1,3-dimethyl-imidazolidin (1a)*: 7.31 g *Methylisothiocyanat* und 16.15 g *Dimethylformamid-diäthylacetal* werden 16 Stdn. bei 120–140° Badtemp. zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren der tiefer siedenden Anteile i. Wasserstrahlvak. gehen i. Hochvak. bei Sdp.<sub>0.001</sub> 85–89° 9.6 g eines intensiv gelben Öles über, das langsam kristallisiert, Schmp. 38–42°. Nach Umkristallisieren aus Alkohol und Einengen der Mutterlauge erhält man 8.5 g (65%) **1a** in leuchtend gelben Blättchen, Schmp. 49°.

$C_9H_{17}N_3OS_2$  (247.4) Ber. C 43.72 H 6.93 N 17.00 S 25.88

Gef. C 43.72 H 6.94 N 17.03 S 25.88

Mol.-Gew. 249 (osmometr. in Chloroform)

*Saure Hydrolyse von 1a*

a) 1.0 g **1a** werden in 5 ccm halbkonz. wäßr. *Salzsäure* in einem Erlenmeyerkölbchen 5 Min. vorsichtig über offener Flamme erhitzt. Das entstehende dunkelrote Öl wird beim Abkühlen fest. Nach 1 Stde. (Kühlschrank) wird abfiltriert (0.7 g, Schmp. 80—85°); aus 5 ccm Äthanol 0.61 g (86%) *5-Oxo-2.4-dithio-1.3-dimethyl-imidazolidin (2)*, Schmp. 88—89°.

$C_5H_6N_2OS_2$  (174.2) Ber. C 34.49 H 3.47 N 16.09 S 36.75

Gef. C 34.56 H 3.52 N 16.41 S 36.77

Mol.-Gew. 179 (osmometr. in Chloroform)

b) 2.79 g **1a** werden, wie vorstehend beschrieben, mit 1.5 g konz. *Schwefelsäure* und 5.0 g Wasser erhitzt, anschließend wird stark alkalisch gemacht, das gebildete *Dimethylamin* in eine alkohol. *Pikrinsäure-Lösung* übergetrieben, die alkohol. Lösung eingengt, abgekühlt und das *Dimethylammoniumpikrat* abfiltriert. Schmp. 156—157°, Lit.<sup>11)</sup>: Schmp. 158°.

*Oxydative Desulfurierung von 5-Oxo-2.4-dithio-1.3-dimethyl-imidazolidin (2)*: Zu 1.74 g **2** in 50 ccm Äthanol läßt man in der Siedehitze eine Lösung von 6.79 g feinpulverisiertem *Silbernitrat* in 250 ccm Äthanol innerhalb 45 Min. zutropfen, wobei sofort Silber-sulfid ausfällt. Nach weiterem 3stdg. Erhitzen wird heiß filtriert, das überschüss. Silbernitrat aus dem Filtrat mit verd. wäßr. *Salzsäure* (1:1) ausgefällt, über Nacht stehengelassen, nochmals aufgekocht, heiß vom Silberchlorid abfiltriert und die Lösung eingengt. Beim Abkühlen kristallisieren 0.92 g farblose dünne Blättchen von *2.4.5-Trioxo-1.3-dimethyl-imidazolidin (3)* vom Schmp. 150° aus; aus Äthanol 0.83 g (58%), Schmp. 151—152°, Lit.<sup>12)</sup>: Schmp. 154°.

$C_5H_6N_2O_3$  (142.1) Ber. C 42.25 H 4.26 N 19.71 Gef. C 42.75 H 4.52 N 20.02

*5-Dimethylamino-5-äthoxy-2.4-dithio-1.3-diäthyl-imidazolidin (1b)*: 8.71 g *Äthylisothiocyanat* und 7.35 g *Dimethylformamid-diäthylacetal* werden 14 Stdn. bei 130—140° Badtemp. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird zunächst bei Normaldruck destilliert, hierbei gehen 0.7 g *Äthanol* bei 70—76° über (Nachweis: mit Phenylisocyanat bildet sich Phenylcarbamidsäure-äthylester, Schmp. 49—50°, Lit.<sup>13)</sup>: Schmp. 52°). Bei der Destillation i. Hochvak. erhält man als 1. Fraktion 1.22 g *Äthylthiocarbamidsäure-O-äthylester*, Sdp.<sub>0.018</sub> 40—41°, nach nochmaliger Destillation Ausb. 1.05 g, Sdp.<sub>10</sub> 135—138°,  $n_D^{20}$  1.5112. Lit.<sup>14)</sup>: Sdp. 204—208°.

$C_5H_{11}NOS$  (133.2) Ber. C 45.10 H 8.33 N 10.52 S 24.03

Gef. C 44.82 H 8.45 N 10.71 S 23.53

Als 2. Fraktion erhält man bei Sdp.<sub>0.05</sub> 95—97° 10.25 g **1b**, nach Redestillation Ausb. 8.85 g (63%), Sdp.<sub>0.001</sub> 88—90°.

$C_{11}H_{21}N_3OS_2$  (275.4) Ber. C 47.99 H 7.69 N 15.27 S 23.32

Gef. C 47.73 H 7.86 N 15.14 S 23.71

*5-Dimethylamino-5-äthoxy-2.4-dithio-1.3-di-n-butyl-imidazolidin (1c)*: Aus 23.18 g *n-Butylisothiocyanat* und 15.0 g *Dimethylformamid-diäthylacetal* erhält man nach 20stdg. Erhitzen bei 130—140° Badtemp. und Fraktionieren wie unter **1a** beschrieben, als 1. Fraktion 5.1 g *n-Butylthiocarbamidsäure-O-äthylester*, Sdp.<sub>0.001</sub> 55—70°, nach Redestillation 4.0 g vom Sdp.<sub>0.001</sub> 51°.

$C_7H_{15}NOS$  (161.3) Ber. C 52.15 H 9.38 N 8.69 S 19.85

Gef. C 52.34 H 9.51 N 8.52 S 20.17

<sup>11)</sup> A. I. Vogel, A Textbook of Practical Organic Chemistry, 3. Aufl., S. 424, Verlag Longmans, Green and Co., London, New York, Toronto 1956.

<sup>12)</sup> H. Biltz und E. Topp, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 1396 (1913).

<sup>13)</sup> Organikum, S. 558, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963.

<sup>14)</sup> A. W. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **2**, 117 (1868).

Als 2. Fraktion 23.6 g vom Sdp.<sub>0.001</sub> 97–103°, die nach Redestillation 21.3 g (64%) **1c** ergibt vom Sdp.<sub>0.001</sub> 104°.

$C_{15}H_{29}N_3OS_2$  (331.5) Ber. C 54.36 H 8.82 N 12.68 S 19.34  
Gef. C 54.35 H 8.79 N 12.43 S 18.99

*5-Dimethylamino-5-äthoxy-2.4-dithioxo-1.3-diisopropyl-imidazolidin (1d)*: 20.24 g *Isopropylisothiocyanat* und 14.9 g *Dimethylformamid-diäthylacetal* werden 15 Stdn. bei 130–140° Badtemp. erhitzt. Nach Abdestillieren der leichter flüchtigen Anteile i. Wasserstrahlvak. (bis 100° Badtemp.) kristallisieren beim Abkühlen 19.3 g, Schmp. 85–90°, aus; aus Äthanol 16.0 g (53%) **1d**, Schmp. 93°.

$C_{13}H_{25}N_3OS_2$  (303.4) Ber. C 51.47 H 8.31 N 13.85 S 21.11  
Gef. C 51.97 H 8.39 N 13.55 S 20.96

*Umsetzung von Cyclohexylisothiocyanat mit Dimethylformamid-diäthylacetal*: 14.1 g *Cyclohexylisothiocyanat* und 7.5 g des *Acetals* werden 14 Stdn. bei 130–140° Badtemp. zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren von 0.4 g Äthanol bei Sdp.<sub>760</sub> 76° kristallisieren aus dem Rückstand nach Zugabe von Impfkristallen, die man durch mehrmaliges Anreiben mit Äther erhält, 6.5 g vom Schmp. 105–110° aus; aus 80 ccm Äthanol (unter Einengen der Mutterlauge) 5.5 g (42%) *5-Dimethylamino-5-äthoxy-2.4-dithioxo-1.3-dicyclohexyl-imidazolidin (1e)*, Schmp. 119°.

$C_{19}H_{33}N_3OS_2$  (383.6) Ber. C 59.51 H 8.67 N 10.96 S 16.69  
Gef. C 59.72 H 8.90 N 10.66 S 16.57

Das nach Abfiltrieren erhaltene Filtrat wird destilliert. Zunächst gehen 4.55 g *Cyclohexylisothiocyanat* über, anschließend bei Sdp.<sub>0.001</sub> 86–94° 3.3 g rohes *Cyclohexylimino-äthylmercapto-N.N-dimethyl-acetamid (4a)*, nach Redestillation Sdp.<sub>0.001</sub> 94°, Ausb. 2.8 g (23%).

$C_{12}H_{22}N_2OS$  (242.4) Ber. C 59.48 H 9.15 N 11.56 S 13.21  
Gef. C 60.01 H 9.26 N 11.53 S 13.23

*Umsetzung von Phenylisothiocyanat mit Dimethylformamid-diäthylacetal*

a) 27.04 g *Phenylisothiocyanat* und 32.34 g des *Acetals* werden unter Feuchtigkeitsausschluss (KOH-Rohr) 12 Stdn. zum Sieden erhitzt (Badtemp. 130–140°). Nach Abdestillieren der tiefsiedenden Anteile aus dem dunkel gefärbten Reaktionsgemisch i. Vak. (10.9 g, Sdp.<sub>10</sub> 30–40°) erhält man beim Destillieren i. Hochvak. über eine Einstichkolonne als 1. Fraktion 17.1 g mit Sdp.<sub>0.001</sub> 70–75°, die nochmals i. Wasserstrahlvak. destilliert werden. Ausb. 15.8 g (38%) *Phenylimino-monothiokohlen säure-diäthylester (6)*, Sdp.<sub>10</sub> 135–137°, Lit.<sup>9)</sup>: Sdp.<sub>21</sub> 157–160°. Nach längerem Stehenlassen erstarrt **6** zu einer eisartigen Masse vom Schmp. 26–29°, Lit.<sup>9)</sup>: Schmp. 29.5–30.5°.

$C_{11}H_{15}NOS$  (209.3) Ber. C 63.14 H 7.23 S 15.29  
Gef. C 63.12 H 7.21 S 15.16

Mol.-Gew. 208 (osmometr. in Chloroform)

Die i. Hochvak. bei Sdp.<sub>0.001</sub> 115–120° übergehende 2. Fraktion (16.5 g,  $n_D^{20}$  1.5590) wird nochmals destilliert, Sdp.<sub>0.001</sub> 112–115°. Ausb. 15.1 g (32%) *Phenylimino-äthylmercapto-N.N-dimethyl-acetamid (4b)*, blaßgelbes Öl.

$C_{12}H_{16}N_2OS$  (236.3) Ber. C 61.00 H 6.83 N 11.87 S 13.55  
Gef. C 61.32 H 6.98 N 11.47 S 12.79

Mol.-Gew. 232 (osmometr. in Chloroform)

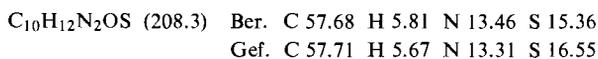
b) *In Toluol*: 13.58 g *Phenylisothiocyanat* und 16.95 g *Dimethylformamid-diäthylacetal* werden in 200 ccm absol. Toluol 18 Stdn. bei 140–150° Badtemp. erhitzt. Das azeotrop mit Alkohol übergehende Toluol wird kontinuierlich über eine versilberte Einstichkolonne abdestilliert

und gleichzeitig durch dieselbe Menge absol. Toluol (Zutropfenlassen aus einem Tropftrichter zum Reaktionsgemisch) wieder ersetzt. Das Rücklaufverhältnis wird so eingestellt, daß innerhalb 18stdg. Reaktionszeit ca. 1.6/l übergehen. Anschließend wird die Kolonne entfernt, das restliche Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abdestilliert und der dunkel gefärbte, ölige Rückstand i. Hochvak. über eine Einstichkolonne fraktioniert. Ausb. 19.6 g (83%) **4b**, Sdp.<sub>0.001</sub> 121–125°.

#### Hydrolyse von **4b**

a) 2.45 g **4b** werden mit halbkonz. wäbr. *Salzsäure* 3 Stdn. auf 90° erhitzt. Das entweichende *Äthylmercaptan* wird in einem Wasserkühler kondensiert und als *Äthyl-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfid* gefällt. Schmp. 112–113°, Lit.<sup>15)</sup>: Schmp. 115°.

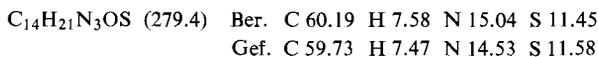
b) 15.0 g **4b** werden 3 Stdn. mit 20 ccm halbkonz. wäbr. *Salzsäure* gekocht, *Äthylmercaptan* wird abdestilliert. Beim Abkühlen der Lösung fällt *α-Monothiooxalsäure-α'-dimethylamid-α-anilid* (**5**) in farblosen Nadeln aus, Schmp. 136–138°, nach Umkristallisieren aus Äthanol und Sublimieren bei 105°/0.001 Torr Schmp. 137°.



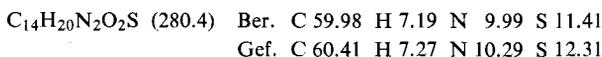
UV:  $\lambda_{\text{max}}$  280 m $\mu$  (C=S-Bande); IR: 3270/cm (NH-Schwingung).

Das salzsaure Filtrat wird i. Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand mit Äther, anschließend mit Chloroform extrahiert (zur Entfernung der Reste an **5**) und in heißem Wasser gelöst. Beim Abkühlen kristallisieren farblose Nadeln von *Oxalsäure* aus, Schmp. nach Trocknen bei 70° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 185–190°, Lit.<sup>16)</sup>: 186–187°. Die vereinigten Chloroform- und Äther-Extrakte werden eingengt. Der ölige rötliche Rückstand bildet bei Zugabe von *Pikrinsäure Aniliniumpikrat*, Zers. ab 165°, bei 180° Schwarzfärbung, Lit.<sup>17)</sup>: Zers. ab 168°, bei 181° Schwarzfärbung.

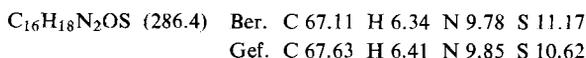
[*p*-Dimethylamino-phenylimino]-äthylmercapto-*N,N*-dimethyl-acetamid (**4c**): Aus 9.9 g *p*-Dimethylamino-phenylisothiocyanat und 9.9 g Dimethylformamid-diäthylacetal in Toluol, wie bei **4b** beschrieben. Rohausb. 10.9 g, Sdp.<sub>0.0015</sub> 148–170°, Reinausb. 10.1 g (66%), Sdp.<sub>0.0012</sub> 162–163°.



[*p*-Äthoxy-phenylimino]-äthylmercapto-*N,N*-dimethyl-acetamid (**4d**): Aus 15.1 g Dimethylformamid-diäthylacetal und 14.0 g *p*-Äthoxy-phenylisothiocyanat in Toluol, wie bei **4b** beschrieben. Rohausb. 18.6 g, Sdp.<sub>0.012</sub> 123–150°, Reinausb. 14.4 g (62%), Sdp.<sub>0.0011</sub> 142°.



*α*-Naphthylimino-äthylmercapto-*N,N*-dimethyl-acetamid (**4e**): 10.0 g *α*-Naphthylisothiocyanat und 8.4 g Dimethylformamid-diäthylacetal werden 14 Stdn. auf 140–150° erhitzt und nach Abdestillieren der tiefsiedenden Anteile i. Vak. über eine Einstichkolonne i. Hochvak. fraktioniert. Ausb. 6.8 g bräunliches zähes Öl, Sdp.<sub>0.0014</sub> 160°, das beim Behandeln mit Äther zu farblosen Kristallen erstarrt. Ausb. 6.6 g (43%), Schmp. 98–99°.



<sup>15)</sup> S. I. c.<sup>11)</sup>, S. 502.

<sup>16)</sup> A. Staub und W. Smith, Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 1742 (1884).

<sup>17)</sup> O. Silberrad und G. Rotter, J. chem. Soc. [London] 89, 169 (1906).

*Benzylimino-äthylmercapto-N.N-dimethyl-acetamid (4f)*: 14.92 g *Benzylisothiocyanat* und 7.35 g *Dimethylformamid-diäthylacetal* werden 18 Stdn. bei 130–140° Badtemp. erhitzt und nach Abdestillieren der tiefer siedenden Anteile i. Hochvak. fraktioniert. Bei Sdp.<sub>0.001</sub> 125 bis 134° gehen 4.33 g über, die noch zweimal destilliert werden, Ausb. 3.5 g (28%), Sdp.<sub>0.0017</sub> 132–134°.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>OS (250.4) Ber. C 62.38 H 7.25 N 11.19 S 12.79  
Gef. C 62.47 H 7.23 N 11.36 S 13.13

*5-Dimethylamino-5-äthoxy-2.4-dithioxo-1.3-bis-[β-phenäthyl]-imidazolidin (1f)*: 8.1 g *β-Phenäthylisothiocyanat* und 7.7 g *Dimethylformamid-diäthylacetal* werden 7 Stdn. bei 140° Badtemp. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren von 3.1 g = 40% *Dimethylformamid-diäthylacetal*, Sdp.<sub>21</sub> 40°, 1.5 g = 18% *β-Phenäthylisothiocyanat*, Sdp.<sub>13</sub> 147–155°, Lit.<sup>18)</sup>: Sdp.<sub>11</sub> 141–144°, und 1.67 g bei Sdp.<sub>0.001</sub> 130–132° kristallisieren aus dem Rückstand nach Anreiben mit Äther 4.3 g Rohprodukt, Schmp. 70–78°, die aus ca. 40 ccm Äthanol umkristallisiert werden. Ausb. 4.0 g (46%, bez. auf umgesetztes *β-Phenäthylisothiocyanat*), Schmp. 98–100°.

C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub> (427.6) Ber. C 64.62 H 6.84 N 9.83 S 15.00  
Gef. C 64.48 H 6.83 N 9.87 S 14.97

*Phenylimino-methylmercapto-N.N-dimethyl-acetamid (4g)*: 20.3 g *Phenylisothiocyanat* und 18.5 g *Dimethylformamid-dimethylacetal* werden in 200 ccm Benzol 20 Stdn. auf 95–100° erhitzt; über eine Füllkörperkolonne (30 cm lang, gefüllt mit Raschig-Ringen) mit Kolonnenkopf wird gleichzeitig das Benzol zusammen mit dem entstehenden Alkohol abdestilliert, anschließend wird i. Wasserstrahlvak. destilliert, und dann i. Hochvak.; Rohausb. 25.4 g, Sdp.<sub>0.001</sub> 105–120°. Nach nochmaliger Fraktionierung über eine 20-cm-Einstichkolonne Reinausb. 20.3 g (54%), Sdp.<sub>0.001</sub> 114°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5931.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS (222.3) Ber. C 59.45 H 6.35 N 12.60 S 14.40  
Gef. C 60.05 H 6.35 N 13.18 S 14.82

*Phenylimino-äthylmercapto-N.N-diisopropyl-acetamid (4h)*: 20.3 g *Diisopropylformamid-diäthylacetal*<sup>19)</sup> und 13.5 g *Phenylisothiocyanat* läßt man innerhalb 30 Min. in 200 ccm siedendes Toluol eintropfen, das zusammen mit dem entstehenden Alkohol über eine 60-cm-Einstichkolonne mit versilbertem Vak.-Mantel bei 140° Badtemp. kontinuierlich abdestilliert wird (1 Tropfen/10 Sek.). Nach 12 Stdn. wird das restliche Toluol i. Wasserstrahlvak. destilliert und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 18.3 g (62%), Sdp.<sub>0.003</sub> 135–140°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5510.

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>OS (292.4) Ber. C 65.72 H 8.27 N 9.58 S 10.96  
Gef. C 65.49 H 8.00 N 9.44 S 10.76

<sup>18)</sup> J. v. Braun und H. Deutsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2191 (1912).

<sup>19)</sup> H. Bredereck, G. Simchen, S. Rebsdatt, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann und P. Grieshaber, Chem. Ber. **101**, 41 (1968).