

Über Imidoyl-ketenimine, II¹⁾

Herstellung und Konformation von vinylogen Thioharnstoffen und Isothioharnstoffen

Joachim Goerdeler*, Arnold Laqua²⁾ und Christian Lindner³⁾

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
D-5300 Bonn, Max-Planck-Straße

Eingegangen am 18. April 1974

Eine Anzahl neuer 3-Aminothiocrotonsäure-amide (3–5, 6) wurde durch Addition von Isothiocyanaten an sekundäre Enamine bzw. an Benzylmethylketon, gefolgt von Umsetzung mit primären Aminen, hergestellt und auf ihre Konformation hin spektroskopisch untersucht. — Methylierung eines Teils der Verbindungen ergab 3-Aminothiocrotonimidssäureester (13).

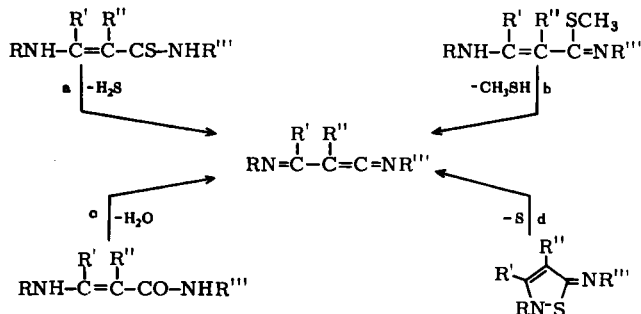
Imidoylketene Imines, II¹⁾

Preparation and Conformation of Vinylogous Thioureas and Isothioureas

A number of new β -amino thiocrotonic amides (3–5, 6) were prepared by addition of isothiocyanates to sec. enamines or to benzyl methyl ketone, followed by reaction with primary amines. Their conformations were investigated spectroscopically. Some of the compounds were methylated to 3-aminothiocrotonic imidates (13).

Imidoyl-ketenimine⁴⁾ sind anscheinend bisher nicht beschrieben worden. Wir hatten Interesse an dieser Stoffklasse im Zusammenhang mit anderen von uns bearbeiteten Imidoyl-heterocumulenen.

Für die Herstellung verwendeten wir die folgenden vier Eliminierungsverfahren:

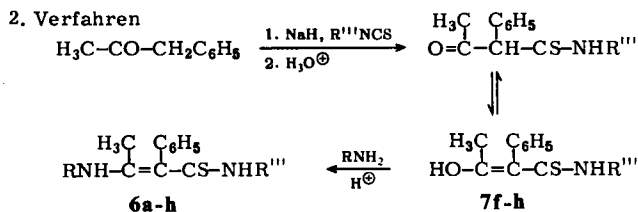


¹⁾ Als 1. Mitt. soll gelten: J. Goerdeler und Ch. Lindner, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1519.

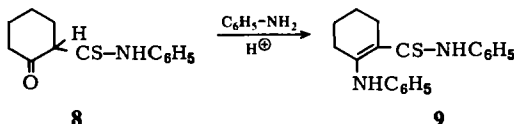
²⁾ Auszug aus der Dissertation A. Laqua, Univ. Bonn 1969.

³⁾ Auszug aus der Dissertation Ch. Lindner, Univ. Bonn 1973.

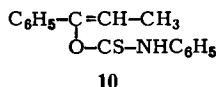
⁴⁾ Übersichtsreferat über Ketenimine: G. R. Krow, *Angew. Chem.* **83**, 455 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 435 (1971).



6,7	R	R'''	6,7	R	R'''
a	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	e	C ₆ H ₅	t-C ₄ H ₉
b	i-C ₃ H ₇	t-C ₄ H ₉	f	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	CH ₃
c	c-C ₆ H ₁₁	t-C ₄ H ₉	g	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	t-C ₄ H ₉
d	C ₆ H ₅ CH ₂	t-C ₄ H ₉	h	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅



Verhältnis 1:1 wurden als Nebenprodukte isoliert, aber nicht charakterisiert^{8b)}. — Länger bekannt ist die Addition von Senfölen an β -Diketone⁹⁾. Symmetrische aliphatische Ketone und Acetophenon gaben unter unseren Bedingungen unbefriedigende Resultate. Propiophenon lieferte mit Phenylsenfö überaus überraschend das *O*-Addukt **10**. Dessen Umlagerung in das *C*-Addukt gelang nicht. Die Formulierung von **10** gründet sich, neben den NMR-Daten, auf das Fehlen einer Ketonbande und das Ausbleiben der FeCl₃-Farbreaktion.



Die Umsetzung der β -Keto-thioamide **7** mit primärem Amin erforderte (bei Raumtemperatur) Stunden bis Wochen; *tert*-Butylamin war ungeeignet. Aus der bekannten Verbindung **8**⁷⁾ wurde analog **9** gewonnen.

B. Eigenschaften der Verbindungen 3—5

Die gelben kristallinen Substanzen sind längere Zeit haltbar, schmelzen jedoch unter Zersetzung. Sie lösen sich reversibel in verdünnten Laugen mit Methanolzusatz. Längeres Erwärmen mit Alkali oder Einwirkung starker Säuren führt zur Abspaltung von H₂S.

Unter den Bedingungen der NMR-Messungen (CDCl₃) liegen die meisten Verbindungen einheitlich vor, außer **3j—n**, die z. B. Verdoppelung der Äthoxysignale zeigen.

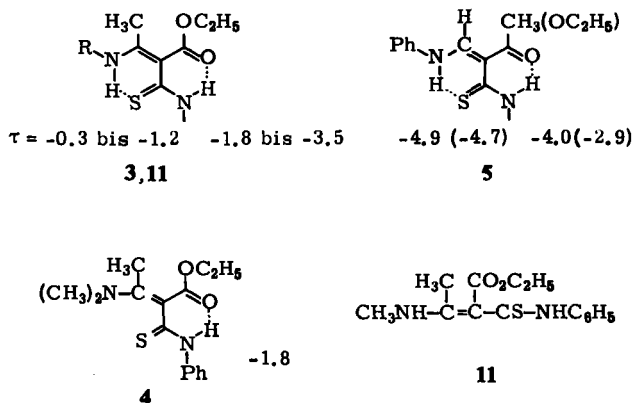
⁷⁾ S. Hünig, K. Hübner und E. Benzing, Chem. Ber. **95**, 926 (1962).

⁸⁾ ^{8a)} J. Sotiropoulos und A. M. Lamazouère, C. R. Acad. Sci. **271**, 1592 (1970). — ^{8b)} Isolierungen von 1:1-Addukten in der Campher-Reihe: J. Sotiropoulos, A. M. Lamazouère und P. Bedos, ebenda **265**, 99 (1967).

⁹⁾ Z. B. D. E. Worrall, J. Amer. Chem. Soc. **40**, 415 (1918); **42**, 1055 (1920); **46**, 2834 (1924).

Die gezeichnete Enamin-Formulierung geht aus der Dublett-Aufspaltung der $\text{CH}=\text{}$ -Signale von **5a,b** und des NCH_3 -Signals der lange bekannten Verbindung **11**¹⁰⁾ hervor.

Auf Grund der IR- und NMR-Spektren nehmen wir folgende Feinstrukturen und Zuordnungen der τ -Werte von NH für den Haupttyp an:



Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Signale (τ -Werte) von **3–5, 11** (CDCl_3 , 35°C)

	HC= (d)	CH ₃ C= (s)	CH ₃ CH ₂ O (t u. q)	CH ₃ N bzw. CH ₃ -Ar	NH
3a	—	7.73	8.67/8.77/5.7–6.3 ^{a)}	—	–0.3/–1.8
3e	—	7.73	b)/5.76	—	–0.50/–2.15
3f	—	7.67	8.68/5.72	7.73	–1.15/–3.43
3i	—	8.00	<u>8.68/8.55/5.71/5.93</u>	7.73/8.20	–0.57/–0.80/–3.50
4	—	7.33	8.79/5.86	6.62 s	–1.78
5a	1.55	—	—	c)	–3.97/–4.85 d
5b	1.18	—	8.64/5.70	—	–2.85/–4.68 d
11	—	7.80	8.75/5.81	7.04 d	–0.60/–1.90

^{a)} Zusammen mit Signal der Isopropylgruppe.

^{b)} Von $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$ überdeckt.

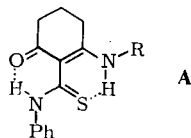
^{c)} Das $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ -Signal liegt bei $\tau = 7.55$.

Die meisten NH-Signale lassen den Aufspaltungstyp nicht klar erkennen, die von **5a,b** zeigen jedoch, daß das tieferliegende Signal hier zur $-\text{NHCH}=\text{}$ -Gruppe gehört. Die Zuordnung bei den Typen **3** und **11** wurde durch Vergleich mit **4** getroffen.

Die IR-Spektren der Verbindungen **3** zeigen in CHCl_3 Banden bei 3350–3380 und 3200–3250 (Bauch) (NH), 1625–1645 m-s (C=O), 1570–1600 s-ss (N–C=O), 1490–1510 m-ss (δNH ?), 1350–1365 m (C=S?), 1180–1250 s (C–O) cm^{-1} . **4** hat im NH-Bereich nur einen „Bauch“ bei $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$, Verbindung **5b** dagegen ca. 6 Banden.

¹⁰⁾ H. Henicke, Liebigs Ann. Chem. **344**, 19 (1906).

Doppelte Chelatisierung hatten schon früher *Goerdeler* und *Keuser*¹¹⁾ auf Grund von IR-Spektren, *Dudek* und *Dudek*¹²⁾ auf Grund von NMR-Spektren in Verbindungen des Typs **A** angenommen.



Für die $\text{NH} \cdots \text{S}=\text{C}$ -Brücke ($\text{R}=\text{CH}_3$) fanden *Dudek* und *Dudek*¹²⁾ den τ -Wert -4.2 , für die $\text{NH} \cdots \text{O}=\text{C}$ -Brücke -4.7 , also nahe den Werten von **5a** (jedoch mit anderer Reihenfolge). Auffallend ist die erhebliche Schwächung der $\text{NH} \cdots \text{S}=\text{C}$ -Brücke bei den Verbindungen **3** und **11**, die im linken Teil der Formel nur CH_3 statt H (verglichen mit **5**) besitzen. Möglicherweise sind die Verbindungen in diesem Molekülteil nicht völlig planar.

C. Eigenschaften der Verbindungen 7

Die farblosen bis blaßgelben β -Keto-thioamide **7** lösen sich reversibel in verdünnter Natronlauge, mit äthanolischer FeCl_3 -Lösung geben sie violette Komplexe. In Lösung zeigen sie Keto-Enol-Tautomerie, wie aus den NMR-Spektren (Tab. 2) hervorgeht.

Tab. 2. ^1H -NMR-Signale der Verbindungen **7** (τ -Werte in CDCl_3 , 35°C)

	$\text{CH}_3(\text{R}'')$	Keto-Form CH_3CO (s)	CH (s)	CH_3	Enol-Form $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$ (s)	OH (s)	$\text{NH}^{\text{a)}$
7f	6.88 d	7.75	4.65	7.05 d	8.27	-4.79	$\sim 1.0/3.60?$
7g	8.50 S	7.76	4.70	8.64 s	8.30	-5.30	~ 1.0
7h	—	7.82	4.58	—	8.20	-5.17	~ -0.8

^{a)} Aufspaltung und Zuordnung nicht bestimmbar.

Aus den Integrationen ergeben sich folgende Konstanten für das Gleichgewicht Keton/Enol:

$$\mathbf{7f}: K = 1.4 \quad \mathbf{7g}: K = 4.9 \quad \mathbf{7h}: K = 1.1$$

Die Stabilitätsunterschiede sind also gering.

Das tief liegende OH-Signal der Enol-Formen weist auf Chelatisierung (also wohl vom Typ $\text{O}-\text{H} \cdots \text{S}=\text{C}$) hin. Die IR-Spektren sind im Hinblick auf die Tautomerie viel weniger gut zu interpretieren. Die Acetyl-Gruppe, soweit erkennbar, absorbiert bei $1700-1710 \text{ cm}^{-1}$.

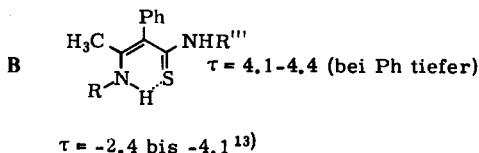
D. Eigenschaften der Verbindungen 6

Die gelben, kristallinen Verbindungen sind bei Raumtemperatur beständig, sie schmelzen jedoch nur unter Zersetzung.

¹¹⁾ J. Goerdeler und U. Keuser, Chem. Ber. **97**, 2209 (1964).

¹²⁾ E. P. Dudek und G. Dudek, J. Org. Chem. **32**, 823 (1967).

Aus den NMR-Spektren (Tab. 3) geht hervor, daß unter den Meßbedingungen die meisten ziemlich einheitlich vorliegen (die Spektren von **6b, e, g** lassen jedoch zwei oder mehr Formen erkennen). Die Dublett-Aufspaltung von einerseits **6a** und **d**, andererseits **6f** gibt eine Bestätigung für die aufgeschriebene vinyloge Thioharnstoffstruktur. Die sehr tiefe Lage eines NH-Protons zeigt Chelatbildung an. Wir sind daher der Auffassung, daß die Feinstruktur der vorherrschenden Form durch Formel **B** wiedergegeben wird. Auch die in der *Z*-Konfiguration fixierte Verbindung **9** fügt sich mit ihren NH-Daten zwanglos ein.



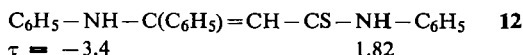
Die IR-Spektren von **6** besitzen in CHCl_3 eine scharfe, mittelstarke NH-Bande bei 3350 sowie eine breite, flache bei 3150 cm^{-1} . Eine starke Bande bei 1570 cm^{-1} ist vermutlich der Enamin-Gruppe zuzuschreiben.

Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **6, 9** (τ -Werte, CDCl_3)

	$\text{CH}_3\text{C}=\text{(s)}$	R	R'''	NH	Bemerkungen
6a	8.37	8.69 t 6.73 d von q	8.69	$\sim 4.45/\sim -2.45$	i. W. einheitlich
6b	<u>8.33</u> 8.20	8.69 d ~ 6.3 m	<u>8.67</u> 8.49	$\sim 4.45/\sim -2.65$	2 Formen, ca. 8:1
6c	8.32		8.65	$4.42/\sim -2.8$	i. W. einheitlich
6d	8.36	5.48 d	8.63	$4.25/\sim -3.18$	einheitlich
6e	<u>8.30</u> 8.17		<u>8.63</u> 8.48	$4.13/\sim -4.08$	2 Formen, ca. 4:1
6f	8.63	$\text{CH}_3\text{-Ar}$ 7.71	7.03 d	$4.08/\sim -3.55$	i. W. einheitlich
6g	Bei 7.69 7.96, 8.21 8.31, 8.45, 8.62 scharfe Signale (3.3/1.4/1.3/1.4/3.7/6.3 H)			$4.15/\sim -3.92^{\text{a}}$	uneinheitlich
6h	8.55	7.70	2.6–3.0	unter Ph/–4.12	einheitlich
9				unter Ph/–4.08	

^{a)} Ein weiteres Signal bei $\tau = 4.90$, das beim Schütteln mit D_2O verschwindet.

Zum Vergleich seien ferner die NMR-Daten (NH) der von anderer Seite¹⁴⁾ hergestellten Verbindung **12** wiedergegeben.

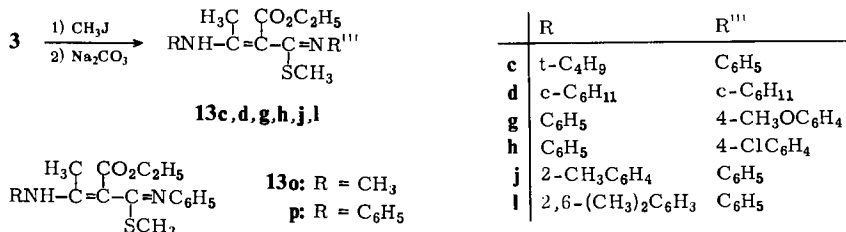


¹³⁾ J. Dąbrowski fand bei anderen Verbindungen mit $\text{NH}\cdots\text{S}=\text{}$ -Brücken τ -Werte von -3.0 bis -3.95 (Persönl. Mitteil.; J. Mol. Struct., im Druck).

¹⁴⁾ J. Moszew, A. Inasinski, K. Kubiczek und J. Zawrzykraj, Roczn. Chem. **34**, 1169 (1960) [C. A. **55**, 15383 b (1961)].

E. Vinyloge Isothioharnstoffe (β -Aminothiocrotonimidsäureester)

Die Verbindungen **3** lassen sich glatt methylieren:



Analog wurden aus schon länger bekannten Thioamiden^{10,15)} **13o, p** hergestellt.

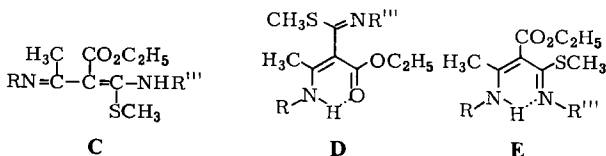
Die Verbindungen **13** bilden beständige farblose Kristalle von etwas fauligem Geruch. Bei etwa 150°C spalten sie Methanthiol ab, es verbleiben teerartige Rückstände. Sie lösen sich reversibel unter Gelbfärbung in verdünnten Mineralsäuren, nicht in verdünnten Basen.

Tab. 4. ¹H-NMR-Spektren einiger Verbindungen **13** (τ -Werte, CDCl₃)

	R	CH ₃ C= (s)	C ₂ H ₅ (t/q)	CH ₃ S (s)	NH
13g		8.12	8.73 u. 8.67/ <u>5.87</u> u. 5.76	7.55 7.79 7.82	-0.93 -1.12
13l	CH ₃ Ar 8.37 8.47	7.82 7.75	8.68/5.75	7.52 8.12?	-0.25
13o	CH ₃ N 7.21 d	8.11	8.73/5.85	7.54 7.83 7.85	~0.75
13p		8.05	8.67/5.73	7.50 7.74 7.81	-0.88 -1.08

Aus der Verdoppelung des NCH₃-Signals bei **13o** und der starken Verschiebung des NH-Signals bei R = Ph geht hervor, daß die Verbindungen *nicht* wesentlich in der tautomeren Form **C** vorliegen. Sie sind offenbar unter den Meßbedingungen nicht einheitlich; trotzdem ist in allen Fällen eine Form bevorzugt. In Frage kommen insbesondere **D** und **E**.

Für ein Chelat spricht neben der tiefen Lage des NH-Signals die schlecht ausgebildete NH-Bande im IR-Spektrum. Die Carbonylbande bei 1640–1645 cm⁻¹ (CHCl₃) spricht für Form **D**.



¹⁵⁾ J. Goerdeler und J. Gnad, Chem. Ber. **98**, 1531 (1965).

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heizmikroskop ermittelt. Zersetzungspunkte wurden auf der Kofler-Heizbank 3 s nach dem Aufstreuen bestimmt. Alle Werte sind korrigiert. Die Molekülmassen wurden osmometrisch in Dichlormethan ermittelt.

I. Sekundäre Enamine (1)

3-(*tert*-Butylamino)crotonsäure-äthylester (1, R = t-C₄H₉): 2.24 g (0.02 mol) Methylpropioisäure-äthylester wurden mit 2.92 g (0.04 mol) *tert*-Butylamin vermischt. Nach 14 d Stehenlassen bei Raumtemp. war im IR-Spektrum die Absorption der C≡C-Bindung (2235 cm⁻¹) nicht mehr nachweisbar. Der Ansatz wurde i. Wasserstrahlvak. destilliert. Ausb. 3.5 g (95%) einer schwachgelben, öligen Flüssigkeit. Sdp. 114–115°C/12 Torr; n_D^{20} 1.4912; D_4^{20} 0.938 g/cm³.

C₁₀H₁₉NO₂ (185.2) Ber. C 64.81 H 10.34 N 7.57 Gef. C 64.49 H 10.12 N 7.81

2. 3-(2,6-Dimethylanilino)crotonsäure-äthylester (1, R = 2,6-(CH₃)₂C₆H₃): Eine Mischung aus 40.3 g (0.33 mol) 2,6-Dimethylanilin, 43.3 g (0.33 mol) Acetessigester, 75 ml Toluol und 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure wurde 1 h unter Rückfluß gekocht. In einem Wasserabscheider konnten 6.2 ml Wasser abgeschieden werden. Zunächst wurde i. Wasserstrahlvak. das Toluol abgezogen, der verbleibende Rückstand dann unter Ölpumpenvak. fraktioniert. Die schwach gelb gefärbte, ölige Hauptfraktion erstarrte zu einer festen, nahezu farblosen Kristallmasse. Ausb. 47 g (61%), Sdp. 116–118°C/0.5 Torr. Aus wenig Äther farblose Nadeln vom Schmp. 49°C, die außer in Petroläther und Äther in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich sind.

C₁₄H₁₀NO₂ (233.2) Ber. C 72.06 H 8.21 N 6.01 Gef. C 72.41 H 8.33 N 6.33

3. 3-(2,4,6-Trimethylanilino)crotonsäure-äthylester (1, R = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂): Entsprechend 2. aus 33.8 g (1/4 mol) 2,4,6-Trimethylanilin und 32.5 g (1/4 mol) Acetessigester. Es wurden 4.7 ml Wasser abgeschieden. Die Destillation ergab als Hauptfraktion 38 g (62%) einer hellgelben, öligen Flüssigkeit. Bei Raumtemp. erstarrte das Enamin zu einer schwach gelb gefärbten Kristallmasse. Sdp. 156–158°C/3 Torr, Schmp. 59°C (Nadeln aus wenig Äther). Die Löslichkeit ist analog 2.

C₁₅H₂₁NO₂ (247.2) Ber. C 72.84 H 8.57 N 5.67 Gef. C 73.11 H 8.68 N 5.81

II. Addukte 3–5 aus Senfölen 2 und Enaminen

Alle hier angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf einmal umkristallisiertes Rohprodukt.

4. 3-Isopropylamino-2-(phenylthiocarbamoyl)crotonsäure-äthylester (3a): 1.7 g (0.01 mol) 3-(Isopropylamino)crotonsäure-äthylester und 1.35 g (0.01 mol) Phenylsenföle wurden bei Raumtemp. zusammengegeben. Der Ansatz verfärbte sich sofort schwach gelb und war nach 48 h zu einer festen gelben Masse erstarrt. Aus Äthanol Ausb. 2.3 g (76%) leuchtend gelbe, säulenförmige Kristalle, Schmp. 131–132°C (Zers.), gut löslich in Methylenchlorid, Aceton, Essigester; schwerer in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

C₁₆H₂₂N₂O₂S (306.4) Ber. C 62.72 H 7.24 S 10.50 Gef. C 63.03 H 7.56 S 10.60
Mol.-Masse 310

5. 2-(2,6-Dimethylphenylthiocarbamoyl)-3-(isopropylamino)crotonsäure-äthylester (3b)

a) 1.7 g (0.01 mol) 3-(Isopropylamino)crotonsäure-äthylester wurden mit 1.63 g (0.01 mol) 2,6-Dimethylphenylsenföle vermischt und zunächst bei 50–55°C 14 d zur Reaktion gebracht. Der Ansatz verfärbte sich weinrot. Nach weiteren 6 Wochen bei Raumtemp. war ein rotbrauner Kristallbrei entstanden. Ausb. 1.75 g (52%) gelbe, balkenförmige Kristalle (aus

Äthanol), Zers.-P. 166–168°C, gut löslich in Methylenchlorid, Aceton, schwer in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Methanol; unlöslich in Petroläther.

$C_{18}H_{26}N_2O_2S$ (334.5) Ber. N 8.38 S 9.59 Gef. N 8.61 S 9.65

b) Analog a) bei Raumtemp., Reaktionszeit 3 Monate. Ausb. 1.3 g (39%).

6. *3-tert-Butylamino-2-(phenylthiocarbamoyl)crotonsäure-äthylester (3c)*: 1.85 g (0.01 mol) 3-(*tert*-Butylamino)crotonsäure-äthylester wurden mit 1.35 g (0.01 mol) Phenylsenföl gemischt. Der Ansatz färbte sich sofort gelb und war nach ca. 5 h hoch viskos, nach 12 h zu einer festen Kristallmasse erstarrt. Aus Äthanol/Petroläther (60–95°C) (2:1) wurde umkristallisiert. Ausb. 2.3 g (72%) kräftig gelbe, rhombische Kristalle, Zers.-P. 133–134°C, außer in Petroläther und Äther in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich.

$C_{17}H_{24}N_2O_2S$ (320.3) Ber. N 8.75 S 10.01 Gef. N 9.13 S 10.13

7. *3-Cyclohexylamino-2-(cyclohexylthiocarbamoyl)crotonsäure-äthylester (3d)*

a) 2.11 g (0.01 mol) 3-(Cyclohexylamino)crotonsäure-äthylester und 1.41 g (0.01 mol) Cyclohexylsenföl wurden bei 50–55°C zur Reaktion gebracht. Nach 24 h setzte Kristallbildung ein, nach 4 d war ein braungelber Kristallbrei entstanden. Aus Äthanol Ausb. 1.8 g (51%) blaßgelbe rhombische Kristalle, Zers.-P. 140–142°C, in Acetonitril, Methanol, Methylenchlorid und Aceton gut löslich, in Äther Petroläther und Benzol schwerlöslich.

$C_{19}H_{32}N_2O_2S$ (352.5) Ber. N 7.95 S 9.10 Gef. N 8.26 S 8.84

Mol.-Masse 334

b) Analog a) bei Raumtemp. Nach 8 Wochen resultierte eine gelbe feste Kristallmasse. Ausb. 2.2 g (62%).

8. *3-Cyclohexylamino-2-(phenylthiocarbamoyl)crotonsäure-äthylester (3e)*: Entsprechend 6. aus 2.11 g (0.01 mol) 3-(Cyclohexylamino)crotonsäure-äthylester und 1.35 g (0.01 mol) Phenylsenföl. Nach 24 h war das Reaktionsgemisch zu einer festen gelben Masse erstarrt. Ausb. 2.4 g (69%) balkenförmige, gelbe Kristalle, Zers.-P. 154–156°C. Zur Löslichkeit vgl. 6.

$C_{19}H_{26}N_2O_2S$ (346.5) Ber. N 8.09 S 9.25 Gef. N 8.33 S 9.06

Mol.-Masse 328

9. *3-Cyclohexylamino-2-(2,6-dimethylphenylthiocarbamoyl)crotonsäure-äthylester (3f)*

a) 2.11 g (0.01 mol) 3-(Cyclohexylamino)crotonsäure-äthylester und 1.63 g (0.01 mol) 2,6-Dimethylphenylsenföl wurden vermischt. Nach 3 d bei 50–55°C hatte sich ein steifer rotbrauner Kristallbrei gebildet, der auf Ton abgepreßt und aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert wurde. Ausb. 1.8 g (48%) schwach gelbe, nadelförmige Kristalle. Zers.-P. 186–189°C, die gut löslich in Acetonitril, Methylenchlorid, schwer in Äthanol, Aceton, Benzol, unlöslich in Äther, Petroläther sind.

$C_{21}H_{30}N_2O_2S$ (374.6) Ber. N 7.48 S 8.56 Gef. N 7.79 S 8.51

Mol.-Masse 396

b) Analog a) bei Raumtemp. Nach 6 Wochen resultierte eine gelbe Kristallmasse. Ausb. 2.15 g (58%).

10. *3-Anilino-2-(p-methoxyphenylthiocarbamoyl)crotonsäure-äthylester (3g)*

a) Entsprechend 9a) aus 2.05 g (0.01 mol) 3-Anilino-crotonsäure-äthylester und 1.65 g (0.01 mol) *p*-Methoxyphenylsenföl. Nach 16 h war das Reaktionsgemisch zu einer festen, braungelben Masse erstarrt. Ausb. 2.1 g (57%) gelbe, schuppenförmige Kristalle, Zers.-P.

164–166°C, löslich in Acetonitril, Methylchlorid, Chloroform; schwerlöslich in Aceton, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff; unlöslich in Äther und Petroläther.

$C_{20}H_{22}N_2O_3S$ (370.5) Ber. C 64.84 H 5.99 S 8.66 Gef. C 64.83 H 6.15 S 8.47
Mol.-Masse 373

b) Analog a) bei Raumtemp. Nach 8 Tagen war der Ansatz zu einem gelben Kristallbrei erstarrt. Ausb. 2.0 g (54%).

11. 3-Anilino-2-(*p*-chlorphenylthiocarbamoyl)crotonsäure-äthylester (**3h**): 2.05 g (0.01 mol) 3-Anilino-crotonsäure-äthylester wurden mit 1.7 g (0.01 mol) *p*-Chlorphenylsenföl versetzt. Durch längeres Schütteln löste sich das Senföl. Der Ansatz färbte sich gelb und war nach 14 h zu einer gelben Kristallmasse erstarrt, aus Äthanol 2.15 g (57%) gelbe, nadelförmige Kristalle, Zers.-P. 155–156°C, gut löslich in Methylchlorid, Aceton; schwer in Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff; unlöslich in Petroläther.

$C_{19}H_{19}ClN_2O_2S$ (374.9) Ber. C 60.87 H 5.11 S 8.55 Gef. C 60.90 H 5.39 S 8.55
Mol.-Masse 371

12. 3-Anilino-2-(*p*-nitrophenylthiocarbamoyl)crotonsäure-äthylester (**3i**): 2.05 g (0.01 mol) 3-Anilino-crotonsäure-äthylester und 1.8 g (0.01 mol) *p*-Nitrophenylsenföl wurden in 5 ml absol. Methylchlorid gelöst. Innerhalb kurzer Zeit färbte sich das Reaktionsgemisch weinrot. Nach 2 d hatte sich ein gelborangefarbener Kristallbrei gebildet; aus Äthanol 2.1 g (55%) kräftig gelbe, stäbchenförmige Kristalle, Zers.-P. 141–142°C, gut löslich in Methylchlorid, Methanol, Aceton; schwer in Benzol, Äther und unlöslich in Petroläther.

$C_{19}H_{19}N_3O_4S$ (385.6) Ber. C 59.18 H 4.97 S 8.32 Gef. C 59.87 H 5.27 S 8.44
Mol.-Masse 388

13. 2-(Phenylthiocarbamoyl)-3-(*o*-toluidino)crotonsäure-äthylester (**3j**): Entsprechend 6. aus 6.6 g (0.3 mol) 3-(*o*-Toluidino)crotonsäure-äthylester und 4.05 g (0.03 mol) Phenylsenföl. Der Ansatz war nach 72 h zu einer rötlich-gelben Masse erstarrt. Ausb. 7.0 g (66%) gelbe, stäbchenförmige Kristalle, Zers.-P. 138–140°C, gut löslich in Methylchlorid, Acetonitril, Essigester; schwerer in Äther und Benzol.

$C_{20}H_{22}N_2O_2S$ (354.3) Ber. N 7.91 S 9.05 Gef. N 7.84 S 9.11

14. 2-(*p*-Methoxyphenylthiocarbamoyl)-3-(*o*-toluidino)crotonsäure-äthylester (**3k**): Analog 6. aus 2.2 g (0.01 mol) 3-(*o*-Toluidino)crotonsäure-äthylester und 1.65 g (0.01 mol) *p*-Methoxyphenylsenföl. Der Ansatz war nach 4 d zu einer festen Kristallmasse erstarrt. Aus Äthanol/Methylchlorid (4:1) Ausb. 2.1 g (55%) hellgelbe verfilzte Stäbchen, Zers.-P. 167–169°C, in Acetonitril und Methylchlorid gut, in Äther, Aceton und Methanol schwerlöslich.

$C_{21}H_{24}N_2O_3S$ (384.3) Ber. N 7.29 S 8.34 Gef. N 7.32 S 8.52

15. 3-(2,6-Dimethylanilino)-2-(phenylthiocarbamoyl)crotonsäure-äthylester (**3l**): 9.3 g (0.04 mol) 3-(2,6-Dimethylanilino)crotonsäure-äthylester wurden durch Erwärmen auf ca. 60°C geschmolzen und mit 5.4 g (0.04 mol) Phenylsenföl vermischt. Der Ansatz färbte sich schnell gelb. Nach 36 h bei Raumtemp. war eine feste gelbe Kristallmasse entstanden. Aus Äthanol Ausb. 9.0 g (61%) kräftig gelbe, balkenförmige Kristalle, Zers.-P. 151–153°C, in Acetonitril, Methylchlorid, Aceton gut löslich, schwer in Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff; unlöslich in Petroläther.

$C_{21}H_{24}N_2O_2S$ (368.3) Ber. N 7.61 S 8.71 Gef. N 8.08 S 8.94

16. 3-(2,6-Dimethylanilino)-2-(*p*-methoxyphenylthiocarbamoyl)crotonsäure-äthylester (**3m**): Entsprechend 15. aus 23.3 (0.1 mol) 3-(2,6-Dimethylanilino)crotonsäure-äthylester und 16.5 g (0.1 mol) *p*-Methoxyphenylsenföl. Nach 48 h bei Raumtemp. war der Ansatz zu einer festen

gelben Masse erstarrt. Ausb. 23 g (58%) gelbe nadelförmige Kristalle, Zers.-P. 147–150°C. Zur Löslichkeit vgl. 15.

$C_{22}H_{26}N_2O_3S$ (398.3) Ber. N 7.03 S 8.05 Gef. N 7.43 S 8.21

17. 2-(Phenylthiocarbamoyl)-3-(2,4,6-trimethylanilino)crotonsäure-äthylester (**3n**): Analog 15. aus 7.4 g (0.03 mol) 3-(2,4,6-Trimethylanilino)crotonsäure-äthylester und 4.05 g (0.03 mol) Phenylsenfö. Der Ansatz war nach 48 h zu einer festen gelben Kristallmasse erstarrt. Ausb. 6.5 g (57%) kräftig gelbe, rhombische Kristalle, Zers.-P. 154–157°C. Die Löslichkeit ist entsprechend 15.

$C_{22}H_{26}N_2O_2S$ (382.3) Ber. N 7.33 S 8.39 Gef. N 7.70 S 8.53

18. 3-Dimethylamino-2-(phenylthiocarbamoyl)crotonsäure-äthylester (**4**): 4.7 g (0.03 mol) 3-Dimethylaminocrotonsäure-äthylester wurden mit 4.05 g (0.03 mol) Phenylsenfö. vermischt. Der Ansatz verfärbte sich schnell rotgelb und war nach 24 h hochviskos. Das Öl wurde zweimal aus Methylenchlorid/Petroläther (60–95°C) umgefällt, dann setzte die Kristallisation ein. Nach Umkristallisation (2 mal) aus Äthanol wurden 5.1 g (58%) kräftig gelbe Nadeln erhalten, Zers.-P. 102–104°C, außer in Petroläther und Äther in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich.

$C_{15}H_{20}N_2O_2S$ (292.2) Ber. N 9.59 S 10.97 Gef. N 9.88 S 11.20

19. 2-Acetyl-3-anilinothioacrylsäure-anilid (**5a**): 1.61 g (0.01 mol) (2-Anilinovinyl)methylketon wurden mit 1.35 g (0.01 mol) Phenylsenfö. bei 110°C zur Reaktion gebracht. Nach 16 h war das Reaktionsgemisch zu einem bräunlichen Kristallbrei erstarrt. Dieser wurde auf Ton abgepreßt; aus Äthanol 2.2 g (75%) gelbe, balkenförmige Kristalle, Schmp. 118°C, gut löslich in Methylenchlorid, Aceton; schwerer in Tetrachlormethan und Benzol; unlöslich in Äther und Petroläther.

$C_{17}H_{16}N_2OS$ (296.4) Ber. C 68.90 H 5.44 N 9.45 Gef. C 69.43 H 5.70 N 9.74

Mol.-Masse 280

20. 3-Anilino-2-(phenylthiocarbamoyl)acrylsäure-äthylester (**5b**): Analog **5a** aus 1.91 g (0.01 mol) 3-Anilinoacrylsäure-äthylester und 1.35 g (0.01 mol) Phenylsenfö. Das braune Rohprodukt lieferte aus Äthanol 1.5 g (46%) schwach gelbe rechteckige Kristallplättchen vom Schmp. 125°C.

$C_{18}H_{18}N_2O_2S$ (326.4) Ber. N 8.58 S 9.82 Gef. N 8.83 S 9.86

Mol.-Masse 335

III. β -Keto-thiocarbonamide

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 0.2 mol Senfö. in 50 ml absol. Benzol (Drehhalskolben mit wirksamem Trockenrohr) gibt man 6.2 g (0.3 mol) Natriumhydrid-Pulver und tropft unter Rühren 40.2 g (0.3 mol) Benzylmethylketon in 50 ml absol. Benzol hinzu. Sobald sich lebhaftere Wasserstoffentwicklung bemerkbar macht, verlangsamt man die Tropfgeschwindigkeit und kühlt mit einem Bad, daß die Innentemp. 40°C nicht übersteigt. Nach Ende des Zutropfens (ca. $\frac{1}{2}$ h) rührt man das gelbe Gemisch noch ca. 12 h. Dabei ist die Bildung eines hellgelben, festen Kristallbreis zu beobachten, was Rühren in dieser Endphase unmöglich macht. Nun tropft man unter Eiskühlung 300 ml Wasser hinzu (Vorsicht, Spuren von überschüssigem NaH!), wobei der feste Kristallbrei in Lösung geht. Man rührt das Zwei-Phasen-System 15 min, wäscht die wäbr. Phase mit 50 ml Äther und säuert sie im Abzug unter Eiskühlung mit halbkonz. Salzsäure schwach an (pH = 5–6), wobei Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt. Das ausfallende Öl beginnt zu kristallisieren. Man extrahiert nun 2 mal mit je 150 ml

Chloroform, wäscht die vereinigten Auszüge mit 50 ml Wasser, trocknet sie über Magnesiumsulfat und dampft ein. Der gelbe ölige Rückstand kristallisiert auf Anreiben. Man reinigt durch Umkristallisieren aus dem angegebenen Lösungsmittel.

21. *N-Methyl-3-oxo-2-(phenyl)thiobuttersäure-amid (7f)*: Aus 14.6 g (0.2 mol) Methylsenföl werden 27.3 g (66%) farblose Nadeln (aus Äther) erhalten, Schmp. 73°C (Zers.), die sich gut in Methylenchlorid, Aceton, Acetonitril, verdünnten Alkalilaugen, weniger gut in Äthanol und Äther lösen.

$C_{11}H_{13}NOS$ (207.2) Ber. N 6.76 S 15.44 Gef. N 7.02 S 15.35
Mol.-Masse 210

22. *N-tert-Butyl-3-oxo-2-(phenyl)thiobuttersäure-amid (7g)*: Aus 23 g (0.2 mol) *tert*-Butylsenföl; Ausb. 30.3 g (61%) farblose Spieße (aus Petroläther 40–60°C), Schmp. 92°C (Zers.), gut löslich in Methylenchlorid, Aceton, Acetonitril, verd. Alkalilaugen, Äthanol, weniger gut in Äther und Petroläther.

$C_{14}H_{19}NOS$ (249.3) Ber. N 5.62 S 12.83 Gef. N 5.72 S 12.85
Mol.-Masse 237.5

23. *3-Oxo-2-(phenyl)thiobuttersäure-anilid (7h)*: Aus 27 g (0.2 mol) Phenylsenföl werden 38.1 g (71%) blaßgelbe kubische Kristalle (aus Tetrachlormethan) erhalten, Schmp. 132°C (Zers.); gut löslich in Methylenchlorid, Aceton, Acetonitril, verdünnten Alkalilaugen, mäßig in Äther und Tetrachlormethan, unlöslich in Petroläther.

$C_{16}H_{15}NOS$ (269.3) Ber. N 5.20 Gef. N 4.97 Mol.-Masse 273

IV. β -Amino-thiocrotonsäure-amide 6

a) *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Kondensation mit Alkylaminen*: Unter Rühren gibt man zur Lösung von 0.1 mol β -Keto-thiocarbonamid **7** und 0.1 mol Alkylamin in 100 ml absol. Methylenchlorid 3 Tropfen konz. Salzsäure (Trockenrohr). Nach ca. 1 h trübt sich die gelbe Mischung durch entstehendes Wasser. Nun fügt man stündlich je 1 g wasserfreies Magnesiumsulfat hinzu, insgesamt 4 g, rührt noch 8 h, vermischt mit 100 ml Methylenchlorid, filtriert, dampft ein und kristallisiert den gelben Rückstand aus dem angegebenen Lösungsmittel um.

b) *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Kondensation mit Arylaminen*: In einem 250-ml-Becherglas stellt man eine bei Raumtemp. gesättigte Lösung von 0.1 mol **7** in absol. Methylenchlorid her. Dazu gibt man 0.1 mol Arylamin in 20 ml absol. Methylenchlorid und 4 Tropfen konz. Salzsäure. Das Gemisch bleibt 14 Tage in einem Exsikkator über Phosphorpentoxid stehen (das P_2O_5 wird in Abständen von 2 Tagen erneuert). Die resultierende goldgelbe Lösung dampft man ein und kristallisiert ihren Rückstand aus dem angegebenen Lösungsmittel um.

24. *3-Äthylamino-N-tert-butyl-2-(phenyl)thiocrotonsäure-amid (6a)*: In eine Mischung von 24.9 g (0.1 mol) **7g** (= **7a**), 3 Tropfen konz. Salzsäure, 2 g wasserfreiem Magnesiumsulfat und 150 ml absol. Methylenchlorid wird 2 h lang unter Rühren (Magnetrührer) ein gleichmäßiger Strom trockenes Äthylamingas eingeleitet. Anschließend gibt man weitere 2 g Magnesiumsulfat hinzu und verschließt den Kolben mit Schliifstopfen. Nach ca. 12 h Stehenlassen bei Raumtemp. fügt man 50 ml Methylenchlorid hinzu, filtriert, dampft ein und kristallisiert den gelben, kristallinen Rückstand aus Methanol um. Ausb. 18.2 g (66%) hellgelbe, grobe Balken; Schmp. 81°C (Zers.).

$C_{16}H_{24}N_2S$ (276.4) Ber. S 11.58 Gef. S 11.66 Mol.-Masse 274

25. *N-tert-Butyl-3-isopropylamino-2-(phenyl)thiocrotonsäure-amid (6b)*: 24.9 g (0.1 mol) **7g** und 5.9 g (0.1 mol) Isopropylamin ergeben nach Vorschrift a) hellgelbe, kubische Kristalle (aus Methanol). Ausb. 19.7 g (68%), Schmp. 118°C (Zers.).

$C_{17}H_{26}N_2S$ (290.4) Ber. S 11.02 Gef. S 11.22 Mol.-Masse 284

26. *N-tert-Butyl-3-cyclohexylamino-2-(phenyl)thiocrotonsäure-amid (6c)*: 24.9 g (0.1 mol) **7g** und 9.9 g (0.1 mol) Cyclohexylamin ergeben nach Vorschrift a) hellgelbe Nadeln (aus Methanol). Ausb. 25.7 g (78%), Schmp. 94°C (Zers.).

$C_{20}H_{30}N_2S$ (330.5) Ber. S 9.68 Gef. S 9.77 Mol.-Masse 322

27. *3-Benzylamino-N-tert-butyl-2-(phenyl)thiocrotonsäure-amid (6d)*: 24.9 g (0.1 mol) **7g** und 10.7 g (0.1 mol) Benzylamin ergeben nach Vorschrift a) hellgelbe Nadeln (aus Methanol). Ausb. 24 g (71%), Schmp. 115°C (Zers.).

$C_{21}H_{26}N_2S$ (338.4) Ber. S 9.46 Gef. S 9.72 Mol.-Masse 331

28. *3-Anilino-N-tert-butyl-2-(phenyl)thiocrotonsäure-amid (6e)*: 24.9 g (0.1 mol) **7g** und 9.3 g (0.1 mol) Anilin ergeben nach Vorschrift b) gelbe Nadeln (aus Methanol). Ausb. 19.5 g (60%), Schmp. 112°C (Zers.), gut löslich in Chloroform, Aceton, Acetonitril, weniger in Äthanol, Äther, Tetrachlormethan, Essigester und Petroläther.

$C_{20}H_{24}N_2S$ (324.4) Ber. N 8.64 S 9.86 Gef. N 8.91 S 9.93
Mol.-Masse 309

29. *3-(2,6-Dimethylanilino)-N-methyl-2-(phenyl)thiocrotonsäure-amid (6f)*: 20.7 g (0.1 mol) **7f** und 12.1 g (0.1 mol) 2,6-Dimethylanilin ergeben nach Vorschrift b) hellgelbe Stäbchen (aus Methanol). Ausb. 15.8 g (51%), Schmp. 127°C (Zers.), sehr gut löslich in Chloroform, Aceton, Acetonitril, weniger in Äthanol, Äther, Tetrachlormethan, Essigester, schwer in Petroläther.

$C_{19}H_{22}N_2S$ (310.4) Ber. N 9.03 S 10.31
Gef. N 8.65 S 10.35 Mol.-Masse 315

30. *N-tert-Butyl-3-(2,6-dimethylanilino)-2-(phenyl)thiocrotonsäure-amid (6g)*: 24.9 g (0.1 mol) **7g** und 12.1 g (0.1 mol) 2,6-Dimethylanilin ergeben nach Vorschrift b) gelbe Nadeln (aus Methanol). Ausb. 17.5 g (54%), Schmp. 141°C (Zers.).

$C_{22}H_{28}N_2S$ (352.5) Ber. N 7.95 S 9.08
Gef. N 8.16 S 8.95 Mol.-Masse 346

31. *3-(2,6-Dimethylanilino)-2-(phenyl)thiocrotonsäure-anilid (6h)*: 26.9 g (0.1 mol) **7h** und 12.1 g (0.1 mol) 2,6-Dimethylanilin ergeben nach Vorschrift b) gelbe Stäbchen (aus Äthanol/Aceton 1:1). Ausb. 18.2 g (49%), Schmp. 156°C (Zers.), gut löslich in Chloroform, Acetonitril, Aceton, schwer in Äthanol, Äther, unlöslich in Petroläther, Tetrachlormethan.

$C_{24}H_{24}N_2S$ (372.5) Ber. N 7.52 S 8.59
Gef. N 7.58 S 8.31 Mol.-Masse 368

V. *2-Anilino-1-cyclohexen-1-carbothioanilid (9)*: Eine Mischung aus 23.3 g (0.1 mol) 2-Oxo-cyclohexan-1-carbothioanilid⁷⁾, 9.3 g (0.1 mol) Anilin, 100 ml Benzol und 50 mg *p*-Toluol-sulfonsäure wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Im angeschlossenen Abscheider werden ca. 2 ml Wasser kondensiert. Nach Abziehen des Benzols i.Vak. erstarrt der ölige Rückstand in Gegenwart von etwas Äthanol zu einer gelben Kristallmasse, die mehrmals aus Äthanol umkristallisiert wird. Ausb. 19.1 g (62%) gelbe Nadeln; Schmp. 130°C (Zers.).

$C_{19}H_{20}N_2S$ (308.4) Ber. N 9.09 S 10.38
Gef. N 9.27 S 10.44 Mol.-Masse 270

VI. *O*-(1-Phenyl-1-propenyl)phenylthiocarbamat (**10**): Aus 27 g (0.2 mol) Phenylsenföl und 40.2 g (0.3 mol) Propiophenon werden nach der allg. Arbeitsvorschrift zur Herstellung der β -Keto-thiocarbonamide gelbe Nadeln aus Äthanol erhalten. Ausb. 45.5 g (83%), Schmp. 139°C, gut löslich in Methylenchlorid, Aceton, Acetonitril und alkoholischer Alkalilauge, schwer in Äther, Tetrachlormethan, unlöslich in Petroläther.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.28$ d (3H, $J = 7$ Hz, CH_3), 4.78 q (1H, $J = 7$ Hz, $\text{HC}=\text{C}$), -0.62 (1H, NH). — IR (CHCl_3): 3350–3100 m (NH), 1665 cm^{-1} s (C=C).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NOS}$ (269.3) Ber. N 5.20 S 11.88

Gef. N 4.99 S 11.96 Mol.-Masse 267.5

VII. Thiocrotonimidsäureester (**13**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In 25 ml absol. Äthanol werden 0.01 mol Enamin-Senföl-Addukt **3** suspendiert und 1.42 g (0.01 mol) Methyljodid zugegeben. Unter Rühren bei Raumtemp. findet in 1.5–40 h die Methylierung der entsprechenden Verbindung statt. Die Reaktion ist beendet, wenn aus der Suspension eine klare, gelbe, widerlich faulig riechende Lösung entstanden ist. Zur Aufarbeitung wird im Rotationsverdampfer der Alkohol abgezogen, das erhaltene Hydrojodid des Thioimidesters mit 50–80 ml Äther und 100 ml einer 10proz. Natriumcarbonat-Lösung versetzt und 1 h geschüttelt, wobei Entfärbung des Reaktionsgemisches eintritt. Die Ätherphase wird getrocknet. Der nach Abziehen des Äthers resultierende Thioimidester wird aus Petroläther umkristallisiert.

Die Ester **13** sind außer in Petroläther und Äther in allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Die Elementaranalyse lieferte reproduzierbar für alle Thioimidester um 0.8–1.2% zu hohe Stickstoffwerte.

32. *3-tert-Butylamino-2-[(methylthio)(phenylimino)methyl]crotonsäure-äthylester* (**13c**): Aus 3.3 g (0.01 mol) **3c** wurden nach 1.5 h 4.5 g (98%) gelbes Hydrojodid, Zers.-P. 116–118°C, erhalten, daraus 2.7 g (78%) **13c**. Farblose Plättchen, Schmp. 48°C.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (334.3) Ber. S 9.59 Gef. S 9.86

33. *3-Cyclohexylamino-2-[(cyclohexylimino)(methylthio)methyl]crotonsäure-äthylester* (**13d**): Aus 3.5 g (0.01 mol) **3d** wurden nach 2 h 4.6 g (94%) hellgelbes Hydrojodid, Zers.-P. 154 bis 156°C, erhalten, daraus 3.15 g (87%) **13d** in farblosen, triklinen Kristallen, Schmp. 51°C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (366.3) Ber. S 8.75 Gef. S 8.85

34. *3-Anilino-2-[(4-methoxyphenylimino)(methylthio)methyl]crotonsäure-äthylester* (**13g**): Aus 3.7 g (0.01 mol) **3g** wurde nach 48 h das Hydrojodid als gelborangefarbenes Öl erhalten, daraus 3.3 g (86%) **13g** in farblosen bis schwach gelben Prismen, Schmp. 100°C.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (384.3) Ber. S 8.34 Gef. S 8.23

35. *3-Anilino-2-[(4-chlorphenylimino)(methylthio)methyl]crotonsäure-äthylester* (**13h**): Aus 3.75 g (0.01 mol) **3h** wurden nach 8 h über das ölige Hydrojodid 3.3 g (85% d. Th.) **13h** in farblosen, triklinen Kristallen, Schmp. 69°C, erhalten.

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$ (388.7) Ber. S 8.25 Gef. S 8.23

36. *2-[(Methylthio)(phenylimino)methyl]-3-(o-toluidino)crotonsäure-äthylester* (**13j**): Aus 3.55 g (0.01 mol) **3j** wurden nach 4 h 4.8 g (97%) Hydrojodid, Zers.-P. 139–140°C, erhalten; daraus entstanden 3.1 g (84%) **13j** in farblosen, oktaedrischen Kristallen, Schmp. 82°C.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (368.3) Ber. S 8.69 Gef. S 8.64

37. 3-(2,6-Dimethylanilino)-2-[(methylthio)(phenylimino)methyl]crotonsäure-äthylester (**13l**): Aus 3.7 g (0.01 mol) **31** wurden nach 10 h über das ölige Hydrojodid 3.5 g (91%) farblose Plättchen (aus Äther), Schmp. 119°C, erhalten.

$C_{22}H_{26}N_2O_2S$ (382.3) Ber. S 8.39 Gef. S 8.42

38. 3-Methylamino-2-[(methylthio)(phenylimino)methyl]crotonsäure-äthylester (**13o**): Aus 2.8 g (0.01 mol) 3-Methylamino-2-(phenylthiocarbonyl)crotonsäure-äthylester (α -Äthoxycarbonyl- β -methylaminothiocrotonsäure-anilid¹⁰⁾) wurden nach 3 h 3.9 g (96%) Hydrojodid, Zers.-P. 138–140°C, erhalten; daraus gewannen wir 2.55 g (87%) **13o** als farbloses Öl, das aus Petroläther farblose Oktaeder, Schmp. 64°C, ergab.

$C_{15}H_{20}N_2O_2S$ (292.2) Ber. S 10.97 Gef. S 10.90

39. 3-Anilino-2-[(methylthio)(phenylimino)methyl]crotonsäure-äthylester (**13p**): Aus 3.4 g (0.01 mol) 3-Anilino-2-(phenylthiocarbonyl)crotonsäure-äthylester (α -Äthoxycarbonyl- β -anilinothiocrotonsäure-anilid¹⁵⁾) wurden nach 6 h 4.6 g gelbes Hydrojodid, Zers.-P. 148–150°C, erhalten; daraus entstanden 2.8 g (80%) **13p** in farblosen Oktaedern, Schmp. 66°C.

$C_{20}H_{22}N_2O_2S$ (354.3) Ber. S 9.05 Gef. S 9.13 Mol.-Masse 349

[153/74]