

Financial assistance from the *Advanced Research Projects Agency* (contract SD-183), the *National Aeronautics and Space Administration* (grant NGR-05-020-004) and the *National Institutes of Health* (grants AM-12758 and AM 04527) is gratefully acknowledged.

Experimental. – The computer program described here runs on the IBM 360/67 computer at the Stanford Computation Center. It is written in the LISP programming language. The computer can interpret low resolution mass spectra at a rate of 20 spectra per minute. Mass spectra which had not been reported in the literature were recorded in our laboratory, some with a *Varian MAT CH-4* mass spectrometer, others with an *AEI MS-9* instrument.

BIBLIOGRAPHY

- [1] *Y. M. Sheikh, A. Buchs, A. B. Delfino, G. Schroll, A. M. Duffield, C. Djerassi, B. G. Buchanan, G. L. Sutherland, E. A. Feigenbaum & J. Lederberg*, *Org. Mass Spectrom.*, submitted for publication.
- [2] *G. Schroll, A. M. Duffield, C. Djerassi, B. G. Buchanan, G. L. Sutherland, E. A. Feigenbaum & J. Lederberg*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 7740 (1969).
- [3] *A. Buchs, A. M. Duffield, G. Schroll, C. Djerassi, A. B. Delfino, B. G. Buchanan, G. L. Sutherland, E. A. Feigenbaum & J. Lederberg*, *J. Amer. chem. Soc.*, submitted for publication.
- [4] *H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D. H. Williams*, 'Mass Spectrometry of Organic Compounds', pp. 100–101, Holden-Day, San Francisco 1967.
- [5] *Op. cit.* [4], p. 300.
- [6] *Op. cit.* [4], pp. 9–14.
- [7] *Op. cit.* [4], p. 297.
- [8] *J. Lederberg, G. L. Sutherland, B. G. Buchanan, E. A. Feigenbaum, A. V. Robertson, A. M. Duffield & C. Djerassi*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 2973 (1969).
- [9] *Op. cit.* [4], p. 231.

166. Über die Reaktion von Schwefel mit N,N'-Dimethyl-äthylendiamin und Formaldehyd. Eine neue Methode zur Herstellung von 1,3-Dimethylimidazolidin-2-thion und N-Formyl-N'-thioformyl-N,N'-dimethyl-äthylen-1,2-diamin

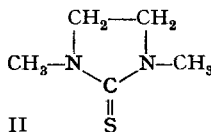
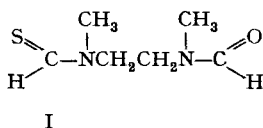
von Ludwig Maier

Monsanto Research S.A., 8050 Zürich, Eggbühlstrasse 36

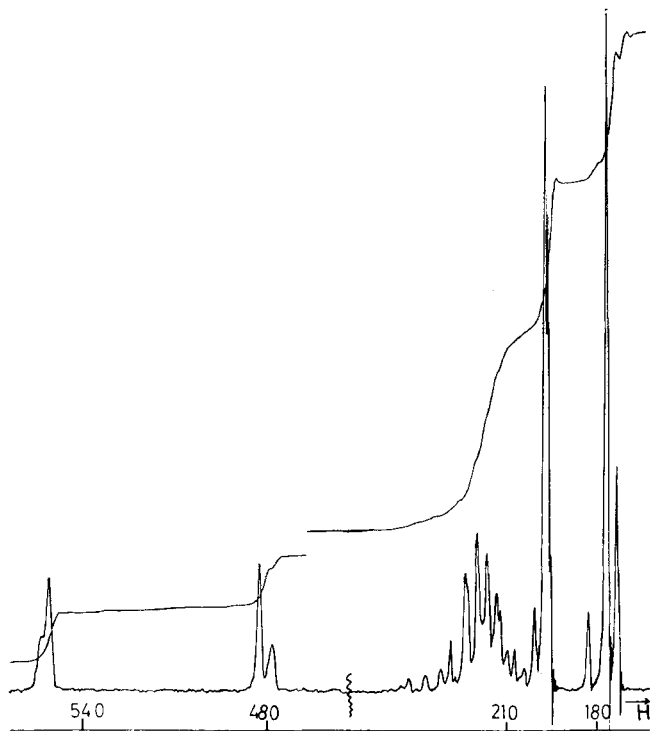
(3. VII. 70)

Summary. The reaction of sulfur with N,N'-dimethylethylenediamine and formaldehyde has been studied. A simple, one step process for the preparation of N-formyl-N'-thioformyl-N,N'-dimethylethylene-1,2-diamine (I) and 1,3-dimethylimidazolidine-2-thione (II) is reported. The physical properties and ¹H-NMR. spectra of I and II are given.

In der vorhergehenden Arbeit [1] berichteten wir über die Bildung von Thioformamiden und Dithiocarbaminsäuren in der Reaktion von primären oder sekundären Aminen mit Formaldehyd und Schwefel. Formamide wurden in sehr kleiner Menge als Nebenprodukte erhalten. Jetzt wurde gefunden, dass die Reaktion mit diskundären



Aminen anders verläuft. So erhält man beim Erwärmen einer Mischung von Schwefel, N,N'-Dimethyl-äthylendiamin und Formaldehyd in Wasser-Alkohol zwei Produkte: N-Formyl-N'-thioformyl-N,N'-dimethyl-äthylen-1,2-diamin (I) und das cyclische Thioharnstoffderivat II.

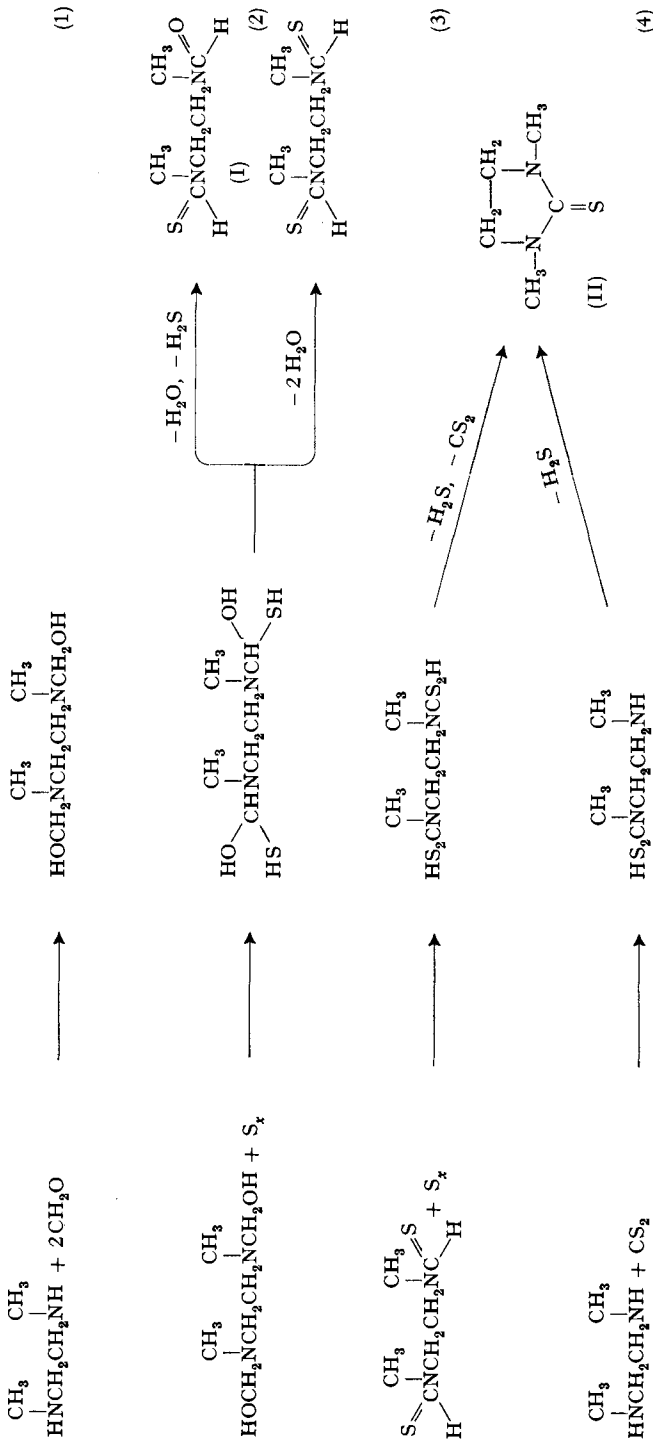


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{HSCNCH}_2\text{CH}_2\text{NCHO}$ in CDCl_3



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CDCl_3) von I, $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NCHS}$ in Hz

	b	a	a	b	c	d	e
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \quad \quad // \\ \text{CN} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} - \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \text{e} \quad \quad \quad \text{d} \end{array}$			172,8; 176,4	196,2; 196,8	219	478,2; 480,4	550,8; 553,2
					(breit)		
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{a} \\ (\text{CH}_3)_2\text{NC} \\ \\ \text{H} \\ \text{d} \end{array}$			171,0; 177,0			480	
$\begin{array}{c} \text{S} \\ // \\ \text{b} \\ (\text{CH}_3)_2\text{NC} \\ \\ \text{H} \\ \text{e} \end{array}$				195,5; 198			552



Die Struktur von I stimmt überein mit der Verbrennungsanalyse, dem IR.-Spektrum und vor allem mit dem $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum. So zeigt I im IR. Absorption bei 1629 cm^{-1} ($1650sh$) für C=O , 1504 cm^{-1} für C-N und 1418 cm^{-1} für $\text{N}^+=\text{C-S}^-$.

Die Zuordnung der Signale im $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum (s. Fig.) ergibt sich durch den Vergleich mit den NMR.-Spektren von Dimethylformamid [2] und Dimethylthioformamid [1]. Die Daten (s. Tabelle) zeigen, dass eine sehr gute Übereinstimmung des Formamidteiles von I mit Dimethylformamid und des Thioformamidteiles von I mit Dimethylthioformamid besteht. Das Auftreten von je zwei Signalen für das Formyl- und für das Thioformylproton von I ist auf das Vorhandensein von *cis-trans*-Isomeren zurückzuführen.

Eine unabhängige Synthese von II aus *N,N'*-Dimethyl-äthylendiamin und Schwefelkohlenstoff in saurer Lösung [3] beweist dessen Struktur.

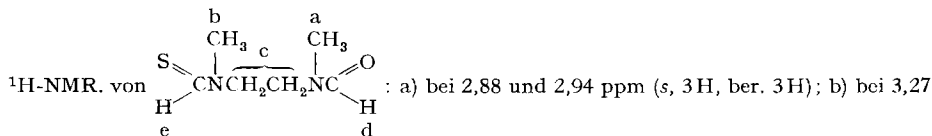
Wie in der vorhergehenden Arbeit [1] ausgeführt, nehmen wir an, dass diese Reaktion nach dem α -Thiol-Mechanismus abläuft. Danach sind folgende Schritte in Betracht zu ziehen (s. Schema S. 1419).

Der nach Gl. 3 freigesetzte Schwefelkohlenstoff würde mit *N,N'*-Dimethyl-äthylendiamin nach Gl. 4 ebenfalls zum Thioharnstoffderivat II reagieren.

Experimentelles (mitbearbeitet von A. Hauser). – 1. *N-Formyl-N'-thioformyl-N,N'-dimethyl-äthylendiamin (I) und 1,3-Dimethylimidazolidin-2-thion (II)*. Eine Mischung aus 30 g (1 Mol) CH_2O in 37-proz. wässriger Lösung, 44 g (0,5 Mol) *N,N'*-Dimethyl-äthylendiamin, 96 g (3 Mol) Schwefel und 100 ml EtOH wird eine Std. zum Rückfluss erhitzt (H_2S -Entwicklung und Dunkelfärbung). Dann wird vom überschüssigen Schwefel abgegossen und das Filtrat etwas konzentriert. Beim Abkühlen kristallisierten 17 g II in farblosen Kristallen aus, Smp. $108\text{--}110^\circ$. $^1\text{H-NMR.}$: N-CH_3 bei 3,07 ppm (s, 6H; ber. 6H) und CH_2CH_2 bei 3,52 ppm (s, 4,1H, ber. 4,0H). Misch-Smp. mit authentischer Probe $108\text{--}110^\circ$ (Lit. [4]: Smp. $110\text{--}112^\circ$).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$	Ber. C 46,11	H 7,74	N 21,51	S 24,62%
(130,2)	Gef. " 45,18	" 7,65	" 20,89	" 24,17%

Das Filtrat gibt bei der fraktionierten Destillation zunächst nochmals 8 g II, Sdp. $120\text{--}130^\circ/0,1$ Torr, Smp. $109\text{--}111^\circ$, Gesamtausbeute an II 25 g (38,4% d. Th.), und dann 22 g (25%) I, Sdp. $145\text{--}150^\circ/0,1$ Torr. Dieses Destillat kristallisiert ebenfalls beim Abkühlen und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei $73\text{--}74^\circ$. Das $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum bestätigt die Struktur.



und 3,28 ppm (s, 3H, ber. 3H); c) bei 3,65 ppm (m, 3,8H, ber. 4,0H); d) bei 7,97 und 8,07 ppm (s, 1H, ber. 1H) und e) bei 9,18 und 9,22 ppm (s, 1H, ber. 1H). – IR. (in KBr.): 2963 m, 2931 m, 1629 sst (1650 sh) (C=O), 1504 sst (C-N), 1466 st, 1439 sst, 1418 st (N=C-S), 1397 sst, 1351 m, 1258 m, 1247 m, 1217 m, 1182 m, 1093 sst (NCS), 1066 st, 1047 m, 1026 s, 1000 m. 943,4 s, 927,3 m, 903,8 st, 837,3 s, 796,8 s, 645,6 m, 530,1 m, 508,6 m.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	Ber. C 44,96	H 7,54	N 17,48	S 20,0%
(160,2)	Gef. " 45,77	" 7,61	" 16,83	" 20,83%

2. *1,3-Dimethylimidazolidin-2-thion (II)*. Zu 10 g (0,113 Mol) *N,N'*-Dimethyl-äthylendiamin in 20 ml EtOH und 20 ml H_2O tropft man langsam 7,5 ml Schwefelkohlenstoff. Die Reaktion ist leicht exotherm. Dann erwärmt man die Mischung 2 Std. auf 60° , kocht dann 1 Std. unter Rückfluss, setzt 1 ml konz. HCl zu und erhitzt weitere 4 Std. zum Rückfluss. Das beim Abkühlen auskristallisierte Produkt wird abfiltriert und mit EtOH ausgewaschen: 11 g (75%) II, Smp. 108 bis 110° (Lit. [4]: Smp. $110\text{--}112^\circ$).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. Maier, *Angew. Chem.* 81, 154 (1969); *Helv.* 53, 1216 (1970).
[2] *Varian Associates*, NMR.-Spectra Catalog.
[3] *Organic Syntheses*, Vol. 3, 394.
[4] Y. Ueno, T. Nakai & M. Okawara, *Bull. chem. Soc. Japan* 43, 168 (1970).

167. Further Examples of Steric Inhibition to Cyclopropyl Conjugation in α , β -Unsaturated Esters

by Margaret J. Jorgenson¹⁾ and Hans-Ulrich Gonzenbach²⁾

Department of Chemistry, University of California, Berkeley, California 94 720, USA

(1. VII. 70)

Zusammenfassung: Das UV.-Absorptionsmaximum des α , β -ungesättigten Esterchromophors wird in Cyclopropylacrylsäureestern durch den Dreiring bathochrom um ca. 24 nm verschoben [2]. Durch die Substitution mit Methylgruppen in den γ -(**2a**, **b**), α - und γ -(**3a**, **b**) sowie β - und γ -Stellungen (**1a**, **b**) wird gezeigt, dass dieser auxochrome Effekt stark von der Konformation abhängt und sogar negativ werden kann, wenn die für die Konjugation optimale bisektrische Lage von Dreiring und Doppelbindungsebene sterisch destabilisiert wird.

In the course of continuing investigations of the photochemistry of cyclopropylacrylic esters [1], we have synthesized and examined the spectral properties of four additional prototypes (**2a**, **b** and **3a**, **b**). Steric factors which come into play in cyclopropyl conjugative interaction are prominently embodied in these examples, and they provide experimental support to previous conclusions on this point.

We have previously [2] interpreted the hypsochromic shift of the ultraviolet spectrum of ester **1a** in terms of an antagonistic orthogonal alignment of the cyclopropane vis-à-vis the enoic ester chromophore. The apparent cause for this effect is the cyclopropane methyl substituent which inhibits the requisite bisected conformation even more strongly in the geometrical isomers of esters **2** and **3**³⁾. UV. spectral data of the new compounds, together with those previously reported for esters **1a** and **1b**, are listed in the Table. In the *cis* series, the previously reported auxochromic effect is paralleled by a mild bathochromic effect in ester **2a** and an even larger hypsochromic shift for ester **3a**. In the *trans* series, the bathochromic effect is pronounced for **2b**, and largely attenuated for **3b**. A more meaningful relationship between structure and spectra becomes evident upon comparison with the parent cyclopropylacrylic ester, lacking the γ -methyl substituent on the cyclopropane methine carbon. It is immediately obvious that the effect of the γ -methyl substituent is to dramatically suppress any supplementary bathochromic effects derived from the methyl group, in

¹⁾ Deceased on March 12, 1970.

²⁾ To whom correspondence should be addressed at the Laboratorium für Organische Chemie, Eidg. Technische Hochschule, 8006 Zürich, Switzerland.

³⁾ Prepared from 1-methylcyclopropylcarboxaldehyde and the appropriate phosphonate ester, and characterized spectrally and analytically. Distinction between *cis* and *trans* isomers was made on the basis of characteristic deshielding effects by the ester carbonyl on the olefinic hydrogen or β -allylic methyl group.