

*Hellmut Bredereck, Gerhard Simchen und Bernd Funke*¹⁾

Orthoamide, XVIII²⁾

Umsetzungen eines Aminalesters mit Carbonsäure- und Thiocarbonsäureamiden und -estern

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 30. April 1971)

Carbonsäure- und Thiocarbonsäureamide reagieren mit Bis-dimethylamino-*tert*-butyloxymethan (**1**) an der NH₂-Gruppe, bei höherer Temperatur auch an der α-CH₂-Gruppe unter Formylierung. Ebenfalls an der α-CH₂-Gruppe erfolgt die Reaktion bei Carbonsäure- und Thiocarbonsäureestern.

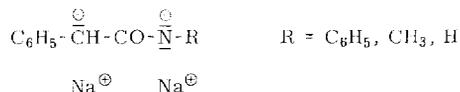
Orthoamides, XVIII²⁾

Reaction of an Aminalester with Carboxylic and Thiocarboxylic Acid Amides or Esters

At room temperature, bis(dimethylamino)-*tert*-butoxymethane (**1**) reacts with carboxamides and thiocarboxamides at the amino group; at higher temperatures, further formylation takes place at the α-CH₂ group. Esters of carboxylic and thiocarboxylic acids also react at the α-CH₂ group.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Umsetzung methylenaktiver Verbindungen mit Orthoamid-Derivaten berichten wir hier über die Umsetzung von Carbonsäureamiden und -estern sowie deren *S*-Analoga mit Bis-dimethylamino-*tert*-butyloxymethan (Aminal-*tert*-butylester)³⁻⁵⁾ als einem Vertreter der Orthoamide.

Die α-Methylengruppe von Carbonsäureamiden reagiert mit starken Basen wie Kalium- oder Natriumamid nur dann, wenn eine Stabilisierungsmöglichkeit für das Carbanion besteht, z. B. durch eine Phenylgruppe. So erhielten Meyer und Hauser⁶⁾ mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak aus Phenylacetanilid, *N*-Methyl-phenylacetamid und Phenylacetamid die Dinatriumsalze



1) *B. Funke*, Diplomarbeit 1967 und Dissertation 1968, Univ. Stuttgart.

2) XVII. Mittell.: *H. Bredereck, G. Simchen und W. Kantlehner*, Chem. Ber. **104**, 932 (1971).

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

4) *H. Bredereck, G. Simchen, S. Rebsdats, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann und P. Grieshaber*, Chem. Ber. **101**, 41 (1968).

5) *G. Simchen, H. Hoffmann und H. Bredereck*, Chem. Ber. **101**, 51 (1968).

6) *R. B. Meyer und C. R. Hauser*, J. org. Chemistry **26**, 3187 und 3696 (1961).

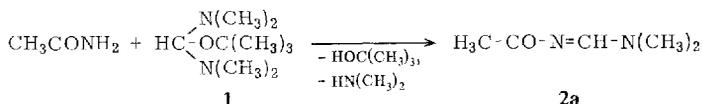
1) Umsetzungen von Aminoal-tert.-butylester **1** mit Carbonsäure- und Thiocarbonsäureamiden

a) Mit *N*-unsubstituierten aliphatischen Carbonsäureamiden

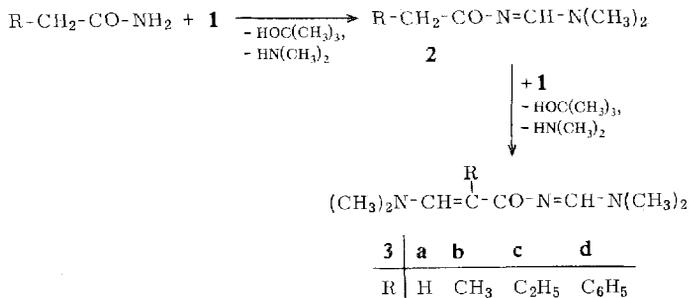
(Mitarbeitet von R. Hildebrand⁷⁾)

Beim Zusammengeben von **1** mit Acetamid bei Raumtemperatur entsteht in einer exothermen Reaktion *N,N*-Dimethyl-*N'*-acetyl-formamidin (**2a**) (Ausbeute 90%). Es erfolgt mithin eine *N*-Formylierung, jedoch keine Reaktion an der CH₃-Gruppe.

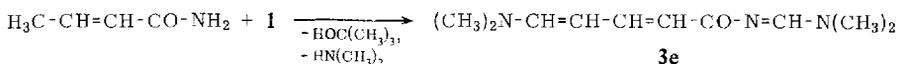
Weidinger und Eilingsfeld⁸⁾ sowie Winberg⁹⁾ hatten mit den gegenüber Aminoal-estern reaktionsträgeren Amidacetalen ebenfalls eine *N*-Formylierung aliphatischer Carbonsäureamide erzielt, allerdings erst nach längerem Erhitzen.



Auch mit einem Überschuß an **1** erhielten wir bei Raumtemperatur lediglich **2a**, bei 120° konnten wir jedoch 85% *N,N*-Dimethyl-*N'*-[3-dimethylamino-acryloyl]-formamidin (**3a**) isolieren. Entsprechend erhielten wir aus höheren Säureamiden die Verbindungen **3b–d** (siehe Tab. 6 im Versuchsteil).



Auch mit Crotonamid als vinylogem Essigsäureamid erhielten wir nach zweistündigem Erhitzen mit **1** auf 140° in analoger Umsetzung *N,N*-Dimethyl-*N'*-[3-(2-dimethylamino-vinyl)-acryloyl]-formamidin (**3e**) zu 65%.



Die Umsetzungen von Thioacetamid und Thiopropionamid mit **1** führten selbst unter milden Reaktionsbedingungen zu einer Schwarzfärbung der Ansätze. Es ist bekannt, daß diese Verbindungen in Gegenwart von Basen komplizierten Reaktionen unter H₂S-Abspaltung unterliegen¹⁰⁾.

⁷⁾ R. Hildebrand, Diplomarbeit Univ. Stuttgart 1967.

⁸⁾ Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG (Erf. H. Weidinger und H. Eilingsfeld) Belg. Pat. 629972 (1963); C. A. **61**, 1803c (1964).

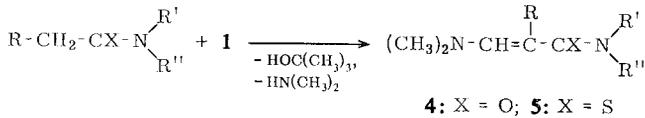
⁹⁾ E. J. du Pont de Nemours & Co. (Erf. H. E. Winberg) Amer. Pat. 3121084 (1964); C. A. **60**, 13197d (1964).

¹⁰⁾ M. Raffo und G. Rossi, Gazz. chim. ital. **44**, 104 (1914), C. A. **8**, 2683 (1914); Gazz. chim. ital. **45**, 28 (1915), C. A. **9**, 1473 (1915).

Da wir annehmen, daß die Formamide **3b**—**e** ebenfalls über die entsprechenden *N,N*-Dimethyl-*N'*-acyl-formamide **2** entstehen, gibt die Reaktion keine Auskunft darüber, ob eine Umsetzung der α -CH₂-Gruppe auch bei einer nicht formylierten Carbonamidgruppe erfolgt. Wir untersuchten daher die Reaktion von *N*-Alkyl-carbonsäureamiden, bei denen keine derartige Formylierung mehr am Stickstoff erfolgen kann.

b) Mit *N*-substituierten Carbonsäure- und Thiocarbonsäureamiden

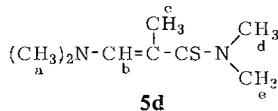
Aus *N*-mono- und *N*-disubstituierten Säureamiden entstanden nach 4- bzw. 24stündigem Erhitzen auf 160° 3-Dimethylamino-acrylamide (**4**). Aus den *N*-substituierten Thioamiden erhielten wir die 3-Dimethylamino-thioacrylamide (**5**) bereits nach 15—30 Minuten Erhitzen auf 120—140°. Die Konstitution der erhaltenen Verbindungen wurde durch NMR-Spektren und Analysen sichergestellt (Tabb. 1 und 7).



	a	b	c	d
R	H	H	CH ₃	CH ₃
R'	H	CH ₃	H	CH ₃
R''	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

Die Umsetzungen mit den *N*-substituierten Propionamiden ergaben selbst bei 24stündigem Erhitzen auf 160° nur sehr geringe Ausbeuten; deshalb wurden die Reaktionsprodukte in die Aldehyde übergeführt und diese als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone nachgewiesen. Offenbar wird durch den positiven induktiven Effekt der Methylgruppe die Ablösung des Protons an C- α erschwert. Bei den Thiopropionamiden wird dieser Effekt durch die bessere Ladungsstabilisierung des Anions über das S-Atom kompensiert.

Im NMR-Spektrum von 3-Dimethylamino-2.*N,N*-trimethyl-thioacrylamid (**5d**)



in CCl₄ fanden wir folgende Charakteristika: Die Protonensignale a bei δ 2.65 und 2.87 spalten in zwei nicht gleich große, 15 Hz voneinander getrennte Signale auf, die jeweils nochmals schwach aufgespalten sind. Das Vinylproton b erscheint bei δ 5.50 und 6.30 in zwei 50 Hz voneinander getrennten Signalen, die nochmals schwach aufgespalten sind. Die Protonen c der Methylgruppe ergeben bei δ 1.85 und 1.98 zwei Signale (13.5 Hz) mit jeweils schwacher Aufspaltung. Die Protonensignale von d und e zeigen zwischen δ 3.30 und 3.45 drei Hauptaufspaltungen mit weiteren Feinaufspaltungen.

Diese vielfachen Aufspaltungen deuten auf das Vorliegen eines Gemisches von *cis-trans*-Isomeren und Rotameren bei **5d** hin.

Tab. 1. NMR-Spektren (δ -Werte) der 3-Dimethylamino-acrylamide **4** und -thioacrylamide **5**

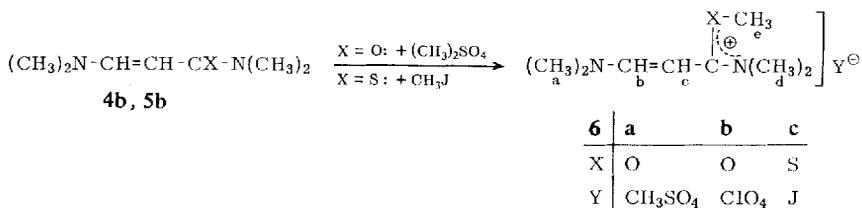
Verbindung	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e	H _f	H _g	H _h	H _i	Lösungs- mittel
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\underset{\text{a}}{\text{CH}}=\underset{\text{b}}{\text{CH}}-\underset{\text{c}}{\text{CO}}-\underset{\text{d}}{\text{NH}}-\underset{\text{e}}{\text{CH}_3}$ (4a)	2.80	d 7.37	d 4.64	6.35	d 2.85					CDCl ₃
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\underset{\text{a}}{\text{CH}}=\underset{\text{b}}{\text{CH}}-\underset{\text{c}}{\text{CS}}-\underset{\text{d}}{\text{NH}}-\underset{\text{e}}{\text{CH}_3}$ (5a)	2.94	d 8.00	d 5.33	q 7.4—7.5	d 3.17					CDCl ₃
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\underset{\text{a}}{\text{CH}}=\underset{\text{b}}{\text{CH}}-\underset{\text{c}}{\text{CO}}-\underset{\text{d}}{\text{N}}-\underset{\text{e}}{\text{CH}_3}$ (4b)	2.87	d 7.48	d 4.81	2.96	2.96					CDCl ₃
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\underset{\text{a}}{\text{CH}}=\underset{\text{b}}{\text{CH}}-\underset{\text{c}}{\text{CS}}-\underset{\text{d}}{\text{N}}-\underset{\text{e}}{\text{CH}_3}$ (5b)	3.00	d 8.18	d 5.29	3.42	3.42					CDCl ₃
	11.10	d 8.55	8.4	8.2	d 8.0	m 3.4	d 1.29	3.60	3.37	(CD ₃) ₂ SO
	10.8	d 8.75	8.3	7.9	d 7.7	m 3.88	d 1.5	3.03	3.33	CDCl ₃
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\underset{\text{a}}{\text{CH}}=\underset{\text{b}}{\text{C}}-\underset{\text{c}}{\text{CS}}-\underset{\text{d}}{\text{NH}}-\underset{\text{e}}{\text{CH}_3}$ (5c)	3.08	8.30	2.6	6.9	f d 3.29					CDCl ₃

Die größere Reaktivität der Thioamide konnten wir auch durch NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzungen von *N,N*-Dimethyl-acetamid und seinem Thioanalogen zu **4b** bzw. **5b** zeigen. Als Indikator für das Fortschreiten der Reaktion diente das Dublett bei $\delta \approx 5$ des dabei entstehenden charakteristischen AB-Systems (Tab. 2).

Tab. 2. Zeitlicher Verlauf der Bildung von 3-Dimethylamino-*N,N*-dimethyl-acrylamid (**4b**) und 3-Dimethylamino-*N,N*-dimethyl-thioacrylamid (**5b**) bei 120° durch Bestimmung der Integralhöhe des bei $\delta \approx 5$ auftretenden Dubletts im NMR-Spektrum

Verbindung	Integralhöhe (in mm) nach			
	5 Min.	16 Min.	50 Min.	180 Min.
4b	0	1	2.5	6
5b	10	13	17	18

Die Verbindungen **4** und **5** lassen sich als vinyloge Harnstoffe bzw. Thioharnstoffe alkylieren. So erhielten wir aus **4b** mit Dimethylsulfat nach 24stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur das flüssige *O*-Alkylierungsprodukt 1-Dimethylamino-3-methoxy-3-dimethylimonio-propen-(1)-methylsulfat (**6a**), das wir als Perchlorat **6b** isolierten. Aus **5b** erhielten wir mit Methyljodid in exothermer Reaktion das gelbe 1-Dimethylamino-3-methylmercapto-3-dimethylimonio-propen-(1)-jodid (**6c**). Die NMR-Spektren von **6b, c** zeigt Tab. 3.



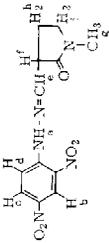
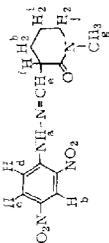
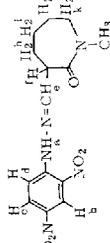
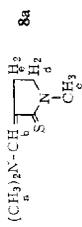
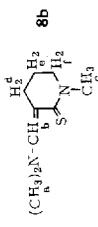
Tab. 3. NMR-Spektrum (δ -Werte) von 1-Dimethylamino-3-methoxy-3-dimethylimonio-propen-(1)-perchlorat (**6b**) und 1-Dimethylamino-3-methylmercapto-3-dimethylimonio-propen-(1)-jodid (**6c**)

Verbindung	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e	Lösungsmittel
6b	3.15	d 7.88	d 4.95	d 3.33	4.0	(CD ₃) ₂ SO
6c	3.37	d 8.19	d 5.32	d 3.23	d 2.44	D ₂ O

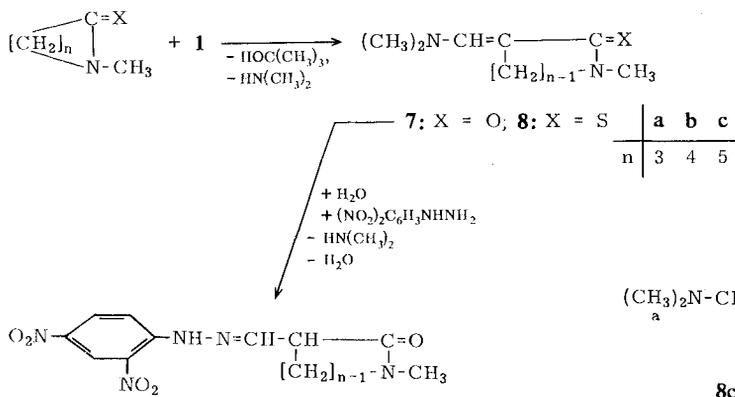
c) Mit *N*-Methyl-lactamen und -thiolactamen

Bei der Umsetzung von **1** mit *N*-Methyl-pyrrolidon, *N*-Methyl- α -piperidon und *N*-Methyl-caprolactam sowie deren Thioanaloga erhielten wir erwartungsgemäß die *N*-Methyl-3-dimethylaminomethylen-lactame **7** bzw. -thiolactame **8**. Wie im Falle der acyclischen Verbindungen (siehe unter 1b) zeigten sich auch hier große Reaktivitätsunterschiede zwischen den Lactamen und Thiolactamen (Tab. 8), die sich durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Carbonamid- und Thiocarbonamidfunktionen erklären.

Tab. 4. NMR-Spektren (δ -Werte) der 2,4-Dinitro-phenylhydrazone von *N*-Methyl-3-formyl-lactamen und der *N*-Methyl-3-dimethylaminomethyl-mercapto-lactame **8**

Verbindung	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e	H _f	H _g	H _h	H _i	H _j	H _k	Lösungsmittel
	11.2	d 8.86	m 8.83	m 8.13	d 7.88	3.40	2.83	2.35	3.47			(CD ₃) ₂ SO
	10.8	9.15	~8.3	~8.0	~7.85	~3.5	3.0	~2.1	~2.1	~3.4		CDCl ₃
	10.8	9.05	8.3	7.93	7.8	~3.7	3.05	~1.9	~1.9	~1.9	~3.6	CDCl ₃
	3.07	7.55	3.31	~3.65	~3.2							CDCl ₃
	3.09	~8.3	3.59	~2.65	~1.9	~3.5						CDCl ₃

Die entstandenen *N*-Methyl-3-dimethylaminomethylen-lactame (**7**) wurden zu den Aldehyden gespalten und diese als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone isoliert. Die Konstitution wurde durch NMR-Spektren (Tab. 4) und Elementaranalysen bewiesen.

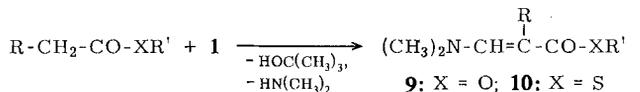


Das NMR-Spektrum von *N*-Methyl-3-dimethylaminomethylen-thio- ϵ -caprolactam (**8c**) zeigt gegenüber den in Tab. 4 aufgeführten Verbindungen gewisse Abweichungen, die wir wie beim 3-Dimethylamino-2.*N,N*-trimethyl-thioacrylamid (**5d**) dem Vorliegen eines Gemisches von *cis-trans*-Isomeren und Rotameren zuschreiben. Die Protonensignale a treten bei δ 2.75 und 3.0 auf. Das Vinylproton b ergibt zwei Signale bei 5.78 und 7.0, die nochmals schwach aufgespalten sind. Die aliphatischen Protonen d–f zeigen bei δ 1.7 ein ungenau strukturiertes Signal, ebenso wie die dem N-Atom benachbarten Methylenprotonen g bei δ 3.6. Die Methylprotonen c spalten bei δ 3.35 in drei Signale auf.

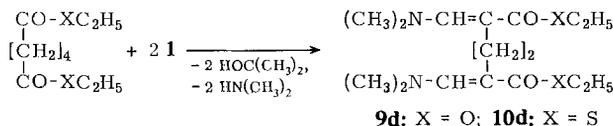
2) Umsetzungen von Amino-tert.-butylester **1** mit Carbonsäure- und Thiocarbonsäureestern

Auch bei der Umsetzung der Carbonsäure- und Thiocarbonsäureester mit **1** erfolgte die Reaktion an den α -Methylengruppen unter Bildung der Dimethylaminomethylen-Verbindungen **9** und **10**. Hier konnte ebenfalls die größere Reaktivität der Thioverbindungen beobachtet werden (Tab. 5, 9).

In anderem Zusammenhang hatten wir bereits früher Bernsteinsäure-diäthylester mit **1** umgesetzt und eine Reaktion an beiden α -Methylengruppen beobachtet¹¹⁾.



	a	b	c
R	H	H	CH ₃
R'	C ₂ H ₅	c-C ₆ H ₁₁	C ₂ H ₅

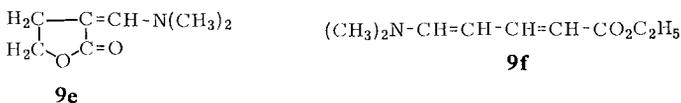


¹¹⁾ G. Beck, Dissertation Univ. Stuttgart 1969.

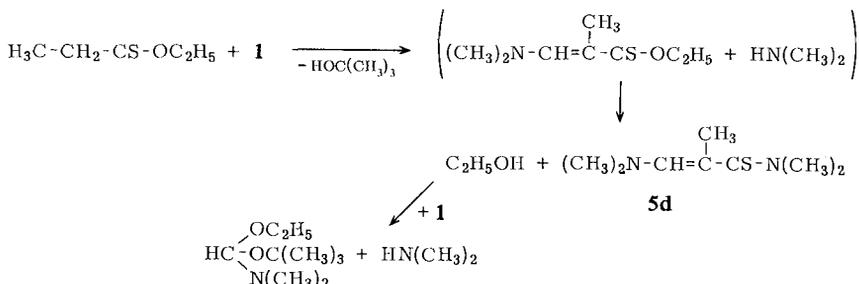
Tab. 5. NMR-Spektren (δ -Werte) der bei der Umsetzung von Amino-tert.-butylester **1** mit Carbonsäure- und Thiocarbonsäureestern erhaltenen Verbindungen

Verbindung	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e	H _f	H _g	Lösungs- mittel
(CH ₃) ₂ N-CH=CH-CO ₂ -CH ₂ -CH ₃ a b c d e	(9a) 2.88	d 7.30	d 4.37	q 4.01	t 1.20			CCl ₄
(CH ₃) ₂ N-CH=CH-CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ a b c d e	(9b) 2.90	d 7.45	d 4.55	m 4.80	m 1.10-2.10			CCl ₄
(CH ₃) ₂ N-CH=C(CH ₃)-CO ₂ -CH ₂ -CH ₃ a b c	(9c) 3.00	d 7.16	1.90	q 4.05	t 1.24			CCl ₄
(CH ₃) ₂ N-CH=C(CO ₂ -CH ₂ -CH ₃) a b c	(9d) s 3.13	s 7.38	s 2.50	q 4.13	t 1.25			CDCl ₃
(CH ₃) ₂ N-CH=C(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) a b c	(9e) 3.04	d 7.13	t 3.13	t 4.27				CDCl ₃
(CH ₃) ₂ N-CH=CH-CO-S-CH ₂ -CH ₃ a b c d e	(10a) 2.92	d 7.50	d 5.00	q 2.89	t 1.25			CDCl ₃
(CH ₃) ₂ N-CH=C(CH ₃)-CO-S-CH ₂ -CH ₃ a b c d e	(10c) 3.09	7.23	1.99	q 2.80	t 1.22			CCl ₄
(CH ₃) ₂ N-CH=C(CO ₂ -S-CH ₂ -CH ₃) a b c d e	(10d) s 3.18	s 7.45	q 2.55	q 2.90	t 1.25			CDCl ₃
(CH ₃) ₂ N-CH=C(CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) a b c d e	(9f) 2.85	4.89 5.1	5.30 5.55	6.55 6.78	7.15 7.38	q 4.15	t 1.26	CDCl ₃

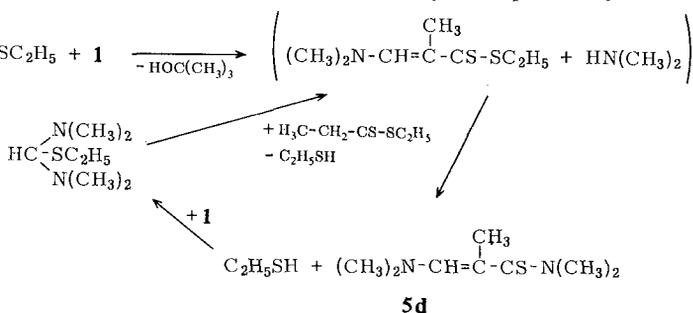
Auch der cyclische Carbonsäureester γ -Butyrolacton bildete nach Erwärmen mit 1 2-Oxo-3-dimethylaminomethylen-tetrahydrofuran (**9e**) (64%). Mit dem vinylogenen Crotonsäure-äthylester entstand bei einstündigem Erhitzen mit **1** auf 150° 5-Dimethylamino-pentadien-(2.4)-säure-äthylester (**9f**) (Ausbeute 69%).



Beim Übergang zu den Thion- und Dithioestern $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CS}-\text{OR}'$ und $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CS}-\text{SR}'$ war infolge der größeren Stabilisierungsmöglichkeit der Carbanionen eine weitere Reaktivitätssteigerung zu erwarten. So erhielten wir bei der Umsetzung von Thiopropionsäure-*O*-äthylester mit **1** bereits nach 20 Minuten Erhitzen auf 130–140° zu 23% das 3-Dimethylamino-2-*N,N*-trimethyl-thioacrylamid (**5d**). Dabei fand neben der Formylierung gleichzeitig ein Austausch der Äthoxy- gegen die Dimethylamino-gruppe statt. Dieses bekannte Verhalten der Thionester wird bei der Darstellung von Thioamiden aus Thionestern und Aminen angewendet^{12,13}. Durch die Bildung äquivalenter Mengen Äthanol, die mit **1** zu dem weniger reaktiven Amidacetal reagieren, wird diese Reaktionskomponente dem Gemisch entzogen, was die geringe Ausbeute an **5d** verständlich macht.



In 58proz. Ausbeute erhielten wir **5d** aus **1** und Dithiopropionsäure-äthylester in rascher, exothermer Reaktion. Auch hier findet der Austausch der Äthylmercapto- gegen die Dimethylaminogruppe wie bei der Darstellung von Thioamiden aus Dithioestern und Aminen statt¹³. Das entstehende Äthylmercaptan reagiert mit **1**



¹² R. N. Hurd und G. de la Mater, Chem. Reviews **61**, 45 (1961).

¹³ J. W. Corse, R. G. Jones, Q. F. Soper, C. W. Whitehead und O. K. Behrens, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2837 (1948).

unter Bildung des entsprechenden Thioaminalesters. Beide Reaktionen sind energetisch so stark begünstigt, daß es zu dem exothermen Reaktionsverlauf kommt. Der entstehende Thioaminalester ist annähernd so reaktiv wie **1**¹⁴⁾ und reagiert daher ebenfalls mit Dithiopropionsäure-äthylester.

Betrachtet man zusammenfassend die beschriebenen Umsetzungen des Aminal-tert.-butylesters **1** mit Carbonsäureamiden, Thiocarbonsäureamiden, Carbonsäureestern und Thiocarbonsäureestern, so kann man folgende Reihenfolge der Reaktivität aufstellen:

Carbonsäureamide < Carbonsäureester < Thioamide < Thiolester < Thionester < Dithioester.

Beschreibung der Versuche

N,N-Dimethyl-*N'*-acetyl-formamidin (**2a**): 1.45 g (25 mMol) *Acetamid* werden in 10.0 g (0.06 Mol) *Aminal-tert.-butylester 1* bei Raumtemp. unter Schütteln gelöst, wobei Dimethylamin entweicht. Es wird vorsichtig destilliert (unter 100°), nach einem Vorlauf aus **1** und tert.-Butylalkohol destillieren bei 60°/0.02 Torr 2.6 g (90%) **2a**. Die Verbindung ist stark hygroskopisch und leicht ätherlöslich.

C₅H₁₀N₂O (114.2) Ber. C 52.61 H 8.83 N 24.54 Gef. C 51.42 H 8.89 N 24.36

N,N-Dimethyl-*N'*-[3-dimethylamino-acryloyl]-formamidine **3** (s. Tab. 6)

Allgemeines: 0.02 Mol *Carbonsäureamid* werden mit 0.06 Mol **1** erhitzt unter Entweichen von Dimethylamin und gleichzeitigem Abdestillieren von tert.-Butylalkohol über eine Vak.-Einstichkolonne. Nach Beendigung der Reaktion wird das bei 16 Torr Flüchtige abdestilliert, der Rückstand umkristallisiert.

N,N-Dimethyl-*N'*-[3-dimethylamino-acryloyl]-formamidin (**3a**): Aus 1.45 g *Acetamid* und 10.0 g **1**; nach Ausschütteln des braunen sirupösen Rückstandes (ca. 4 g) mit 50–100 ccm absol. Äther und dreimaligem Umkristallisieren aus wenig absol. Benzol unter Zusatz von 5–10% absol. Äther Ausb. 3.6 g.

N,N-Dimethyl-*N'*-[3-dimethylamino-2-methyl-acryloyl]-formamidin (**3b**): Aus 1.45 g *Propionamid* und 10.0 g **1**; nach mehrmaligem Umkristallisieren des Rohproduktes aus absol. Äther Ausb. 3.05 g.

N,N-Dimethyl-*N'*-[3-dimethylamino-2-äthyl-acryloyl]-formamidin (**3c**): Aus 1.75 g *n-Butyramid* und 10.0 g **1**; nach 1stdg. Reaktionsdauer werden zur Ausbeuteverbesserung nochmals 5.0 g **1** zugegeben. Nach mehrmaligem Umkristallisieren des Rohproduktes aus absol. Äther Ausb. 3.3 g.

N,N-Dimethyl-*N'*-[3-dimethylamino-2-phenyl-acryloyl]-formamidin (**3d**): Aus 2.75 g *Phenylacetamid* und 10.0 g **1**; nach mehrmaligem Umkristallisieren des Rohproduktes aus absol. Cyclohexan Ausb. 4.4 g.

N,N-Dimethyl-*N'*-[3-(2-dimethylamino-vinyl)-acryloyl]-formamidin (**3e**): Aus 1.7 g *Crotonamid* und 10.0 g **1** nach 2stdg. Reaktion bei 140° — nach 1 Stde. werden zur Ausbeuteverbesserung nochmals 5.0 g **1** zugegeben — und mehrmaligem Umkristallisieren des Rohproduktes (2.9 g) aus wenig heißem Benzol und heißem Cyclohexan, Ausb. 2.55 g (65%) gelbes **3e**, Schmp. 125°.

C₁₀H₁₇N₃O (195.3) Ber. C 61.50 H 8.78 N 21.52 Gef. C 61.23 H 8.52 N 21.68

¹⁴⁾ H. Hoffmann, Dissertation Univ. Stuttgart 1963.

Tab. 6. *N,N*-Dimethyl-*N'*-[3-dimethylamino-acryloyl]-formamidine **3** aus Carbonsäureamiden und Aminoal-tert.-butylester **1**

-amid	Reaktions- Zeit Stdh.	Reaktions- Temp.	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> - [3-dimethylamino-]-formamidin	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
Acet-	3	120°	-acryloyl- (3a)	85	126.5°	C ₈ H ₁₅ N ₃ O (169.2)	Ber. 56.78 8.93 24.84 Gef. 56.44 8.86 24.92
Propion-	2	160°	-2-methyl- acryloyl- (3b)	83	87°	C ₉ H ₁₇ N ₃ O (183.3)	Ber. 58.98 9.35 22.93 Gef. 59.32 9.26 23.23
n-Butyr-	7	145°	-2-äthyl- acryloyl- (3c)	84	106°	C ₁₀ H ₁₉ N ₃ O (197.3)	Ber. 60.87 9.71 21.30 Gef. 60.53 9.67 21.70
Phenylacet-	1/2	140°	-2-phenyl- acryloyl- (3d)	90	112°	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O (245.3)	Ber. 68.55 7.81 17.13 Gef. 68.80 7.56 17.20

3-Dimethylamino-acrylamide 4 (s. Tab. 7)

Allgemeines: Die Umsetzungen werden wie für **3** beschrieben durchgeführt.

3-Dimethylamino-N-methyl-acrylamid (4a): Aus 3.65 g (0.05 Mol) *N-Methyl-acetamid* und 8.7 g (0.05 Mol) **1**; nach Lösen des braunen, erstarrten Rohproduktes (5.6 g) in absol. Benzol, Wiederausfällen mit tiefsiedendem Petroläther und Sublimieren der schwach gelben Kristalle (4.5 g) i. Hochvak. Ausb. 3.3 g.

3-Dimethylamino-N,N-dimethyl-acrylamid (4b): Aus 4.35 g (0.05 Mol) *N,N-Dimethyl-acetamid* und 8.7 g (0.05 Mol) **1**; nach Umkristallisieren des braunen Rohproduktes (7.8 g) aus tiefsied. Petroläther/absol. Äther (2:1) und Sublimieren bei 10^{-3} Torr Ausb. 4.5 g.

3-Dimethylamino-2-N-dimethyl-acrylamid (4c): 2.61 g (0.03 Mol) *N-Methyl-propionamid* und 5.22 g (0.03 Mol) **1** werden 24 Stdn. bei 160° unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die leicht flüchtigen Anteile am Rotationsverdampfer entfernt.

Der Rückstand an rohem **4c** wird mit demselben Volumen *Wasser* verdünnt, schwach erwärmt und mit dem doppelten Volumen einer gesätt. *2,4-Dinitro-phenylhydrazinlösung* in 30proz. *Perchlorsäure* versetzt. Die nach dem Abkühlen ausgefallenen braunen Kristalle (0.7 g) werden in Dioxan gelöst, mit Wasser ausgefällt und bei 100° i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 0.5 g *2-Methylcarbamoyl-propionaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]*.

3-Dimethylamino-2-N,N-trimethyl-acrylamid (4d): Aus 3.03 g (0.03 Mol) *N,N-Dimethyl-propionamid* und 5.22 g (0.03 Mol) **1** erhält man nach Umsetzen und Aufarbeiten wie vorstehend das rohe **4d**. Dieses wird wie vorstehend beschrieben mit *Wasser* verseift und mit *2,4-Dinitro-phenylhydrazinlösung* in 30proz. *Perchlorsäure* versetzt. Nach 12stdg. Stehenlassen werden die gelben Kristalle (1.3 g) in heißem Äthanol gelöst, nach Abfiltrieren vom Ungelösten wird das Filtrat mit demselben Volumen *Wasser* versetzt und die nach Abkühlen ausgefallenen gelben Nadelchen i. Vak. über P_2O_5 bei 100° getrocknet. Ausb. 0.7 g *2-Dimethylcarbamoyl-propionaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]*.

3-Dimethylamino-thioacrylamide 5 (s. Tab. 7)

Allgemeines: Die Umsetzungen erfolgen wie für **3** beschrieben.

3-Dimethylamino-N-methyl-thioacrylamid (5a): Aus 2.67 g *N-Methyl-thioacetamid* und 5.22 g **1** erhält man nach Lösen des unter starker Wärmeentwicklung ausgefallenen Rohproduktes (3.5 g) in Chloroform, Ausfällen mit Cyclohexan und zweimaligem Wiederholen des Umfällens bräunlichgelbe Plättchen, Ausb. 3.1 g.

3-Dimethylamino-N,N-dimethyl-thioacrylamid (5b): Aus 3.09 g *N,N-Dimethyl-thioacetamid* und 5.22 g **1** erhält man nach Umkristallisieren des unter starker Wärmeentwicklung spontan ausgefallenen Rohproduktes (4.0 g) aus $1/2$ l Cyclohexan gelbe Nadeln, Ausb. 3.0 g.

3-Dimethylamino-2-N-dimethyl-thioacrylamid (5c): Aus 5.15 g *N-Methyl-thiopropionamid* und 8.7 g **1** erhält man nach Lösen des Rohproduktes in Benzol, Ausfällen mit tiefsied. Petroläther und Wiederholen des Umfällens gelblichbräunliche Kristalle, die über P_2O_5 und Paraffinschnitzeln i. Vak. getrocknet werden, Ausb. 6.4 g.

3-Dimethylamino-2-N,N-trimethyl-thioacrylamid (5d): Aus 5.85 g *N,N-Dimethyl-thiopropionamid* und 8.7 g **1** erhält man nach Destillieren der zurückbleibenden Lösung (11.5 g) über eine 20 cm lange Vak.-Einstichkolonne 8.1 g gelbes Öl, $Sdp_{10^{-3}} 83^{\circ}$, das durch Abkühlen in Methanol/Trockeneis zu gelben Kristallen erstarrt.

UV ($CHCl_3$): λ_{max} 280 m μ ($\epsilon = 8000$), zwei kleinere schwache Maxima bei 335 und 380 m μ .

Tab. 7. 3-Dimethylamino-acrylamide 4 und 3-Dimethylamino-thioacrylamide 5 aus *N*-substituierten Carbonsäure- bzw. Thiocarbonensäureamiden und Amino-tert.-butylester I

-amid	Reaktions- Zeit Stdn.	Reaktions- Temp.	3-Dimethylamino-	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	S
<i>N</i> -Methyl-acet-	4	160°	- <i>N</i> -methyl-acrylamid	(4a)	89.5°	C ₆ H ₁₂ N ₂ O (128.2)	Ber. 56.21 Gef. 56.18	9.44	21.85	
<i>N,N</i> -Dimethyl-acet-	4	160°	- <i>N,N</i> -dimethyl-acrylamid	(4b)	66—67°	C ₇ H ₁₄ N ₂ O (142.2)	Ber. 59.12 Gef. 59.35	9.93	19.70	
<i>N</i> -Methyl-propion-	24	160°	-2- <i>N</i> -dimethyl-acrylamid 2-Methylcarbonyl- propionaldehyd-[2,4-dinitro- phenylhydrazon]	(4c)	153°	C ₁₁ H ₁₃ N ₅ O ₅ (295.3)	Ber. 44.74 Gef. 44.77	4.44	23.72	
<i>N,N</i> -Dimethyl- propion-	24	160°	-2- <i>N,N</i> -trimethyl- acrylamid 2-Dimethylcarbonyl- propionaldehyd-[2,4-dinitro- phenylhydrazon]	(4d)	159°	C ₁₂ H ₁₅ N ₅ O ₅ (309.3)	Ber. 46.60 Gef. 46.64	4.89	22.65	
<i>N</i> -Methyl-thioacet-	1/2	120°	- <i>N</i> -methyl-thioacrylamid	(5a)	148°	C ₆ H ₁₂ N ₂ S (144.2)	Ber. 49.97 Gef. 49.87	8.39	19.43	22.24
<i>N,N</i> -Dimethyl- thioacet-	1/2	120°	- <i>N,N</i> -dimethyl- thioacrylamid	(5b)	124°	C ₇ H ₁₄ N ₂ S (158.3)	Ber. 53.11 Gef. 53.04	8.91	17.70	20.25
<i>N</i> -Methyl-thio- propion-	1/4	140°	-2- <i>N</i> -dimethyl- thioacrylamid	(5c)	81—82°	C ₇ H ₁₄ N ₂ S (158.3)	Ber. 53.11 Gef. 53.43	8.91	17.70	20.25
<i>N,N</i> -Dimethyl- thiopropion-	1/4	140°	-2- <i>N,N</i> -trimethyl- thioacrylamid	(5d)	43—47°	C ₈ H ₁₆ N ₂ S (172.2)	Ber. 55.79 Gef. 56.00	9.36	16.27	18.58

1-Dimethylamino-3-methoxy-3-dimethylimonio-propen-(1)-perchlorat (6b): 0.71 g (5 mMol) **4b** werden mit 0.63 g (5 mMol) *Dimethylsulfat* bis zur völligen Lösung erwärmt und über Nacht stehengelassen. Nach Zugabe von 0.62 g (0.05 Mol) *Natriumperchlorat* in 30 ccm absol. Äthanol wird vom zunächst ausgefallenen Natriummethylsulfat abgesaugt und nach Kühlen der Lösung das restliche ausgefallene Natriummethylsulfat entfernt. Die Lösung wird mit A-Kohle kurz aufgeköcht, filtriert und nach Abkühlen mit Äther versetzt. Das ausgefallene **6b** wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 0.4 g (31%), Schmp. 60°.

$C_8H_{17}N_2O]ClO_4$ (256.7) Ber. C 37.43 H 6.68 N 10.92 Cl 13.81
Gef. C 36.51 H 6.69 N 10.91 Cl 13.92

1-Dimethylamino-3-methylmercapto-3-dimethylimonio-propen-(1)-jodid (6c): Beim Zusammengeben von 0.79 g (5 mMol) **5b** mit 1.06 g (7.5 mMol) *Methyljodid* bildet sich unter stark exothermer Reaktion ein gelbes Öl, das nach einiger Zeit kristallisiert. Die gelben Kristalle werden mit Benzol, dann mit Äther gewaschen und i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 1.3 g (87%), kein definierter Schmp., da beim Erwärmen Zerfall in die Ausgangsprodukte erfolgt.

$C_8H_{17}N_2S]J$ (300.2) Ber. C 32.01 H 5.71 J 42.29 N 9.33 S 10.68
Gef. C 32.99 H 5.73 J 42.10 N 9.08 S 10.43

N-Methyl-3-dimethylaminomethylen-lactame **7** (s. Tab. 8)

Allgemeines: Es werden jeweils 0.03 Mol **1** und *Lactam* wie für **4c** beschrieben umgesetzt, verseift und in das *2,4-Dinitro-phenylhydrazon* übergeführt. Dieses wird jeweils mit heißem Äthanol gelöst, mit Wasser wieder ausgefällt und bei 100° i. Vak. über P_2O_5 getrocknet.

2-Oxo-N-methyl-pyrrolidin-3-[carbaldehyd-(2,4-dinitro-phenylhydrazon)]: Aus 2.91 g *N-Methyl- α -pyrrolidon* und 5.22 g **1** erhält man 1.0 g hellbraune Kristalle.

2-Oxo-N-methyl-piperidin-3-[carbaldehyd-(2,4-dinitro-phenylhydrazon)]: Aus 3.33 g *N-Methyl- α -piperidon* und 5.22 g **1** erhält man das *2,4-Dinitro-phenylhydrazon* in gelben Kristallen neben einem schwarzbraunen Teer. Die Kristalle werden mit einer Pinzette ausgelesen und wie üblich umkristallisiert: 1.2 g goldgelbe Nadelchen.

2-Oxo-N-methyl-hexahydroazepin-3-[carbaldehyd-(2,4-dinitro-phenylhydrazon)]: Aus 3.75 g *N-Methyl- ϵ -caprolactam* und 5.22 g **1** erhält man 1.5 g gelbe Kristalle.

N-Methyl-3-dimethylaminomethylen-thiolactame **8** (s. Tab. 8)

N-Methyl-3-dimethylaminomethylen-thio- α -pyrrolidon (8a): 3.45 g (0.03 Mol) *N-Methyl-thio- α -pyrrolidon* und 5.22 g (0.03 Mol) **1** werden in einer Destillationsapparatur 1 Stde. unter magnetischem Rühren auf 140–150° erhitzt, während gleichzeitig Dimethylamin und tert.-Butylalkohol abdestillieren. Nach Abkühlen der Lösung unter Rühren werden die gelbbraunen Kristalle abgesaugt und mit Äther gewaschen, Ausb. 4.6 g gelbe Kristalle.

UV ($CHCl_3$): λ_{max} 290 m μ ($\epsilon = 12800$), 348 (19800).

N-Methyl-3-dimethylaminomethylen-thio- α -piperidon (8b): 2.58 g (0.02 Mol) *N-Methyl-thio- α -piperidon* und 3.48 g (0.02 Mol) **1** werden wie vorstehend beschrieben $\frac{1}{2}$ Stde. bei 130° umgesetzt. Die ausgefallenen Kristalle (4.2 g) liefern aus Äthanol 2.8 g gelbes **8b**.

UV ($CHCl_3$): λ_{max} 295 m μ ($\epsilon = 15500$), 346 (11100).

N-Methyl-3-dimethylaminomethylen-thio- ϵ -caprolactam (8c): 4.29 g (0.03 Mol) *N-Methyl-thio- ϵ -caprolactam* und 5.22 g (0.03 Mol) **1** werden wie für **8a** beschrieben umgesetzt. Das entstehende gelbbraune Öl kristallisiert nach 1 Woche im Kühlschrank (6.3 g).

Tab. 8. *N*-Methyl-3-dimethylaminomethylen-lactame **7** und -thiolactame **8** aus *N*-Methyl-lactamen bzw. -thiolactamen und Amino-*tert*-butylester **1**

Lactam <i>N</i> -Methyl-	Reaktions- Zeit Stdn.	Reaktions- Temp.	<i>N</i> -Methyl-3-dimethyl- aminomethylen-	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	S
- α -pyrrolidon	24	160°	- α -pyrrolidon (7a) 2-Oxo- <i>N</i> -methyl- pyrrolidin-3-[carbaldehyd- (2,4-dinitro-phenyl)- hydrazon]	11	188°	C ₁₂ H ₁₃ N ₅ O ₅ (307.3)	Ber. 46.90 Gef. 46.94	4.26 4.21	22.80 22.54	
- α -piperidon	24	160°	- α -piperidon (7b) 2-Oxo- <i>N</i> -methyl-piperidin- 3-[carbaldehyd-(2,4-dinitro- phenylhydrazon)]	12.5	179°	C ₁₃ H ₁₅ N ₅ O ₅ (321.3)	Ber. 48.59 Gef. 48.58	4.71 5.00	21.80 22.04	
- ϵ -caprolactam	5	160°	- ϵ -caprolactam (7c) 2-Oxo- <i>N</i> -methyl-hexa- hydroazepin-3-[carbaldehyd- (2,4-dinitro-phenylhydrazon)]	15	194°	C ₁₄ H ₁₇ N ₅ O ₅ (335.3)	Ber. 50.14 Gef. 50.03	5.11 5.07	20.89 20.30	
-thio- α -pyrrolidon	1	140—150°	-thio- α -pyrrolidon (8a)	90	135°	C ₈ H ₁₄ N ₂ S (170.3)	Ber. 56.42 Gef. 56.06	8.28 8.08	16.45 16.65	18.83 18.53
-thio- α -piperidon	1/2	130°	-thio- α -piperidon (8b)	76	120°	C ₉ H ₁₆ N ₂ S (184.2)	Ber. 58.67 Gef. 58.39	8.75 8.34	15.21 15.32	17.37 17.37

185 (osmometr.)

Aus tiefsied. Petroläther erhält man 4.2 g gelbe Nadelchen, die nicht stabil sind — auch nicht nach Sublimieren i. Hochvak. — und sich nach einiger Zeit in ein zähes braunes Öl umwandeln.

UV (CHCl_3): λ_{max} 286 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 12600$), 380 (4900).

Umsetzung von Amino-tert.-butylester **1** mit Carbonsäure- und Thiocarbonsäureestern (s. Tab. 9)

3-Dimethylamino-acrylsäure-äthylester (9a): 4.40 g (0.05 Mol) *Essigsäure-äthylester* und 8.7 g (0.05 Mol) **1** werden 20 Stdn. auf 170° im Bombenrohr erhitzt. Die braune Reaktionslösung wird i. Wasserstrahlvak. destilliert und die bei Sdp._{15} $114\text{--}116^\circ$ übergehende Fraktion (7.2 g) i. Hochvak. über eine 20 cm lange Vak.-Einstichkolonne fraktioniert. Ausb. 6.3 g gelbliche Flüssigkeit.

3-Dimethylamino-acrylsäure-cyclohexylester (9b): 4.26 g (0.03 Mol) *Essigsäure-cyclohexylester* und 5.22 g (0.03 Mol) **1** werden 5 Stdn. bei 160° unter Rückfluß erhitzt, danach werden die leicht flüchtigen Anteile i. Wasserstrahlvak. abdestilliert, der Rückstand wird durch Abkühlen in Methanol/Trockeneis zur Kristallisation gebracht. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äther und jeweiligem Kühlen auf -70° erhält man 3.9 g farbloses **9b**.

3-Dimethylamino-2-methyl-acrylsäure-äthylester (9c): 5.10 g (0.05 Mol) *Propionsäure-äthylester* und 8.7 g (0.05 Mol) **1** werden 15 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Die i. Wasserstrahlvak. destillierte gelbe Flüssigkeit (4.5 g) wird über eine 20 cm lange Vak.-Einstichkolonne fraktioniert. Ausb. 3.8 g gelbliche Flüssigkeit, die nach einigen Tagen stark nach Amin riecht.

1.6-Bis-dimethylamino-2.5-bis-äthoxycarbonyl-hexadien-(1.5) (9d): 4.04 g (0.02 Mol) *Adipinsäure-diäthylester* und 6.96 g (0.04 Mol) **1** werden 4 Stdn. bei 170° unter Rückfluß erhitzt, danach werden die leicht flüchtigen Anteile i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Die aus dem Rückstand bei $\text{Sdp.}_{10\text{--}3}$ 120° übergehende Flüssigkeit wird mit den im Kühler der Destillationsapparatur erstarrten Kristallen angeimpft. Die in der Kälte ausgefallenen Kristalle (1.5 g) liefern aus Äther nach Kühlen mit Methanol/Trockeneis 1.0 g farbloses **9d**.

2-Oxo-3-dimethylaminomethylen-tetrahydrofuran (9e): 1.72 g (0.02 Mol) γ -*Butyrolacton* und 3.48 g (0.02 Mol) **1** werden im Reagenzglas bis zur kräftigen Dimethylamin-Entwicklung vorsichtig erhitzt und anschließend noch 2–3 Min., bis eine leichte Braunfärbung erfolgt. Die nach Abkühlen ausgefallenen gelbbraunen Kristalle werden in Dioxan gelöst, mit tiefsied. Petroläther wieder ausgefällt und über P_2O_5 und Paraffinschnitzeln i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.8 g farbloses **9e**.

5-Dimethylamino-pentadien-(2.4)-säure-äthylester (9f): 3.42 g (0.03 Mol) *Crotonsäure-äthylester* und 5.22 g (0.03 Mol) **1** werden 1 Stde. in einer Destillationsapparatur unter magnetischem Rühren auf $140\text{--}150^\circ$ erhitzt, während gleichzeitig tert.-Butylalkohol und Dimethylamin überdestillieren. Die schwarze Reaktionslösung wird i. Wasserstrahlvak. destilliert, wobei ein gelbes Öl, das im Kühler erstarrt, übergeht. Die Kristalle werden mit absol. tiefsied. Petroläther gewaschen und über P_2O_5 und Paraffinschnitzeln i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.5 g.

UV (CHCl_3): λ_{max} 343 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 40000$).

3-Dimethylamino-thioacrylsäure-S-äthylester (10a): 3.12 g (0.03 Mol) *Thioessigsäure-S-äthylester* und 5.22 g (0.03 Mol) **1** werden 1 Stde. in einer Destillationsapparatur unter magnetischem Rühren auf 110° erhitzt, während gleichzeitig Dimethylamin und tert.-Butylalkohol abdestillieren. Die beim Stehenlassen in der Kälte ausgefallenen Kristalle werden mit absol. Petroläther gewaschen und i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 2.3 g.

Tab. 9. Umsetzung von Amino-tert.-butylester I mit Carbonsäure- und Thiocarbonsäureestern

-ester	Reaktions- Zeit Std.	Temp. Stdn.	Produkt	% Ausb.	Sdp./Torr (Schmp.)	n_D^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N S
Essigsäure-äthyl-	20	170° (Bombenrohr)	3-Dimethylamino- acrylsäure-äthylester	88 (9a)	43°/5·10 ⁻⁴ 84—85°/1.415 ¹⁵⁾	1.5115 1.511415 ¹⁵⁾		
Essigsäure- cyclohexyl-	5	160°	3-Dimethylamino- acrylsäure-cyclohexylester	66 (9b)	(37°)		C ₁₁ H ₁₉ NO ₂ (197.3)	Ber. 66.97 9.71 7.10 Gef. 66.73 9.61 7.20
Propionsäure-äthyl-	15	150° (Bombenrohr)	3-Dimethylamino- 2-methyl-acrylsäure- äthylester	48 (9c)	112°/15	1.5117	C ₈ H ₁₅ NO ₂ (157.2)	Ber. 61.12 9.62 8.91 Gef. 61.26 9.55 9.07
Adipinsäure- diäthyl-	4	170°	1.6-Bis-dimethylamino- 2.5-bis-äthoxy-carbonyl- hexadien-(1.5)	16 (9d)	(110°)		C ₁₆ H ₂₈ N ₂ O ₄ (312.4)	Ber. 61.51 9.03 8.97 Gef. 61.23 9.00 8.79
γ-Butyrolacton	2—3 Min.	Erhitzen im Reagenzglas bis zur leichten Braunfärbung	2-Oxo-3-dimethylamino- methylen-tetrahydrofuran	64 (9e)	(96°)		C ₇ H ₁₁ NO ₂ (141.2)	Ber. 59.55 7.85 9.92 Gef. 59.42 7.86 9.95
Crtonsäure-äthyl-	1	140—150°	5-Dimethylamino- penta dien-(2.4)-säure- äthylester	69 (9f)	165°/12 (66°)		C ₉ H ₁₅ NO ₂ (169.2)	Ber. 63.88 8.94 8.28 Gef. 63.93 8.71 8.10
Thioessigsäure- S-äthyl-	1	110°	3-Dimethylamino- thioacrylsäure- S-äthylester	48 (10a)	(38°)		C ₇ H ₁₃ NOS (159.2)	Ber. 52.81 8.25 8.80 20.14 Gef. 52.79 8.29 9.10 20.23
Thiopropionsäure- S-äthyl-	1/2	140°	3-Dimethylamino- 2-methyl-thioacrylsäure- S-äthylester	44 (10c)	145—148°/15		158.5 (osmometr.)	Ber. 55.47 8.73 8.09 18.52 Gef. 55.19 8.89 8.01 18.6
Dithionidpropionsäure- S,S'-diäthyl-	1/2	140—150°	1.6-Bis-dimethylamino- 2.5-bis-äthylmercapto- carbonyl-hexadien-(1.5)	48 (10d)	(117—118°)		C ₁₆ H ₂₈ N ₂ O ₂ S ₂ (344.4)	Ber. 55.80 8.20 8.13 18.58 Gef. 55.78 7.99 8.25 18.48
Thiopropionsäure- O-äthyl- Dithiopropionsäure- äthyl-	20 Min. 1/2	130—140° 140°	3-Dimethylamino-2,N,N'- trimethyl-thioacrylamid	23 (5d) 58	85°/5·10 ⁻³ (43—47°) 85—87°/5·10 ⁻³ (43—47°)		348 (osmometr.) s. Tab. 7	

15) P. S. de Benneville und J. H. Macartney, J. Amer. chem. Soc. 72, 3725 (1950).

3-Dimethylamino-2-methyl-thioacrylsäure-S-äthylester (10c): 5.9 g (0.05 Mol) *Thiopropionsäure-S-äthylester* und 8.7 g (0.05 Mol) **1** werden $\frac{1}{2}$ Stde. wie vorstehend bei 140° umgesetzt. Die leicht flüchtigen Anteile werden i. Wasserstrahlvak. entfernt, der Rückstand (8.5 g) wird über eine 20 cm lange Vak.-Einstichkolonne fraktioniert. Ausb. 3.8 g penetrant riechende gelbliche Flüssigkeit.

1.6-Bis-dimethylamino-2.5-bis-äthylmercaptocarbonyl-hexadien-(1.5) (10d): 3.51 g (15 mMol) *Dithioadipinsäure-S.S'-diäthylester* und 5.22 g (30 mMol) **1** werden wie vorstehend umgesetzt. Beim Abkühlen des nach Abdestillieren der flüchtigen Anteile i. Wasserstrahlvak. erhaltenen Rückstandes kristallisieren unter starker Wärmeentwicklung gelbbraune Plättchen, die kurz mit Äther gewaschen, danach in Äther gelöst, durch Abkühlen mit Methanol/Trockeneis wieder zur Kristallisation gebracht und über P₂O₅ i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 2.5 g gelbes **10d**.

3-Dimethylamino-2.N.N-trimethyl-thioacrylamid (5d)

5.90 g (0.05 Mol) *Thiopropionsäure-O-äthylester* und 8.7 g (0.05 Mol) **1** werden 20 Min. in einer Destillationsapparatur unter magnetischem Rühren auf 130–140° erhitzt, gleichzeitig destillieren tert.-Butylalkohol und verhältnismäßig wenig Dimethylamin über. Die Reaktionslösung wird i. Hochvak. über eine 20 cm lange Vak.-Einstichkolonne fraktioniert, nach einem Vorlauf bei Sdp.₅₋₁₀₋₃ 40° destilliert bei Sdp.₅₋₁₀₋₃ 85° ein rotes Öl über, das, angeimpft und gekühlt auf –10°, kristallisiert. Ausb. 2.0 g, Schmp. und Misch-Schmp. 43–47°. Im Dünnschichtchromatogramm und NMR-Spektrum übereinstimmend mit aus *N.N*-Dimethyl-thiopropionamid und **1** erhaltenem **5d** (s. oben).

6.7 g (0.05 Mol) *Dithiopropionsäure-äthylester* und 8.7 g (0.05 Mol) **1** werden zusammengegeben; es tritt starke Erwärmung ein. Die Lösung wird in einer Destillationsapparatur $\frac{1}{2}$ Stde. unter magnetischem Rühren auf 140° erhitzt, wobei tert.-Butylalkohol und Äthylmercaptan überdestillieren. Nach Destillieren i. Hochvak. über eine 20 cm lange Vak.-Einstichkolonne erhält man bei Sdp.₅₋₁₀₋₃ 85–87° ein rotes Öl, das wie vorstehend zur Kristallisation gebracht wird. Ausb. 5.0 g, Schmp. und Misch-Schmp. 43–47°.

[167/71]