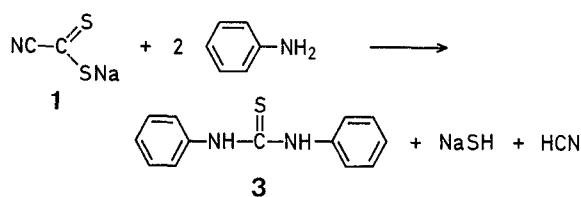
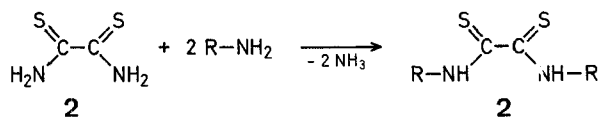


Natrium-cyanodithioformiat (**1**) ist nach Bähr und Schleitzer¹ aus Schwefelkohlenstoff und Natriumcyanid gut zugänglich. Es reagiert mit zwei Molen Amin und einem Mol Wasser nach obigem Schema unter Ammoniak-Abspaltung und Bildung von Natriumhydroxid zum *N,N'*-disubstituierten Dithiooxamid (**2**). Voraussetzung ist, daß die Basizität desamins über der von Ammoniak liegt. Schwächer basische Amine, z. B. Anilin, bilden mit **1** *N,N'*-disubstituierte Thioharnstoffe (**3**).



Die Konstitution der Dithiooxamide (**2**) wurde anhand bekannter physikalischer Daten sowie durch Vergleich mit authentischen Präparaten gesichert.

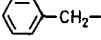
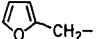
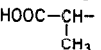
Bisher wurden *N,N'*-disubstituierte Dithiooxamide (**2**) hauptsächlich nach Wallach²⁻⁶ durch Umamidierung von Dithiooxamid (**4**, Rubeanwasserstoff) mit primären Aminen hergestellt.



Andere Synthesewege wie die Herstellung von **2** durch Umsetzung von Glyoxal⁷, Acetylen⁸, Vinylestern oder -äthern⁹, Halogenäthanen bzw. Halogenäthylenen und Halogenacetylenen^{10,11} mit Schwefel und primären Aminen haben keine präparative Bedeutung erlangt, ebenso die Herstellung aus Oxamidinen und Schwefelwasserstoff¹².

Die Vorteile der neuen Synthese liegen in der leichten Zugänglichkeit der Ausgangsstoffe, die in einer Eintopfreaktion substituierte Dithiooxamide von guter Reinheit liefern. Die Ausbeuten sind denen anderer Verfahren ebenbürtig, in einigen Fällen sogar besser.

Tabelle. Aus Natrium-cyanodithioformiat (**1**) und primären Aminen bzw. Aminosäuren hergestellte *N,N'*-disubstituierte Dithiooxamide (**2**)

R	Ausbeute (%) bezogen auf Natriumcyanid	F	Lit.-F
C ₂ H ₅	53	59–60°	58° ²
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	74	51–52°	50–51° ³
<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇	59	65°	65–66° ³
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	51	156°	149° ³
 -CH ₂ -	51	120°	120–121° ³
 -CH ₂ -	50	55°	54–56° ³
HOOC-CH ₂ -	81	231°	230–231° ⁶
HOOC-  -CH ₃	42	222°	221–223° ³

Synthese von *N,N'*-disubstituierten Dithiooxamiden

Rainer ZIELKE und Helmut MÄGERLEIN

AKZO Research and Engineering N.V. Forschungsinstitut Obernburg, c/o Enka Glanzstoff AG., D-8753 Obernburg/Main

Wir haben gefunden, daß bei der Umsetzung von Natriumcyanodithioformiat (**1**) mit primären Aminen *N,N'*-disubstituierte Dithiooxamide (**2**) entstehen und gelangten so zu einer neuen, einfachen Synthese dieser Stoffklasse.

***N,N'*-Disubstituierte Dithiooxamide (2); allgemeine Herstellungsverfahren:**

Zu einer Suspension von trockenem 96%igem Natriumcyanid (5.15 g, 0.1 mol) in Dimethylformamid (30 ml) läßt man unter Rühren Schwefelkohlenstoff (7.6 g, 0.1 mol) tropfen und rührt das Gemisch dann noch 10 min. Das Reaktionsprodukt erstarrt zu einer tiefroten Kristallmasse des Komplexes von **1** mit Dimethylformamid. Anschließend gibt man das primäre Amin (0.2 mol, rein oder gelöst in 200 ml Äthanol) zu und rührt das Gemisch 5 h bei 50°. Dann gießt man den Ansatz in Wasser (300 ml) und isoliert das ausgefallene Produkt **2** durch Absaugen. Aminosäuren werden in Form ihrer Natriumsalze in wäßriger Lösung eingesetzt (0.1 mol Aminosäure in 100 ml Wasser). Die Umsetzungsprodukte werden durch Ansäuern gefällt und abgesaugt.

Herrn Prof. Dr. D. W. van Krevelen zum 60. Geburtstag.

Eingang: 30. September 1974

- ¹ G. Bähr, G. Schleitzer, *Chem. Ber.* **88**, 1771 (1955).
- ² O. Wallach, *Liebigs Ann. Chem.* **262**, 357 (1891).
- ³ R. N. Hurd, et al., *J. Org. Chem.* **26**, 3980 (1961).
- ⁴ H. O. Desseyn, M. A. Herman, *Spektrochim. Acta [A]* **23**, 2457 (1967).
- ⁵ M. P. Doerner, *U. S. Patent* 2772309 (1956), Dow. Chem. Co.; *C.A.* **51**, 5823 (1957).
- ⁶ M. P. Doerner, *U. S. Patent* 2830085 (1958), Dow. Chem. Co.; *C.A.* **52**, 14670 (1958).
- ⁷ R. A. Naylor, E. O. Hook, *U. S. Patent* 2723969 (1955), American Cyanamid Co.; *C.A.* **50**, 4548 (1956).
- ⁸ C. L. Levesque, *U.S. Patent* 2525075 (1950), Rohm & Haas Co.; *C.A.* **45**, 2499 (1951).
- ⁹ C. L. Levesque, *U.S. Patent* 2531283 (1950), Rohm & Haas Co.; *C.A.* **45**, 3412 (1951).
- ¹⁰ B. Milligan, J. M. Swan, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1194.
- ¹¹ F. Becke, H. Hagen, *Franz. Patent* 1560926 (1969), DOS 1618146 (1971), BASF; *C.A.* **72**, 54877 (1970).
- ¹² H. M. Woodburn, W. Platek, E. L. Graminsky, *J. Org. Chem.* **23**, 319 (1958).