

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Benutzte Geräte¹⁾.

1.3-Bis-2'-chinoxalonyl-aceton (3a)

1.8 g Chelidonsäure (2a) werden in 100 ml 25proz. Essigsäure warm gelöst. Nach Zugabe von 3.2 g o-Phenylendiamin 1a färbt sich die Lösung intensiv rot. Das Reaktionsgemisch wird 90 Min. rückfließend erhitzt, das ausgefallene Rohprodukt heiß abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Dimethylformamid umkristallisiert. Ausbeute 66 % d. Th.; violett schimmernde Blättchen; Schmp. 293° (Dimethylformamid); $UV_{\max} = 490$ und 510 nm (DMF).

$C_{19}H_{14}N_4O_3$ (346.3)	Ber.: C 65.89	H 4.07	N 16.18
	Gef.: C 65.01	H 4.50	N 16.16

1:5-Dihydro-4-carbäthoxy-2H-1.5-benzodiazepin- Δ^2 , 3'-brenztraubensäureäthylester (8)

Bei der Umsetzung äquimol. Mengen 4 und o-Phenylendiamin fallen nach Abfiltrieren des Chinoxalons 5a aus der Mutterlauge braunrote Blättchen aus, die aus Cyclohexan umkristallisiert werden. Braune Nadeln; Schmp. 137° (Lit.³⁾ Schmp. 147°; $UV_{\max} = 430$ nm (Methanol).

$C_{17}H_{18}N_2O_5$	Ber.: C 61.81	H 5.49	N 8.48 Mol.-Gew.: 330.3
	Gef.: C 61.88	H 5.70	N 8.69 Mol.-Gew.: 330 (ms)

Anschrift: Prof. Dr. F. Eiden, 8 München 2, Sophienstr. 10.

[Ph 927]

F. Eiden und U. Schaffer

N-Äthethylthioharnstoff-Derivate¹⁾

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Freien Universität Berlin
(Eingegangen am 1. September 1970)

Aus Thioharnstoff-Derivaten und substituierten Acetaldehyden (1) oder aus N-Äthethylthiocarbaminsäure-O-phenylestern (5) und Aminen bzw. Hydrazin-Derivaten entstehen Äthethylthioharnstoff-Derivate (3).

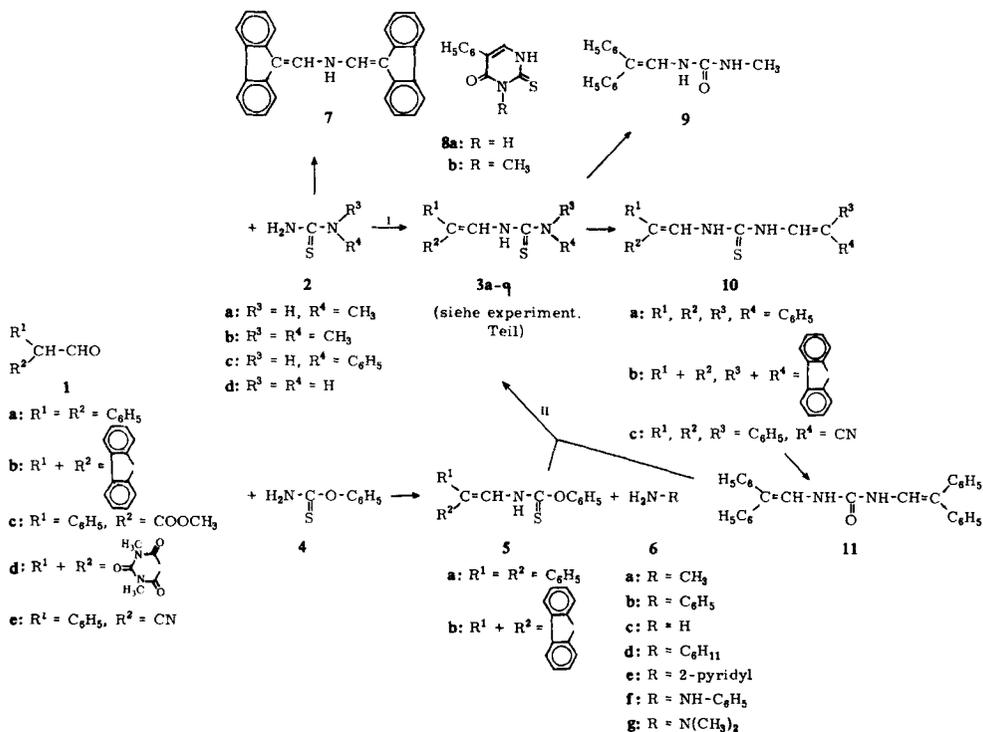
N-Ethethylthiourea Derivatives

From thiourea derivatives and substituted acetaldehydes (1) or from O-phenyl N-ethethylthiocarbamates (5) and amines or hydrazine derivatives respectively result ethethyl thiourea derivatives (3).

1 19. Mitt. über Untersuchungen an Enamiden; 18. Mitt. F. Eiden und G. Evers, Arch. Pharmaz., 304, 121 (1971). 17. Mitt. F. Eiden und J. Iwan, Arch. Pharmaz. 303, 612 (1970).

Durch Erhitzen von Thioharnstoff-Derivaten (2) mit substituierten Acetaldehyden (1) in Schlepptmitteln mit sauren Katalysatoren stellten wir Thioenamids (3) dar (Verfahren I).

Verbindungen des Typs 3 konnten auch durch Reaktion der aus dem Thiocarbonsäure-O-phenylester 4²⁾ und Diphenylacetaldehyd 1a



bzw. Formylfluoren **1b** erhaltenen Thio-urethan-Derivate **5a, b** mit den Aminen bzw. Hydrazin-Derivaten **6a–g** gewonnen werden (Verfahren II).

Bei der Reaktion von Formylfluoren (**1b**) mit N-Methylthioharnstoff (**2a**) in höher siedenden Schlepptmitteln (Toluol, Xylol) erhielten wir das schon von Wislicenus beschriebene 3-Azapentadien **7**³⁾, während aus **1b** und **2a** in Chloroform das gewünschte Thioenamid **3b** entstand. Umsetzen von **2a** mit Phenylcyanacetaldehyd (**1e**) führte, je nach Reaktionsbedingungen, sowohl zum Thioenamid **3e** als auch zum Thiourazil **8b**, das auch durch Erhitzen von **3c** in Eisessig gewonnen werden konnte.

2 E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. 97, 3012, 3022 (1964).

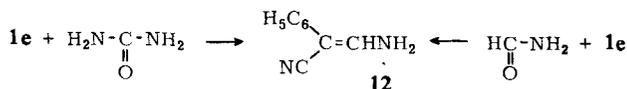
3 W. Wislicenus und K. Russ, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2719 (1910); I. Von und E. C. Wagner, J. org. Chemistry 9, 155 (1944).

Prinzipiell ist aus **3c** oder **3e** auch die Bildung eines 3-Phenyl-5-aza-6-N-methylamino-thiopyrons-(2) denkbar; jedoch sprechen die NMR-Spektren von **8b** sowie dem in der Literatur beschriebenen Thiouracil **8a**⁴⁾ für die formulierte Struktur. In beiden Spektren (in DMSO) tritt ein Singulett für die N-Methyl-Protonen bei 3.2 ppm auf, die NH-Protonen werden durch je ein Signal bei 12.6 (bei **8b** für 1 Proton) bzw. 12.4 ppm (bei **8a** für 2 Protonen) wiedergegeben (diese Signale verschwinden bei D₂O-Zusatz).

Das nach Verfahren II herstellbare, an einem Stickstoffatom unsubstituierte Thioharnstoff-Derivat **3m** ließ sich mit **1a** nach I zum symmetrischen Bisäthenyl-thioharnstoff **10a** umsetzen. **10a** ist auch aus **1a** und Thioharnstoff durch Erhitzen in Eisessig darstellbar⁵⁾; in gleicher Weise konnte aus **1b** und **2d** **10b** gewonnen werden.

Phenylcyanacetaldehyd (**1e**) und **2d** reagierten nach I in Amylalkohol zum Phenylcyanäthenyl-thioharnstoff **3l**, der dann mit **1a** nach I das unsymmetrisch substituierte Bisäthenyl-Derivat **10c** lieferte.

Bei der Reaktion von **1e** mit Harnstoff entstand nicht das **3l** analoge Harnstoff-Derivat, sondern das auch aus **1e** und Formamid darstellbare Enamin **12**⁶⁾.



Versuche, einfach oder doppelt ungesättigte Thioharnstoff-Derivate des Typs **3** bzw. **10** durch H₂S-Abspalten in entsprechend substituierte Carbodiimide umzuwandeln⁷⁾, mißlingen; meistens erhielten wir die Ausgangssubstanzen zurück, in zwei Fällen wurden Harnstoff-Derivate (**9** bzw. **11**) gebildet. **9** kann man auch aus **1a** und N-Methylharnstoff nach Verfahren I erhalten⁵⁾, **11** auch aus **1a** und Harnstoff⁵⁾ bzw. Cyanamid durch Erhitzen in Eisessig.

UV-Spektren: Im Vergleich zu entsprechend substituierten Enamiden (**9**) zeigen die UV-Spektren der hier beschriebenen Thioenamiden (**3**) bathochrome Verschiebungen der Hauptmaxima um 20–30 nm (siehe experiment. Teil, log $\epsilon = 4.3$ – 4.5).

Solche Verschiebungen durch die Thiocarbonylgruppe sind in der Literatur mehrfach beschrieben worden⁸⁾.

Großen Einfluß auf die Lage des langwelligen Maximums üben in Verbindungen des Typs **3** auch die Substituenten R¹ und R² aus, wobei in der Reihenfolge Diphenyl-/Phenylcyan-/Diphenylen— eine zunehmende bathochrome Verschiebung zu

4 G. W. Anderson, I. F. Halverstadt, W. H. Miller und R. O. Roblin, J. Amer. chem. Soc. 67, 2197 (1945).

5 F. Eiden und B. S. Nagar, Arch. Pharmaz. 296, 445 (1963).

6 F. Eiden und B. S. Nagar, Arch. Pharmaz. 297, 367 (1964); nach A. Novelli, A. de Varela und J. D. Bonafede, Tetrahedron (London) 24, 2481 (1968) entsteht aus **1e** und Formamid im Überschuß bei 180° 4-Amino-5-phenyl-pyrimidin.

7 F. Kurzer und K. Douraghi-Zadeh, Chem. Reviews 67, 107 (1967).

8 z. B. R. Mayer, W. Broy und R. Zahradnik in A. R. Katritzky und A. J. Boulton, Advances in Heterocyclic Chemistry Vol. 8, Academic Press, New York und London 1967, S. 247; C. N. R. Rao, Ultra-Violet and visible Spectroscopy, Butterworths, London 1961, S. 19/20.

beobachten ist; die hier untersuchten Substituenten am zweiten Stickstoffatom (R^3 und R^4) sind dagegen von wesentlich geringerem Einfluß.

IR-Spektren: Die Zuordnung von Absorptionsbanden ist bei IR-Spektren von Thioamiden problematisch; in der Literatur findet man unterschiedliche Angaben⁹⁾.

Wir haben die Spektren von rund 45 ungesättigten Thioharnstoff-Derivaten (3) gemessen (in KBr) und regelmäßig Banden bzw. Bandengruppen bei 3300–3370/cm (NH), 1610–1670/cm (C=C-N) sowie 1440–1490/1360–1380/1250–1330 und 1150–1220/cm (Amid I/II/III) gefunden.

NMR-Spektren: Charakteristisch für die NMR-Spektren (in $CDCl_3$) der hier beschriebenen Thioharnstoff-Derivate 3 ist ein Dublett bei 7.8–8.5 ppm, das dem -N-CH=C-Proton zuzuordnen ist und das beim Zusatz von D_2O zur Meßlösung als Singulett auftritt (NH-Austausch). Ein Signal für ein Diphenylmethyl-, Phenyl-, cyanmethyl- oder Fluorenyl-Proton R^1 (R^2) CH- fehlt. Die Verbindungen des Typs 3 liegen also in der Enamid-Form vor.

Beim Spektrum eines zum Vergleich hergestellten Azomethins, des Thiosemicarbazons $(C_6H_5)_2CH-CH=N-NH-C(S)-NHC_6H_5$ (in DMSO gemessen) lassen sich zwei Dubletts bei 8.0 ppm (Methin-Proton) und 5.1 ppm (Diphenylmethyl-Proton) mit gleichen Kopplungskonstanten ($J = 5$ Hz) beobachten.

Wir danken dem Fonds der Chemie für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunktbestimmung: Opfer-Schaumgerät (nicht korr.); UV-Spektren: Spektralphotometer PMQII (Zeiss); IR-Spektren: Photometer 237 (Perkin-Elmer), in KBr; NMR-Spektren: Varian A A 60, in Deuteriochloroform, TMS als innerer Standard; Mol.-Gew.-Bestimmungen: Mechrolab Osmometer 301 A in angegeb. Lösungsmitteln; Elementaranalysen: Fa. I. Beetz, Kronach/Ofr. und Analysenabteilung des Pharmazeutischen Instituts der Freien Universität Berlin. Ausbeuteangaben: einmal umkristallisierte und getrocknete Reaktionsprodukte.

Darstellung der *N*-Äthenyl-thioharnstoff-Derivate (3)

Verfahren I:

Je 0.02 Mol der Reaktionspartner wurden in dem angegebenen Schlepplmittel mit katalytischen Mengen Schwefelsäure oder *p*-Toluolsulfonsäure bis zum vollständigen Wasserabscheiden erhitzt, anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand gewaschen und umkristallisiert.

9 z. B. D. H. Williams und I. Fleming, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1968, S. 71; K. Nakanishi, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden-Day Inc., San Francisco 1962, S. 54; W. Walter und H. P. Kubersky, *Liebigs Ann. Chem.* 694, 56 (1966).

Verfahren II:

0.01 Mol 1.1-Diphenyl-äthenyl-2-O-thiocarbamid-säurephenylester (5) wurde mit dem entsprechenden Amin 6 in geringem Überschuß etwa 1–2 Std. in Äthanol rückfließend erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf Eis gegossen und so lange auf dem Magnetrührer gerührt (etwa 1–2 Std.), bis sich ein filtrierbarer Niederschlag gebildet hatte; dann wurde abgesaugt und aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

1.1-Diphenyl-äthenyl-2-thiocarbamid-säurephenylester (5a)

Nach Verfahren I wurden 1a und 4 in Benzol umgesetzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde aus Eisessig oder Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 54 % d. Th.; farblose, schuppenförmige Kristalle (Äthanol); Schmp. 125°; UV_{max} = 282 nm.

C ₂₁ H ₁₇ NOS	Ber.:	C 76.08	H 5.17	N 4.23	S 9.67	Mol.-Gew.: 331.5
	Gef.:	C 76.22	H 5.35	N 4.28	S 10.70	Mol.-Gew.: 320 (Aceton)

(9-Fluorenyliden-methyl)-thiocarbamid-säure-phenylester (5b)

1b und 4 wurden nach Verfahren I in Benzol umgesetzt. Der vom Lösungsmittel befreite ölige Rückstand erstarrte nach zwei Tagen beim Aufbewahren im Kühlschrank und wurde aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute 30 % d. Th.; gelbe Kristalle (Eisessig); Schmp. 153°; UV_{max} = 351 nm.

C ₂₁ H ₁₅ NOS	Ber.:	C 76,57	H 4,59	N 4,25	S 9,73	Mol.-Gew.: 329,4
	Gef.:	C 76,19	H 4,35	N 4,19	S 9,36	Mol.-Gew.: 319 (CHCl ₃)

Bis(9-fluorenyliden-methyl)-amin (7)

A) Nach Verfahren I wurden 1b und 2a in äquimol. Mengen in Toluol erhitzt. Nach dem Abkühlen fielen orange gefärbte Nadeln aus, die sich aus Nitrobenzol oder Dimethylformamid umkristallisieren ließen. Ausbeute 55 % d. Th.; orangefarbene Nadeln (Nitrobenzol); Schmp. 316°; UV_{max} = 431 nm.

C ₂₈ H ₁₉ N (369.5)	Ber.:	C 91.02	H 5.18	N 3.79
	Gef.:	C 90.80	H 5.29	N 3.27

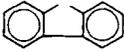
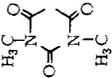
B) 0.02 Mol 1b und 0.01 Mol 2d wurden in Eisessig erhitzt. Während des Erhitzens fielen orange gefärbte Nadeln aus, die nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels umkristallisiert wurden.

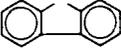
1-Methyl-2-thio-5-phenyl-uracil (8)

A) Nach Verfahren I wurden 1e und 2a 8 Std. in Amylalkohol erhitzt. Der vom teilweise ausgefallenen Produkt befreite ölige Rückstand wurde mit Benzol und Ligroin angerieben und die vereinigten Niederschläge aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute 30 % d. Th.; farblose Kristalle (Eisessig); Schmp. 263°; UV_{max} = 314 nm.

C ₁₁ H ₁₀ N ₂ OS	Ber.:	C 60.52	H 4.61	N 12.83	S 14.68	Mol.-Gew.: 218.3
	Gef.:	C 60.03	H 4.80	N 13.10	S 14.86	Mol.-Gew.: 221 (Aceton)

B) 1c und 2a wurden 30 Min. in Eisessig erhitzt. Der vom Lösungsmittel befreite und umkristallisierte Rückstand zeigte die gleichen Eigenschaften wie das unter A) dargestellte Produkt.

Sub- stanz	Substitution	Ver- fah- ren	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Schmp. (Lösungs- mittel)	UV max nm	Ber.: C H N	Analysen N S
3						Ber.: C H N	
a	R ¹ =R ² =C ₆ H ₅ R ³ =H, R ⁴ =CH ₃	I ^x /II	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ S (268.3)	farbl. Krist. 135° (Benzol)	310	71.64 6.01 71.78 6.52	10.45 9.85
							
b	R ¹ +R ² = R ³ =H, R ⁴ =CH ₃	I ^{xx}	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ S (266.3)	schw. gelb gef. Ndln. 156° (Benzol)	350	72.15 5.27 71.70 5.57	10.51 10.29
c	R ¹ =C ₆ H ₅ , R ² =COOCH ₃ R ³ =H, R ⁴ =CH ₃	I ^o	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂ S (250.3)	farbl. Ndln. 168° (Benzol/ Äthanol)	299	57.58 5.64 57.74 5.59	11.19 12.80 11.29 12.97
d	 R ¹ +R ² = R ³ =H, R ⁴ =CH ₃	I ^o	C ₉ H ₁₂ N ₄ O ₃ S (256.3)	schw. gelb gef. Ndln. 231° (Eisessig/ Wasser)	328	42.18 4.72 42.43 4.98	21.87 22.12
e	R ¹ =C ₆ H ₅ , R ² =CN R ³ =H, R ⁴ =CH ₃	I ^{oo}	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ S (217.3)	farbl. Krist. 247° (Eisessig/ Wasser)	317	60.81 5.10 60.98 4.95	19.34 14.76 19.32 14.19

f	R ¹ =R ² =C ₆ H ₅ R ³ =R ⁴ =CH ₃	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ S I°/III (282.4)	farbl. Rhomb. 158° (Äthanol)	308	72.30	6.42	9.91	11.35
					72.79	6.64	9.91	11.30
					Gef.: Mol.-Gew.: 282 (CHCl ₃)			
g	R ¹ =C ₆ H ₅ , R ² =CN R ³ =R ⁴ =CH ₃	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ S I° (231.3)	schw. gelbl. Ndln. 144° (Äthanol)	317	62.31	5.66	18.16	
					62.48	4.64	18.51	
h	R ¹ =R ² =C ₆ H ₅ R ³ =H, R ⁴ =C ₆ H ₅	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ S I°/II (330.5)	schw. gelb gef. Ndln. 192° (Aceton/Wasser)	319	76.32	5.49	8.47	
					76.54	5.57	8.45	
i	R ¹ =C ₆ H ₅ , R ² =CN R ³ =H, R ⁴ =C ₆ H ₅	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ S I° (279.4)	schw. gelb gef. Ndln. 216° (Aceton/Wasser)	328	68.79	4.69	15.04	
					68.80	4.84	15.30	
k	 R ¹ +R ² = R ³ =H, R ⁴ =C ₆ H ₅	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ S I° (328.5)	gelbe Nadeln 199° (Benzol)	358	76.78	4.91	8.52	9.76
					76.54	5.30	8.50	9.34
l	R ¹ =C ₆ H ₅ , R ² =CN R ³ =R ⁴ =H	C ₁₀ H ₉ N ₃ S I° (203.3)	schw. gelb gef. Pulver 205° (Zers.) (Eisessig/Wasser)	319	59.07	4.46	20.67	15.78
					59.18	4.56	19.96	16.72

Sub- stanz	Substitution	Ver- fah- ren	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Schmp. (Lösungs- mittel)	UV max nm	Ber.: Gef.:	C	H	N	Analysen S
3	$R^1=R^2=C_6H_5$ $R^3=R^4=H$	II	$C_{15}H_{14}N_2S$ (254.4)	196° (Eisessig)	307		70.82 70.52	5.54 5.57	11.01 10.28	
	Gef.: Mol.-Gew. 248 (Aceton)									
n	$R^1=R^2=C_6H_5$ $R^3=H, R^4=$ 	II	$C_{21}H_{24}N_2S$ (336.4)	188° (Äthanol/ Wasser)	310		75.01 74.92	7.14 7.20	8.35 7.80	
	o	$R^1=R^2=C_6H_5$ $R^3=H, R^4=$ 	II	$C_{20}H_{17}N_3S$ (331.4)	121° (Äthanol)	309		72.48 72.19	5.17 5.20	12.68 12.72
p		$R^1=R^2=C_6H_5$ $R^3=H, R^4=NH-C_6H_5$	II	$C_{21}H_{19}N_3S$ (345.5)	170° (Äthanol/ Wasser)	316		73.01 72.87	5.54 5.75	12.17 12.12
	q	$R^1=R^2=C_6H_5$ $R^3=H, R^4=-N(CH_3)_2$	II	$C_{17}H_{19}N_3S$ (297.4)	180° (Äthanol)	309		68.65 68.62	6.44 6.45	14.13 14.54

Schleppmittel: x = Toluol; xx = Chloroform; ° = Benzol; °° = Amylalkohol

Umwandlung der Thioharnstoff- in Harnstoff-Derivate.

0.003 Mol Thioharnstoff und 0.009 Mol Quecksilberoxid wurden in 20 ml Aceton 24 Std. unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Quecksilbersulfid wurde abfiltriert und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

N-Methyl-N'-(1.1-diphenyl-äthenyl-2-)harnstoff (9)

Nach der beschriebenen Methode wurde N-Methyl-N'-(1.1-diphenyl-äthenyl-2-)thioharnstoff (3a) oxidiert und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Farblose Nadeln (Benzol); Schmp. 218°; UV_{max} = 277 nm.

N,N'-Bis(1.1-diphenyl-äthenyl-2-)harnstoff (11)

A) 10a wurde mit Quecksilberoxid in Aceton umgesetzt, der Rückstand aus Dioxan umkristallisiert. Ausbeute 5 % d. Th.

B) 1a und Cyanamid wurden in Eisessig erhitzt. Der vom Lösungsmittel befreite Rückstand wurde aus Dioxan oder Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 85 % d. Th.; farblose Nadeln (Äthanol); Schmp. 288°; UV_{max} = 318 nm (Dioxan).

C ₂₉ H ₂₄ N ₂ O (416.5)	Ber.: C 83.67	H 5.76	N 6.73
	Gef.: C 83.72	H 5.75	N 6.71

N,N'-Bis(1.1-diphenyl-äthenyl-2-)thioharnstoff (10a)

N-(1.1-Diphenyl-äthenyl-2-)thioharnstoff (3m) wurde mit Diphenylacetaldehyd in Benzol am Wasserabscheider erhitzt, der Rückstand mit Methanol verrieben und aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute 30 % d. Th.; schwach gelbe Kristalle (Dioxan); Schmp. 198°; UV_{max} = 347 nm (Dioxan).

C ₂₉ H ₂₄ N ₂ S	Ber.: C 80.56	H 5.55	N 6.48	S 7.41	Mol.-Gew.: 432.5
	Gef.: C 80.95	H 5.77	N 5.49	S 6.47	Mol.-Gew.: 437 (CHCl ₃)

N,N'-(9-Fluorenyliden-methyl-)thioharnstoff (10b)

Nach 1/2 stg. Erhitzen von 1b und 2d im Verhältnis 2 : 1 in Eisessig am Rückflußkühler fiel eine gelbe Substanz aus. Ausbeute 85 % d. Th.; gelb gefärbte Nadeln (Benzol); Schmp. 256°; UV_{max} = 400 nm.

C ₂₉ H ₂₀ N ₂ S (428.6)	Ber.: C 81.29	H 4.70	N 6.53	S 7.48
	Gef.: C 80.98	H 4.62	N 6.20	S 7.06

N-(1.1-Diphenyl-äthenyl-2-)N'-(1-phenyl-1-cyan-äthenyl-2-)thioharnstoff (10c)

A) Beim Erhitzen von 3m und 1e in Benzol am Wasserabscheider fiel eine gelbe Substanz aus, die mehrmals aus Eisessig umkristallisiert wurde. Ausbeute 65 % d. Th.; schwach gelb gefärbte Nadeln (Eisessig); Schmp. 193–196°; UV_{max} = 350 nm.

B) Nach der gleichen Methode wurde 31 mit 1a zur Reaktion gebracht. Es entstand ein identisches Produkt. Ausbeute 25 % d. Th.

C ₂₄ H ₁₉ N ₃ S	Ber.: C 75.57	H 5.02	N 11.01	Mol.-Gew.: 381.5
	Gef.: C 75.26	H 5.50	N 10.32	Mol.-Gew.: 381 (CHCl ₃)

1-Phenyl-1-cyan-äthenyl-2-amin (12)

Ie und Harnstoff wurden in Amylalkohol am Wasserabscheider erhitzt, der Rückstand wurde aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Ausbeute 60 % d. Th.; farblose Blättchen (CCl₄); Schmp. 135°; UV_{max} = 285 nm.

C₉H₈N₂ (144.1) Ber.: C 75.00 H 5.55 N 19.45
Gef.: C 75.05 H 6.37 N 19.87.

Anschrift: Prof. Dr. F. Eiden, 8 München 2, Sophienstr. 10

[Ph 928]

B. Unterhalt**Basisch substituierte Styrylalkyloxime****7. Mitt. über ungesättigte Oxime¹⁾**

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn
(Eingegangen am 12. August 1970)

Benzyliden-aceton-oxim wurde als Natriumsalz mit Dialkylaminoäthylchloriden zu den Oximino-äthern umgesetzt. Diese ließen sich auch aus dem Keton und den O-Alkylhydroxylaminen synthetisieren, welche durch hydrolytische Spaltung der O-Alkyl-aceton-oxime zu erhalten waren. Im NMR-Spektrum zeigten die substituierten Aceton-oxime im Gegensatz zum Grundkörper eine Aufspaltung des Methylsignals; die O-Alkyl-benzyliden-aceton-oxime lagen praktisch als reine E-Formen vor; bei der Umsetzung zwischen Benzyliden-aceton-oxim und 2-Chlor-1-dimethyl-amino-propan konnten zwei Umsetzungsprodukte gefunden, getrennt und identifiziert werden.

Basic Substituted Styrylalkyl-oximes

4-Phenyl-3-buten-2-one-oxime sodium reacted with dialkylaminoalkyl chlorides to the oximino ethers. These were also prepared from the ketone and O-alkylated hydroxylamines, which could be synthesised by hydrolysis of O-alkyl acetone oximes. All substances were examined by nmr-spectroscopy: the substituted acetone oximes showed two signals of the methyl groups contrary to acetone oxime itself; the O-alkylated oximes were almost pure E-isomers, and in the reaction between 4-phenyl-3-buten-2-one-oxime sodium and 2-chloro-1-dimethylamino-propane two products were found, separated, and identified.

1 6. Mitt.: B. Unterhalt, Arch. Pharmaz. 303, 661 (1970).