

Alkylierungsreaktionen an Thioamiden, II<sup>1)</sup>Untersuchungen zur *E/Z*-Isomerie und innermolekularen Beweglichkeit in Thioimidsäureestern

Wolfgang Walter\* und Claus O. Meese

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,  
D-2000 Hamburg 13, Martin-Luther-King-Platz 6

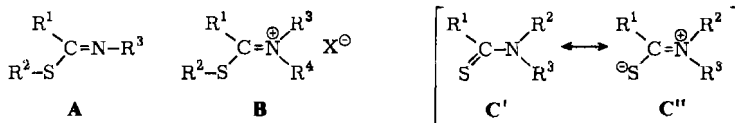
Eingegangen am 4. Juli 1975

Es wurde eine Anzahl *N*-substituierter Thioimidsäureester **A** dargestellt und NMR-spektroskopisch untersucht. Durch direkte thermische Isomerisierung und dynamische NMR-Messungen konnte nachgewiesen werden, daß der Inversionsmechanismus und die Imin-Enamin-Tautomerie Wege der *E/Z*-Isomerisierung bei **A** ( $\Delta G^\ddagger = 51.5$  bis  $92.9$  kJ/mol) darstellen.

Alkylation Reactions of Thioamides, II<sup>1)</sup>Investigations of *E/Z* Isomerism and Intramolecular Mobility in Thioimidates

A series of *N*-substituted thioimidates **A** was prepared and investigated by n.m.r. spectroscopy. It is shown by direct thermal stereomutation and dynamic n.m.r. spectroscopy that an inversion mechanism and an imine-enamine tautomerism are pathways of the *E/Z* isomerization in **A** ( $\Delta G^\ddagger = 51.5$  to  $92.9$  kJ/mol).

Die tautomere Thioimidsäureform **A** ( $R^2 = H$ ) der aliphatisch oder aromatisch substituierten offenkettigen sekundären Thioamide **C** hat sich bislang jeglichem Nachweis mit spektroskopischen Methoden entzogen<sup>2, 3)</sup>.



Dagegen existieren die *S*-substituierten Ester von **A** ( $R^2 = \text{Alkyl, Aryl}$ ) sowie die Salze **B** ( $R^2 = H, \text{Alkyl, Aryl}$ )<sup>2-16), 20a)</sup>. Da infolge der  $sp^2$ -Hybridisierung des Iminostickstoffatoms das Auftreten geometrischer Isomere möglich ist<sup>17-19)</sup> und bei **A** in einigen Fällen nachgewiesen werden konnte<sup>12, 13, 15)</sup>, synthetisierten wir zum systematischen Studium der *E/Z*-Verhältnisse<sup>20)</sup> und des Isomerisierungsverhaltens die Basen **A** und die Salze **B** ( $R^4 = H, CH_3$ )<sup>20a)</sup>.

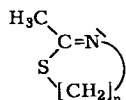
<sup>1)</sup> I. Mitteil.: W. Walter und J. Krohn, Chem. Ber. 102, 3786 (1969).

<sup>2)</sup> W. Walter und J. Voß, in The Chemistry of the Amides (J. Zabicky), S. 383, Interscience Publ., New York 1970.

<sup>3)</sup> G. Kjellin und J. Sandström, Acta Chem. Scand. 27, 209 (1973).

## Untersuchungen zur E/Z-Isomerie

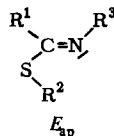
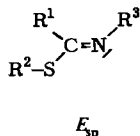
Die Kernresonanzspektren der meisten hier untersuchten Thioimidsäureester zeigen in Lösung das Auftreten von E/Z-Isomerie. Die Zuordnung der Signale zu den geometrischen Isomeren sollte bei den Estern aliphatischer N-Alkylthioimidsäuren unter der Annahme gelingen, daß die Homoallylkopplungskonstanten von Protonen, die sich in *trans*-ständigen Substituenten an der CN-Doppelbindung befinden ( $^5J_{trans}$ ), größer sind als die Kopplungskonstanten  $^5J_{cis}$ <sup>21-27</sup>. Der Vergleich der gemessenen Fernkopplungen mit den Verbindungen 1 und 2, bei denen die Z-Konfiguration mit *trans*-ständigen CH<sub>3</sub>- und CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Ringschluß fixiert ist, bestätigt dieses Konzept (Tab. 1).



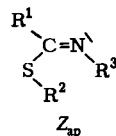
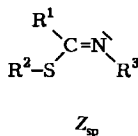
$$1: n = 2, \quad ^5J_{trans}(\text{CH}_3, \text{CH}_2) = 1.51 \text{ Hz}^{28}$$

$$2: n = 3, \quad ^5J_{trans}(\text{CH}_3, \text{CH}_2) = 1.3 \text{ Hz}$$

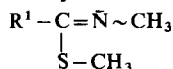
E-Konfiguration:



Z-Konfiguration:



- 4) A. W. Chapman, J. Chem. Soc. **128**, 2296 (1926).
- 5) P. Chabrier und S. H. Renard, Bull. Soc. Chim. France (5), **16D**, 272 (1949).
- 6) P. Chabrier und S. H. Renard, Bull. Soc. Chim. France (5), **17D**, 13 (1950).
- 7) B. Böttcher und F. Bauer, Liebigs Ann. Chem. **568**, 218 (1950).
- 8) P. Reynaud, R. C. Moreau und N. H. Thu, C. R. Acad. Sci. **253**, 1968 (1961).
- 9) R. N. Hurd und G. DeLaMater, Chem. Rev. **61**, 45 (1961).
- 10) E. E. Reid, in Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, Bd. 4, S. 45ff., Chemical Publishing Co., New York 1962.
- 11) W. Walter, J. Voß und J. Curts, Liebigs Ann. Chem. **695**, 77 (1966).
- 12) T. Saegusa, S. Kobayashi, K. Hirota, Y. Okumura und Y. Ito, Bull. Chem. Soc. Japan **41**, 1638 (1968).
- 13) E. Schaumann, Dissertation, Univ. Hamburg 1970.
- 14) K. A. Petrov und L. N. Andreev, Russ. Chem. Rev. **40**, 505 (1971).
- 15) E. L. Yeh, R. M. Moriarty, C. L. Yeh und K. C. Ramey, Tetrahedron Lett. **1972**, 2655.
- 16) W. Walter, M. F.-Sieveking und E. Schaumann, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1975**, 528.
- 17) J. M. Lehn, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 311 (1970).
- 18) H. Kessler, Angew. Chem. **82**, 237 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 219 (1970).
- 19) H. O. Kalinowski und H. Kessler, in Topics in Stereochemistry (Herausgeber N. C. Allinger und E. L. Eliel), Bd. 7, S. 295ff, Wiley-Interscience, New York, London 1972.
- 20) J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca und J. E. Rush, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 509 (1968).
- 20a) III. Mitteil.: W. Walter und C. O. Meese, Chem. Ber. **109**, 947 (1976), nachstehend.
- 21) S. Sternhell, Rev. Pure Appl. Chem. **14**, 15 (1964).
- 22) M. Barfield und S. Sternhell, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1905 (1972).
- 23) K. Tori, M. Ohtsuru und T. Kubota, Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 1089 (1966).
- 24) D. A. Nelson und R. L. Atkins, Tetrahedron Lett. **1967**, 5197.
- 25) D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannscheck und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. **708**, 36 (1967).
- 26) M. Kandel und E. H. Kordes, J. Org. Chem. **32**, 3061 (1967).
- 27) C. O. Meese, W. Walter und M. Berger, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 2259 (1974).
- 28) M. A. Weinberger und R. Greenhalgh, Can. J. Chem. **41**, 1038 (1963).

Tab. 1. *E/Z*-Verhältnisse, Fernkopplungen und Resonanzlagen ( $\delta$ -Werte [ppm]) der *N*-Methylthioimidsäure-methylester 3–6 bei 37–40°C

Nr.	Lösungsmittel	<i>E</i> : <i>Z</i>	$^5J_{cis}$ (Hz)	$^5J_{trans}$ (Hz)	$\text{R}^1$ a)	S-CH <sub>3</sub>	N-CH <sub>3</sub>
3	CDCl <sub>3</sub>	64:36	0.6	1.3	CH <sub>3</sub>	1.98(E)	3.17(E)
						2.23(Z)	3.10(Z)
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	76:24	0.6	1.3	1.67(E)	2.97(E)	
4	CDCl <sub>3</sub>	50:50	≤0.3	1.2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2.22(E)	3.20(E)
						2.40q(E)	3.13(Z)
						2.53q(Z)	
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	57:43	≤0.3	1.2	CH <sub>2</sub>	2.08q(E,Z)	3.03(E)
						0.93t(E)	3.23(Z)
					1.12t(Z)		
5	CDCl <sub>3</sub>	38:62	≤0.3	0.7	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	2.20(E)	3.27(E)
						2.87s(E,Z)	3.20(Z)
						1.16d(E,Z)	
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	37:63	≤0.3	0.7	CH	2.63s(E)	3.12(E)
2.92s(Z)						3.25(Z)	
1.02d(E)							
					1.13d(Z)		
6	CDCl <sub>3</sub> b)	0:100	—	—	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	1.23(Z)	3.43(Z)
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	0:100	—	—		1.25(Z)	3.35(Z)

a) Die vicinalen Kopplungskonstanten betragen 7 Hz.

b) Keine Aufspaltung bei -30°C.

Diese Zuordnung wird auch durch sterische Effekte gestützt, die eine Verschiebung des *E/Z*-Gleichgewichtes bei Iminen mit labilen Konfigurationen bewirken können<sup>25, 29)</sup>. So steigt der *Z*-Anteil in der Reihe der *N*-Methylthioimidsäure-methylester 3–6 als Folge nichtbindender Wechselwirkungen der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> in der *E*-Form von 36% (R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>) auf 100% (R<sup>1</sup> = *t*Bu) an (vgl. Tab. 1). In gleicher Weise wird die *E*-Form bei den *N*-Phenylthioimidsäureestern 14–18 durch sterisch anspruchsvolle Substituenten R<sup>1</sup> destabilisiert. Dagegen wird das *E/Z*-Verhältnis der Thioimidsäureester 7–12 bei der Variation der *N*-Substituenten R<sup>3</sup> mit Ausnahme der Verbindung 11 nur wenig beeinflusst (Tab. 2). Da der *E*-Anteil bei dem *N*-*tert*-Butylderivat 11 um etwa 10% gegenüber den Homologen 3 und 7–10 ansteigt, scheint hier der effektive Platzbedarf des Restes R<sup>2</sup>S, der sich besonders in der ebenen Konformation Z<sub>ap</sub><sup>30)</sup> auswirkt (Modellbetrachtungen zeigen, daß Z<sub>ap</sub> selbst bei 3 aus sterischen Gründen nicht zu realisieren ist), keinen wesentlichen Beitrag zur Gleichgewichtslage zu leisten.

Besonders auffällig sind die starken Hochfeldverschiebungen der SCH<sub>3</sub>(*Z*)-Signale gegenüber den SCH<sub>3</sub>(*E*)-Resonanzen bei der Verwendung von Benzol als Lösungsmittel (Tab. 1, 2). Diese Verschiebungseffekte bei der „Benzol-Verdünnungsmethode“ (ASIS<sup>\*)</sup>) finden ihre befriedigende Erklärung im Modell der spezifischen Solvatation über kurz-

\*) ASIS: „aromatic solvent induced shift“<sup>31)</sup>.

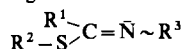
<sup>29)</sup> H. A. Staab, F. Vögtle und A. Mannschreck, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 697.

<sup>30)</sup> W. Klyne und V. Prelog, *Experientia* **16**, 521 (1960).

lebige Kollisionskomplexe<sup>31)</sup>. Danach sind die vom freien Elektronenpaar des Iminostickstoffatoms abgewandten Bereiche des im anisotropen Lösungsmittel Benzol gelösten Moleküls einer besonderen magnetischen Abschirmung durch den aromatischen Ringstrom ausgesetzt<sup>12)</sup>. Wegen der geringen Beeinflussbarkeit der Signallagen der SCH<sub>3</sub>(E)-Protonenresonanzen dürfte den Konformationen, die im gewogenen Mittel  $E_{ap}$  entsprechen, besonderes Gewicht zukommen.

Beide Effekte – die Verschiebung des E/Z-Verhältnisses durch sterisch anspruchsvolle Reste R<sup>1</sup> und die hohen ASIS-Beträge bei den SCH<sub>3</sub>(Z)-Signalen – sichern die Signalzuordnung und damit die Bestimmung des Konfigurationsverhältnisses der Ester 7 – 18.

Tab. 2. E/Z-Verhältnisse und ASIS-Beträge der Thioimidsäureester 7 – 18 in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (und CDCl<sub>3</sub>)<sup>a)</sup>



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	E : Z C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup>	ASIS-Beträge (Hz) <sup>b)</sup>
7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	74 : 26	CCH <sub>3</sub> 19(E), 17(Z) SCH <sub>3</sub> 2(E), 32(Z)
8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	73 : 27	CCH <sub>3</sub> 19(E), 16(Z) SCH <sub>3</sub> 3(E), 32(Z)
9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	77 : 23	CCH <sub>3</sub> 14(E), 16(Z) SCH <sub>3</sub> 3(E), 30(Z)
10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	74 : 26	CCH <sub>3</sub> 17(E), 14(Z) SCH <sub>3</sub> 2(E), 33(Z)
11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	84 : 16	CCH <sub>3</sub> 16(E), 15(Z) SCH <sub>3</sub> 2(E), 36(Z)
12	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	69 : 31	CCH <sub>2</sub> 12(E,Z) SCH <sub>3</sub> 2(E), 27(Z)
13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	95 : 5 <sup>c)</sup> (92 : 8) <sup>a, c)</sup>	CCH <sub>3</sub> 13(E), 14(Z) SCH <sub>3</sub> 8(E), 31(Z)
14	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(82 : 18) <sup>a, c)</sup>	<sup>d)</sup>
15	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(0 : 100) <sup>a)</sup>	<sup>e)</sup>
16	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	95 : 5 <sup>c)</sup>	CCH <sub>3</sub> 19(E), 25(Z)
17	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	94 : 6 <sup>c)</sup>	CCH <sub>3</sub> 11(E,Z) SCH <sub>2</sub> – 2(E), 20(Z)
18	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90 : 10 <sup>f)</sup>	–

<sup>a)</sup> Für Kühlversuche wurde CDCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel verwendet.

<sup>b)</sup> Hochfeldverschiebungen der Resonanzen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> in bezug auf CDCl<sub>3</sub>.

<sup>c)</sup> Messung bei +4°C.

<sup>d)</sup> Keine Signalaufspaltungen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei +4°C.

<sup>e)</sup> Keine Signalaufspaltungen in CDCl<sub>3</sub> bis –60°C.

<sup>f)</sup> Messung in CDCl<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (1 : 1).

2-Hydroxythiobenzimid säureester bieten darüber hinaus noch eine weitere Möglichkeit der Konfigurationszuordnung. So wie andere in der *ortho*-Stellung durch den Hydroxylrest substituierte aromatische Iminderivate mit labiler CN-Doppelbindung<sup>32–35)</sup>

<sup>31)</sup> P. Laszlo, in Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 3, 231 (1967).

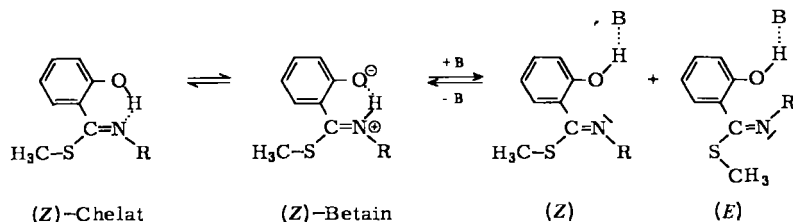
<sup>32)</sup> G. O. Dudek, J. Amer. Chem. Soc. 85, 694 (1963).

<sup>33)</sup> W. Walter und C. O. Meese, Liebigs Ann. Chem. 1973, 832.

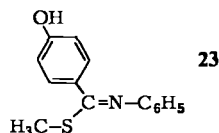
<sup>34)</sup> W. Walter, C. O. Meese und B. Schröder, Liebigs Ann. Chem. 1975, 1455.

<sup>35)</sup> A. I. Koltsov und G. M. Kheifets, Russ. Chem. Rev. 41, 452 (1972).

sollte das *E/Z*-Gleichgewicht in Lösung durch Ausbildung einer starken Wasserstoffbrücke der OH-Gruppe zum freien Elektronenpaar des Iminostickstoffatoms vollständig zur *Z*-Form verschoben sein.



	19	20	21	22
R	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1-Naphthyl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>



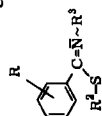
Tab. 3. *E/Z*-Verhältnisse und Resonanzlagen der Thioimidsäureester 19–22 in verschiedenen Lösungsmitteln

Nr.	<i>E</i> : <i>Z</i>	S–CH <sub>3</sub>	OH	Lösungsmittel
19 <sup>a)</sup>	0 : 100	2.02( <i>Z</i> )	13.4( <i>Z</i> )	CDCl <sub>3</sub>
	20 : 80	2.00( <i>Z</i> )	13.3( <i>Z</i> )	CDCl <sub>3</sub> + 20 Mol-% [D <sub>5</sub> ]Pyridin
		2.55( <i>E</i> )	12.2( <i>E</i> )	
87 : 13	2.10( <i>Z</i> )	12.6( <i>E,Z</i> )	[D <sub>5</sub> ]Pyridin	
	2.55( <i>E</i> )			
20 <sup>a)</sup>	0 : 100	1.77( <i>Z</i> )	13.0( <i>Z</i> )	CDCl <sub>3</sub>
	60 : 40	1.88( <i>Z</i> )	–	CDCl <sub>3</sub> + 10 Vol-% [D <sub>6</sub> ]DMSO
		2.68( <i>E</i> )		
21 <sup>b)</sup>	0 : 100	2.27( <i>Z</i> )	13.1( <i>Z</i> )	CDCl <sub>3</sub>
	0 : 100	2.27( <i>Z</i> )	13.1( <i>Z</i> )	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
	42 : 58	2.10( <i>Z</i> )	11.2( <i>E,Z</i> )	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> + 50 Vol-% [D <sub>6</sub> ]DMSO
		2.37( <i>E</i> )		
	57 : 43	2.23( <i>Z</i> )	10.3( <i>E,Z</i> )	[D <sub>6</sub> ]DMSO
	2.33( <i>E</i> )			
22 <sup>b)</sup>	0 : 100	2.28( <i>Z</i> )	13.2( <i>Z</i> )	CDCl <sub>3</sub>
	69 : 31	2.28( <i>Z</i> )	–	[D <sub>6</sub> ]DMSO
		2.43( <i>E</i> )		

<sup>a)</sup> Messungen bei –32 bis –40°C.

<sup>b)</sup> Messungen bei +37°C; nach Zusatz von [D<sub>6</sub>]DMSO langsame Gleichgewichtseinstellung.

Daß diese *ortho*-Hydroxyderivate in CDCl<sub>3</sub>-Lösung ausschließlich in der *Z*-Konfiguration existieren, läßt sich anhand der NMR- und IR-Lösungsspektren nachweisen. Im Gegensatz zu dem 4-Hydroxythio-*N*-phenylbenzimidic acid-methylester (23), bei dem keine intramolekulare Komplexierung möglich ist, zeigen die Ester 19–22 (10<sup>–4</sup> M

Tab. 4. Gleichgewichtslagen und S - R<sup>2</sup>-Resonanzlagen der Thiobenzimidäureester 24 - 43

Nr.	R	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	E: Z	δ- Werte (ppm) R <sup>2</sup>	Lösungsmittel (Temp.) <sup>a)</sup>
24	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	76 : 24 85 : 15	2.55(E), 2.06(Z) 2.53(E), 1.93(Z)	CDCl <sub>3</sub> (-30°C) [D <sub>5</sub> ]Pyridin (-15°C)
25	2-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	78 : 22	2.53(E), 1.79(Z)	CDCl <sub>3</sub> (-25°C)
26	2-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	80 : 20	2.46(E), 1.86(Z)	CDCl <sub>3</sub>
27	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	46 : 54 63 : 37	2.35(E), 2.02(Z) 2.32(E), 1.77(Z)	CDCl <sub>3</sub> C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
28	H	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	56 : 44 57 : 43	2.33(E), 2.12(Z) CH <sub>2</sub> 4.38(E), 3.92(Z)	[D <sub>6</sub> ]DMSO CDCl <sub>3</sub>
29	H	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	42 : 58	2.35(E), 2.03(Z)	CDCl <sub>3</sub>
30	H	CH <sub>3</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	31 : 69	2.32(E), 1.97(Z)	CDCl <sub>3</sub> (-40°C)
31	4-NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	35 : 65	2.40(E), 2.20(Z)	CDBr <sub>3</sub>
32	4-NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	34 : 66	2.45(E), 2.17(Z)	CDBr <sub>3</sub>
33	4-NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	35 : 65 33 : 67	2.43(E), 2.13(Z) 2.40(E), 2.03(Z)	CDBr <sub>3</sub> CDCl <sub>3</sub>
34	4-NO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	29 : 71	CH <sub>2</sub> 3.08 q(E), 2.60 q(Z)	CDCl <sub>3</sub>
35	4-NO <sub>2</sub>	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	58 : 42	CH <sub>2</sub> 4.33(E), 3.82(Z)	CDCl <sub>3</sub>
36	4-NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	15 : 85	2.42(E), 2.10(Z)	CDCl <sub>3</sub> (-58°C)
37	4-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	48 : 52	2.40(E), 1.98(Z)	CDCl <sub>3</sub>
38	H	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	62 : 38	2.51(E), 2.00(Z)	CDCl <sub>3</sub> (-46°C)
39	H	CH <sub>3</sub>	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	42 : 58	2.53(E), 2.00(Z)	CDCl <sub>3</sub> (-38°C)
40	H	CH <sub>3</sub>	2,6-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	35 : 65	2.50(E), 2.00(Z)	CDCl <sub>3</sub> (-61°C)
41	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	2,6-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	34 : 66	SCH <sub>2</sub> 4.47(E), 3.75(Z)	CDCl <sub>3</sub> (-50°C)
42	H	CH <sub>3</sub>	2,6-(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	22 : 78	2.60(E), 2.08(Z)	CDCl <sub>3</sub> (-52°C)
43	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	2,6-(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	28 : 72	4.48(E), 3.82(Z)	CDCl <sub>3</sub> (-50°C)

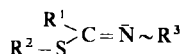
<sup>a)</sup> Bei + 37°C, sofern nicht anders vermerkt.

in  $\text{CCl}_4$ ) eine breite, konzentrationsunabhängige Bande mit einem Maximum bei ca.  $3050\text{ cm}^{-1}$  für die OH-Valenzschwingung der chelatisierten Form. Dagegen zeigt **23** bei  $\nu_{\text{OH}} = 3606\text{ cm}^{-1}$  eine scharfe Bande. Bei **19–22** konnte in keinem Fall eine freie OH-Valenzschwingung beobachtet werden. Auch die NMR-Spektren in entsäuertem  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel zeigen, daß selbst in  $0.3\text{--}0.5\text{ M}$  Lösungen ausschließlich die Z-Form existiert: Es wird nur ein Signal für die  $\text{SCH}_3$ -Gruppe beobachtet, und die Resonanz des OH-Protons tritt stark entschirmt auf (Tab. 3). Eine Kopplung der  $\text{NCH}_3$ - oder  $\text{NCH}_2$ -Protonen bei **21** oder **22** mit dem NH-Proton, die im Falle einer Betainstruktur auftreten sollte<sup>32)</sup>, wurde nicht gefunden.

Erst bei Zusatz starker Protonenakzeptoren ( $\text{B} = \text{Pyridin, DMSO}$ ) stellt sich durch Lockerung der intramolekularen Wasserstoffbrücke ein *E/Z*-Gleichgewicht ein, das etwa dem der Thiobenzimid säureester ohne die *ortho*-Hydroxygruppe entspricht (Tab. 4).

Betrachtet man bei den *N*-Methylthiobenzimid säureestern (**27, 44–47**), *N*-Phenylthiobenzimid säureestern (**24, 48, 49**) und *N-tert*-Butylthiobenzimid säureestern (**30, 51**) die Abhängigkeit des *E/Z*-Verhältnisses vom Thiolsubstituenten  $\text{R}^2$ , so ist wider Erwarten eine Zunahme des *Z*-Anteils in der Reihenfolge  $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$  und  $i\text{-C}_3\text{H}_7$  festzustellen. Einen stärkeren Effekt in dieser Richtung übt der *S*-Phenylrest bei **47** und **56** aus; hier wird die *Z*-Konfiguration gegenüber den *S*-Methylderivaten **27** und **3** noch weiter begünstigt. Erst bei den *S-tert*-Butylverbindungen **46** und **50** nimmt der Anteil an *E*-Isomeren infolge sterischer Wechselwirkungen im Grundzustand *Z* wieder zu (Tab. 5). Auch NMR-Messungen von Saegusa et al.<sup>12)</sup> zeigen, daß bei *N*-Cyclohexylthioformimid säurealkylestern ( $\text{A: R}^1 = \text{H, R}^3 = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$ ) gleichfalls die sterisch ungünstigere *Z*-Konfi-

Tab. 5. *E/Z*-Gleichgewichte der Thiobenz- und Thioacetimid säureester **44–57**



Nr.	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	<i>E</i> : <i>Z</i>	Lösungsmittel <sup>a)</sup>
<b>44</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	58 : 42	$\text{C}_6\text{D}_6$
<b>45</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_3$	42 : 58	$\text{C}_6\text{D}_6$
<b>46</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_3$	52 : 48	$\text{C}_6\text{D}_6$
<b>47</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	6 : 94	$\text{C}_6\text{D}_6$
<b>48</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	56 : 44	$\text{CDCl}_3$
<b>49</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{C}_6\text{H}_5$	49 : 51	$\text{CDCl}_3$
<b>50</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_6\text{H}_5$	86 : 14	$\text{CDCl}_3$
<b>51</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	17 : 83	$\text{CDCl}_3$
<b>52</b>	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	73 : 27	$\text{C}_6\text{D}_6$
<b>53</b>	$\text{CH}_3$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_3$	75 : 25	$\text{C}_6\text{D}_6$
<b>54</b>	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$	79 : 21	$\text{CDCl}_3$
<b>55</b>	$\text{CH}_3$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_3$	92 : 8	$\text{C}_6\text{D}_6$
				80 : 20	$\text{CDCl}_3$
				60 : 40	$\text{CD}_3\text{OD}$
<b>56</b>	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	10 : 90	$\text{C}_6\text{D}_6$
<b>57</b>	$\text{CH}_3$	$4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$	85 : 15	$\text{CDCl}_3$

<sup>a)</sup> Die Verbindungen **48–51** wurden bei  $-40$  bis  $-52^\circ\text{C}$  gemessen, sonst betrug die Meßtemperatur  $+37^\circ\text{C}$ .

guration mit wachsender Raumerfüllung des *S*-Alkylrestes ( $R^2 = C_2H_5, i-C_3H_7, t-C_4H_9$ ) begünstigt wird (47, 56 und 73% *Z*-Anteil in  $CDCl_3$ ). Diese Beobachtungen belegen, daß entgegen früheren Annahmen<sup>15)</sup> die Isomerieverhältnisse am Thioimidsäureester-System nicht ausschließlich auf sterische Einflüsse zurückzuführen sind\*).

Da Thioimidsäureester mittelstarke Basen sind<sup>3)</sup>, sollte der Zusatz von Lanthanidenkomplexen zu den Lösungen dieser Verbindungen in den NMR-Spektren unterschiedlich starke Signalverschiebungen für die Resonanzen der *E*- bzw. *Z*-Isomeren bewirken und somit eine weitere Methode zur Sicherung der Konfigurationszuordnung darstellen<sup>37-40)</sup>. In der Tat erweisen sich die Signallagen der untersuchten Ester A als lineare Funktion der Konzentration des zugesetzten Verschiebungsreagenzes. Die Signale, die nach den oben beschriebenen Überlegungen den *Z*-Konfigurationen zuzuordnen sind, erleiden dabei ausnahmslos starke Verschiebungen (Abb. 1), ohne daß sich das *E*/*Z*-

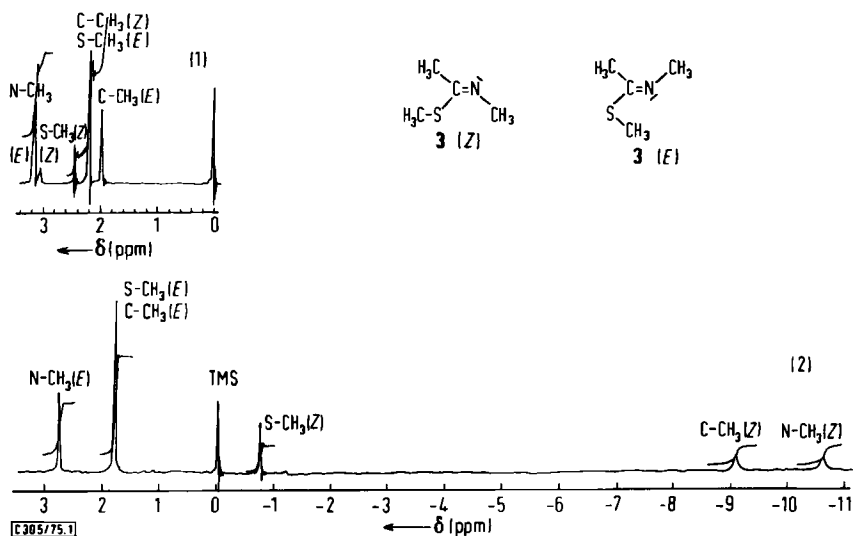


Abb. 1. NMR-Spektrum des Thioimidsäureesters 3 (1) in  $CCl_4$  bei  $+37^\circ C$  und (2) nach Zusatz von 12 Mol-%  $Pr(DPM)_3$

Verhältnis wesentlich verändert. Die Verschiebungseffekte lassen sich interpretieren, wenn man annimmt, daß die Komplexbildung nicht am Schwefelatom, sondern am Iminstickstoff einsetzt. Wird z. B. zu einer Lösung von 27 und 10 Mol-%  $Pr(DPM)_3$  in Tetrachlorkohlenstoff Dimethylsulfid (100 Mol-%, bezogen auf 27) zugesetzt, so werden bei der intermolekularen Konkurrenz<sup>41, 42)</sup> die Resonanzlagen des Thiobenzimidäureesters

\*) Ähnliche Effekte sind bei Thionurethanen beschrieben worden<sup>36)</sup>.

<sup>36)</sup> A. Liden und J. Sandström, Acta Chem. Scand. 27, 2567 (1973).

<sup>37)</sup> F. Lefevre und M. L. Martin, Org. Magn. Reson. 4, 737 (1972).

<sup>38)</sup> J. P. Béqué, Bull. Soc. Chim. France 1972, 2073.

<sup>39)</sup> R. v. Ammon und R. D. Fischer, Angew. Chem. 84, 737 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 675 (1972).

<sup>40)</sup> A. F. Cockerill, G. L. O. Davies, R. C. Harden und D. M. Rackham, Chem. Rev. 73, 553 (1973).

<sup>41)</sup> H. Hart und G. M. Love, Tetrahedron Lett. 1971, 625.

<sup>42)</sup> J. K. M. Sanders und D. H. Williams, J. Amer. Chem. Soc. 93, 641 (1971).



27 um weniger als 0.66 ppm (*Z*) bzw. 0.2 ppm (*E*) verschoben, während das Signal des Dimethylsulfids nur um 0.12 ppm bei höherem Feld auftritt (Dimethylsulfid, SCH<sub>3</sub> 2.07 ppm in CCl<sub>4</sub> bei +37°C). Gemessen an den hohen Verschiebungseffekten der Lanthanidenreagenzien bei den Thioimidsäureestern (Tab. 6) bewirkt der Zusatz des Dimethylsulfids also keine wesentlichen Änderungen, womit angezeigt wird, daß die Komplexierung in der Tat überwiegend am Iminostickstoffatom stattfindet.

Tab. 6. LIS-Effekte<sup>a)</sup> bei den Thioimidsäureestern **2**, **3**, **27**, **47** und bei 2-Phenyl-5,6-dihydro-4*H*-1,3-thiazin (**58**). Konzentration 0.5 M in Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von 10 Mol-% Eu(DPM)<sub>3</sub> bzw. Pr(DPM)<sub>3</sub> bei +37°C, bei **3** (72% *E*), **27** (62% *E*) und **47** (93% *E*) unter Berücksichtigung der unterschiedlichen *E/Z*-Verhältnisse

Nr.	Eu(DPM) <sub>3</sub>		R <sup>3</sup>	Pr(DPM) <sub>3</sub>		R <sup>3</sup>
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	
<b>2</b>	CH <sub>3</sub> 2.08	SCH <sub>2</sub> 0.70	NCH <sub>2</sub> 1.83	CH <sub>3</sub> 3.62	SCH <sub>2</sub> 1.28	NCH <sub>2</sub> 4.27
<b>3</b>	0.03 ( <i>E</i> )	0.05 ( <i>E</i> )	0.03 ( <i>E</i> )	0.12 ( <i>E</i> )	0.25 ( <i>E</i> )	0.27 ( <i>E</i> )
	1.57 ( <i>Z</i> )	0.50 ( <i>Z</i> )	1.73 ( <i>Z</i> )	2.67 ( <i>Z</i> )	0.72 ( <i>Z</i> )	3.33 ( <i>Z</i> )
<b>27</b>	1.33 ( <i>Z</i> , H <sub>o</sub> )	0.22 ( <i>E</i> )	0.23 ( <i>E</i> )	2.08 ( <i>Z</i> , H <sub>o</sub> )	0.45 ( <i>E</i> )	0.50 ( <i>E</i> )
		0.57 ( <i>Z</i> )	1.02 ( <i>Z</i> )		0.83 ( <i>Z</i> )	2.17 ( <i>Z</i> )
<b>47</b>	1.25 ( <i>Z</i> , H <sub>o</sub> )	—	0.02 ( <i>E</i> )	3.02 ( <i>Z</i> , H <sub>o</sub> )	—	0.15 ( <i>E</i> )
			1.00 ( <i>Z</i> )			2.83 ( <i>Z</i> )
<b>58<sup>b)</sup></b>	1.67 (H <sub>o</sub> )	SCH <sub>2</sub> 0.50	NCH <sub>2</sub> 0.95	3.25 (H <sub>o</sub> )	SCH <sub>2</sub> 0.88	NCH <sub>2</sub> 3.05

<sup>a)</sup> LIS = lanthanide induced shift; die Hochfeldverschiebungen (Pr(DPM)<sub>3</sub>) bzw. Tieffeldverschiebungen (Eu(DPM)<sub>3</sub>) beziehen sich auf die Resonanzlagen in Tetrachlorkohlenstoff ohne Zusatz von Verschiebungsreagenz (Angaben in ppm).



Die wesentlich schwächeren Verschiebungen der Resonanzlagen der *E*-Konfigurationen nach Zusatz der Lanthanidenkomplexe gegenüber den *Z*-Konfigurationen können zwei Ursachen haben:

a) Die Basizität der *E/Z*-Formen kann unterschiedlich sein, wie es kürzlich bei *N*-Methylacetimidssäureestern gefunden wurde<sup>43)</sup>. Bei den getrennten *E/Z*-Isomeren der Thioamide wurden allerdings nur geringe<sup>44)</sup> oder keine<sup>45)</sup> Differenzen in den p*K*<sub>a</sub>-Werten gemessen.

b) Die Komplexierung der *E*-Form der Thioimidsäureester durch Lanthanidenreagenzien kann durch sterische Effekte gehindert werden. Eine solche Hinderung kann nur dann wirksam werden, wenn in der *E*-Form der Konformation E<sub>ap</sub> wie bei Imidssäureestern **D**<sup>46-48)</sup> eine überragende Rolle eingeräumt wird.

<sup>43)</sup> A. C. Satterthwait und W. P. Jencks, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 7045 (1974).

<sup>44)</sup> R. F. Becker, Dissertation, Univ. Hamburg 1971.

<sup>45)</sup> U. Sewekow, Dissertation, Univ. Hamburg 1973.

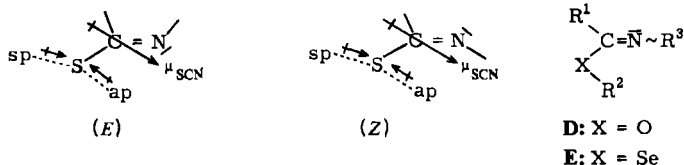
<sup>46)</sup> H. Lumbroso, D. M. Bertin und P. Reynaud, C. R. Acad. Sci. **261**, 399 (1965).

<sup>47)</sup> H. Lumbroso und P. J. W. Schuijl, C. R. Acad. Sci., Ser. C **264**, 925 (1967).

<sup>48)</sup> H. Lumbroso und D. M. Bertin, Bull. Soc. Chim. France **1970**, 1728.

Die oben beschriebenen Effekte bei der Benzol-Verdünnungsmethode (Tab. 2), die Abhängigkeit des *E/Z*-Verhältnisses von den Resten  $R^3$  und  $R^2$  (Tab. 2 und 5) stützen die letztere Überlegung.

Die Stabilität der Konfigurationsisomeren *E* und *Z* kann damit in Analogie zu den Imidsäureestern  $D^{27)}$  von der Kompensation des elektrischen Moments des S–C–N-Systems abhängen.



Neben den oben beschriebenen sterischen Effekten der Reste  $R^1$  und  $R^3$  sollte sich bei kleinen Resten  $R^2$  auch noch die unterschiedlich effektive Kompensation des Gruppendipolmomentes  $\mu_{\text{SCN}}$  auswirken. Unter Verwendung der bekannten Bindungswinkel und Bindungsmomente<sup>49, 50)</sup> läßt sich für die *E*-Form der Thioimidsäuregruppe ein höheres Dipolmoment abschätzen als für die *Z*-Form ( $\mu(E) \approx 1.6 \text{ D}$ ,  $\mu(Z) \approx 1.3 \text{ D}$ ). Dieses höhere Dipolmoment sollte bei kleinen Resten  $R^2$  durch den entgegengesetzt gerichteten  $R^2$ –S-Vektor in der  $E_{\text{ap}}$ -Konformation partiell kompensiert werden. Der Kompensationsbeitrag nimmt bei großen Resten  $R^2$  oder bei Substituenten, die ein verringertes Bindungsmoment aufweisen ( $\text{C}_6\text{H}_5$ –S), ab und begünstigt, soweit sterisch möglich, die *Z*-Konfiguration. Da das Ausmaß der Verringerung des Gruppendipolmomentes X–C=N von dem Abstand des  $R^2$ –X-Vektors von dieser Gruppe abhängt, sollten – sofern die dipolaren Effekte dominieren – vergleichbare Imidsäureester **D** wegen des geringeren Iminokohlenstoff-Sauerstoff-Abstandes vornehmlich in der *E*-Form, Selenoimidsäureester **E** dagegen trotz des größeren van-der-Waals-Radius des Selen in der *Z*-Form existieren, was kürzlich auch bestätigt werden konnte<sup>27, 51, 52)</sup>. Unter Zugrundelegung dieses Dipolkonzeptes wird auch verständlich, warum die *N*-Arylthioimidsäureester überwiegend in der *E*-Konfiguration vorliegen und bei Iminomethandisulfiden<sup>53)</sup>, Thioimidsäure-silylester<sup>54)</sup> und dem Kaliumsalz des *N*-Methylthioacetamides<sup>54)</sup> die *Z*-Konfiguration begünstigt ist. Darüber hinaus sind Interorbitaleffekte zwischen dem freien Elektronenpaar am Atom X (bei **A**, **D** und **E**) und dem Elektronenpaar am Iminostickstoffatom, die das *E/Z*-Verhältnis bei **D**<sup>55)</sup>, nicht aber bei den Thioimidsäureestern **A** bestimmen sollten<sup>15)</sup>, nicht vollständig auszuschließen. Als Beleg dafür, daß unabhängig von sterischen Effekten auch die Dipoleigenschaften der *E*- und *Z*-Isomeren die Lage des Gleichgewichts bestimmen, kann der lineare Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten und der Polarität des

<sup>49)</sup> O. Exner, M. H. Benn und F. Willis, Can. J. Chem. **46**, 1873 (1972).

<sup>50)</sup> O. Exner und O. Schindler, Helv. Chim. Acta **55**, 1921 (1972).

<sup>51)</sup> C. O. Meese, W. Walter, H. Mrotzek und H. Mirzai, Chem. Ber. **109**, 956 (1976).

<sup>52)</sup> C. O. Meese, Dissertation in Vorbereitung, Univ. Hamburg 1976.

<sup>53)</sup> H.-W. Meyer, Dissertation, Univ. Hamburg 1975.

<sup>54)</sup> W. Walter und H.-W. Lüke, unveröffentl. Ergebnisse.

<sup>55)</sup> R. M. Moriarty, C. L. Yeh, K. C. Ramey und P. W. Whitehurst, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 6360 (1970).

Lösungsmittels gewertet werden<sup>56)</sup>. Mit zunehmenden  $E_T$ -Werten<sup>57)</sup> wird bei den *S*-Methylderivaten **24**, **27** und **5** der *Z*-Anteil erhöht, während die Konzentration an *E*-Isomeren bei den *S*-Phenylderivaten **56** und **47** ansteigt (Abb. 2).

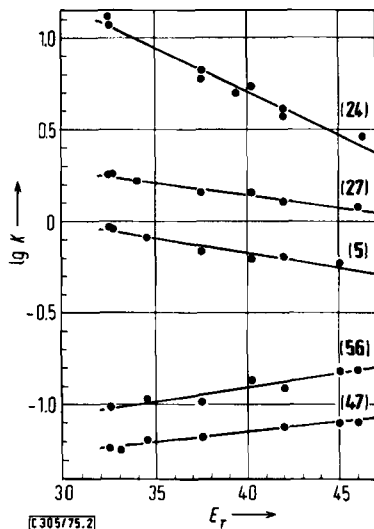


Abb. 2. Abhängigkeit des *E/Z*-Gleichgewichtes ( $\lg K$ ) von der Polarität der Lösungsmittel ( $E_T$ ) bei den Thioimidsäureestern **5**, **24**, **27**, **47** und **56**. Lösungsmittel:  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ , Chinolin, Pyridin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$  und  $\text{CD}_3\text{NO}_2$

Da die Thioimidsäureester über eine labile CN-Doppelbindung verfügen ( $\Delta G^\ddagger < 92 \text{ kJ/mol}^{15)}$ , s. u.), ist eine präparative Trennung der *E/Z*-Isomeren nicht möglich. Um zu prüfen, in welcher Form die Verbindungen **A** im kristallinen Zustand vorliegen und um eine rasche Isomerisierung zu verhindern, wurden einige kristalline Thioimidsäureester bei ca.  $-60^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$  gelöst und sofort im NMR-Spektrometer bei gleicher Temperatur gemessen. Mit Ausnahme der *N*-Aryl- und *N*-*tert*-Butylderivate, die auch unter diesen Bedingungen vollständige Isomerisierung zeigten, liegen die untersuchten Verbindungen im festen Zustand konfigurationsrein – in den meisten Fällen als *E*-Form – vor (Tab. 7, Abb. 3).

Tab. 7. Bestimmung der Konfiguration kristalliner Thioimidsäureester durch  
a) Festkörperprotonierung mit Trifluoressigsäure, b) Tieftemperaturlösen in  $\text{CDCl}_3$

Nr.	Konfiguration im Kristall	Nr.	Konfiguration im Kristall
<b>19</b>	100% <i>Z</i> <sup>a)</sup>	<b>34</b>	100% <i>Z</i> <sup>a, b)</sup>
<b>24</b>	100% <i>E</i> <sup>a)</sup>	<b>35</b>	100% <i>E</i> <sup>a, b)</sup>
<b>25</b>	100% <i>E</i> <sup>a)</sup>	<b>37</b>	100% <i>E</i> <sup>a, b)</sup>
<b>28</b>	100% <i>E</i> <sup>a, b)</sup>	<b>39</b>	100% <i>E</i> <sup>a)</sup>
<b>29</b>	100% <i>E</i> <sup>a, b)</sup>	<b>41</b>	100% <i>E</i> <sup>a)</sup>
<b>32</b>	100% <i>Z</i> <sup>a, b)</sup>	<b>55</b>	100% <i>E</i> <sup>b)</sup>
<b>33</b>	100% <i>E</i> <sup>a, b)</sup>	<b>57</b>	100% <i>E</i> <sup>a, b)</sup>

<sup>56)</sup> K.-J. Reubke, Dissertation, S. 54; Univ. Hamburg 1970.

<sup>57)</sup> C. Reichardt, Angew. Chem. 77, 30 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 29 (1965).

Auch durch Auflösen der kristallinen Thioimidsäureester **A** bei tiefen Temperaturen in Trifluoressigsäure läßt sich unter Protonierung die Konfiguration fixieren, in der die betreffenden Verbindungen im festen Zustand vorliegen. So können auch die Konfigurationen der festen *N*-Arylthioimidsäureester ermittelt werden, die in Lösung sehr rasch isomerisieren (Tab. 7).

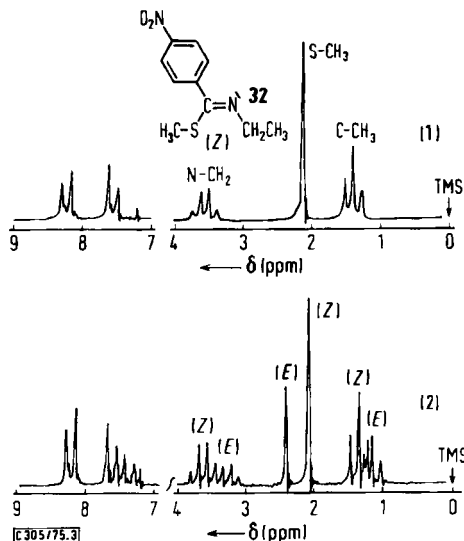


Abb. 3. NMR-Spektrum des Thioimidsäureesters **32** in  $\text{CDCl}_3$ :  
(1) bei  $-60^\circ\text{C}$  sofort nach dem Lösen gemessen (Methode (b)) und  
(2) bei  $+39^\circ\text{C}$  nach der Gleichgewichtseinstellung

Die Kenntnis der Konfiguration im Kristall bietet einige interessante Aspekte:

1. Die *E*-*Z*- bzw. *Z*-*E*-Isomerisierung (Diastereomerentransformation) der Thioimidsäureester **A** läßt sich auch dann noch kinetisch verfolgen, wenn eine präparative Isolierung der reinen *E/Z*-Formen wegen der zu raschen Isomerisierung unmöglich ist.

2. Entsprechend sollte die Isomerisierung der Salze **B** NMR-spektroskopisch verfolgt werden können<sup>20a)</sup>.

Die aus diesen NMR-spektroskopischen Untersuchungen abgeleiteten Konfigurationen im Kristall konnten kürzlich durch Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **33** und **34** bestätigt werden<sup>60,\*)</sup>.

\*) Der *N*-Isopropyl-4-nitrothiobenzimidazole-methylester (**33**) zeigt im festen Zustand eine intensive reversible Photochromie<sup>58, 59)</sup>. Die blaßgelben Blättchen färben sich bei der Bestrahlung mit langwelligem UV-Licht oder hellem Sonnenlicht innerhalb weniger Sekunden tiefblau. In Abhängigkeit von der erreichten Sättigung klingt diese Färbung dann im Dunkeln innerhalb etwa einer Minute wieder ab. Da dieser Effekt weder in Lösung noch bei den anderen 4-Nitrothiobenzimidazoleestern **31**, **32**, **34**, **35** oder **36** zu beobachten ist, dürfte er auf einer speziellen Kristallstruktur beruhen.

<sup>58)</sup> R. Exelby und R. Grinter, Chem. Rev. **65**, 247 (1965).

<sup>59)</sup> E. Fischer, Fortschr. Chem. Forsch. **7**, 605 (1967).

<sup>60)</sup> G. Adiwidjaja, unveröffentl. Ergebnisse.

### Messungen zur innermolekularen Beweglichkeit

Da das Thioimidsäureester-System über eine labile Konfiguration an der CN-Doppelbindung verfügt, sollte die Messung der Barriere der Isomerisierung mit Hilfe dynamischer Kernresonanzmessungen (d-NMR) möglich sein<sup>17-19</sup>. Bereits früher sind bei dem *N*-Methylthioacetimid säure-methylester (3) und dem *N*-Äthylthiopropionsäure-methylester  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte der Isomerisierung von 89.9<sup>13)</sup> bzw. 81.2<sup>15)</sup> kJ/mol bestimmt worden.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Resonanzlagen der *E/Z*-Isomeren erhält man nach Gutowsky und Holm<sup>61)</sup> die Geschwindigkeitskonstanten  $k_c$  der Isomerisierung bei der Koaleszenztemperatur  $T_c$ , die mit der Eyring-Gleichung die  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte mit hinreichender Genauigkeit liefern<sup>62)</sup>. Die nach dieser Näherungsmethode ohne Berücksichtigung der unterschiedlichen *E/Z*-Verhältnisse<sup>63)</sup> berechneten Isomerisierungsbarrieren der Thioimidsäureester sind in Tab. 8 aufgeführt.

Tab. 8. d-NMR-Messungen bei Thioimidsäureestern

Nr.	$\Delta\nu$ (Hz) (beobachtetes Signal)	$T_c$ (°C)	$\Delta G_c^\ddagger$ (kJ/mol) <sup>a)</sup>	Lösungsmittel
3	11 (SCH <sub>3</sub> )	+138.5	90.8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
	16.5 (CCH <sub>3</sub> )	+141.5	90.4	1,2-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
4	4.9 (NCH <sub>3</sub> )	+104	85.4	CHBr <sub>3</sub>
5	13.5 (SCH <sub>3</sub> )	+104.5	82.4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
	5.2 (NCH <sub>3</sub> )	+90	82.0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
7	10 (SCH <sub>3</sub> )	+127	88.7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
9	2.9 (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	+82.5	82.0	CHBr <sub>3</sub>
11	19 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	+53	69.9	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
12	11 (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	+100	82.0	1,2-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
	8 (SCH <sub>3</sub> )	+90	80.8	1,2-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
14	15.5 (SCH <sub>3</sub> )	-1.5	58.2	CDCl <sub>3</sub> + 30 Vol.-% C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
	10.5 (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	0	59.4	CDCl <sub>3</sub> + 30 Vol.-% C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
16	29.5 (CCH <sub>3</sub> )	+45	66.9	CDCl <sub>3</sub>
17	28 (CCH <sub>3</sub> )	+39	65.7	CDCl <sub>3</sub>
18	27 (CCH <sub>2</sub> )	+39	65.7	CD <sub>3</sub> OD
	5.5 (SCH <sub>3</sub> )	+18.5	65.3	CD <sub>3</sub> OD
24	31.5 (SCH <sub>3</sub> )	+12	59.4	CDCl <sub>3</sub>
	33 (SCH <sub>3</sub> )	+14	59.8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
	30 (SCH <sub>3</sub> )	+26	62.8	CD <sub>3</sub> OD
	32 (SCH <sub>3</sub> )	+12	59.4	CCl <sub>4</sub>
	39 (SCH <sub>3</sub> )	+14	59.4	1,2-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
	34.5 (SCH <sub>3</sub> )	+15	59.8	Pyridin
27	21.5 (SCH <sub>3</sub> )	+120	84.5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
	17 (NCH <sub>3</sub> )	+119	84.9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
	25 (SCH <sub>3</sub> )	+121	84.1	1,2-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
	18.5 (NCH <sub>3</sub> )	+118	84.5	1,2-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
28	32 (SCH <sub>2</sub> )	+118	82.9	1,2-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
	15.5 (NCH <sub>3</sub> )	+107.5	82.9	1,2-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
	26 (SCH <sub>2</sub> )	+113.5	82.4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
	15 (NCH <sub>3</sub> )	+107.5	82.9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>

<sup>61)</sup> H. S. Gutowsky und C. H. Holm, J. Chem. Phys. **25**, 1228 (1956).

<sup>62)</sup> D. Kost, E. H. Carlson und M. Raban, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1971**, 656.

<sup>63)</sup> H. Shanan-Atidi und K. H. Bar-Eli, J. Phys. Chem. **74**, 961 (1970).

Tab. 8 (Fortsetzung)

Nr.	$\Delta\nu$ (Hz) (beobachtetes Signal)	$T_c$ (°C)	$\Delta G_c^+$ (kJ/mol) <sup>a)</sup>	Lösungsmittel
29	18 (SCH <sub>3</sub> )	+105	81.6	CHBr <sub>3</sub>
	11 (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	+102.5	82.9	CHBr <sub>3</sub>
31	12 (SCH <sub>3</sub> )	+110	84.1	CHBr <sub>3</sub>
	18.5 (NCH <sub>3</sub> )	+114	83.7	CHBr <sub>3</sub>
32	17 (SCH <sub>3</sub> )	+105	81.6	CHBr <sub>3</sub>
33	17.5 (SCH <sub>3</sub> )	+96	79.5	CHBr <sub>3</sub>
36	23 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	+33	64.9	CDCl <sub>3</sub>
37	16 (SCH <sub>3</sub> )	+114	84.1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
	13.5 (NCH <sub>3</sub> )	+113	84.5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
38	30.5 (SCH <sub>3</sub> )	+10	59.4	CDCl <sub>3</sub>
39	31 (SCH <sub>3</sub> )	-6	55.7	CDCl <sub>3</sub>
	11 (CCH <sub>3</sub> )	-16	55.7	CDCl <sub>3</sub>
40	30.5 (SCH <sub>3</sub> )	-6	55.7	CDCl <sub>3</sub>
41	43.5 (SCH <sub>2</sub> )	-11.5	53.6	CDCl <sub>3</sub>
42	30.5 (SCH <sub>3</sub> )	-26	51.5	CDCl <sub>3</sub>
44	19.5 (NCH <sub>3</sub> )	+122	85.4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
45	21 (NCH <sub>3</sub> )	+122	84.9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
	17 (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	+119	84.9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
46	25 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	+130	86.2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
	33.5 (NCH <sub>3</sub> )	+135	86.2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
48	26 (CH <sub>3</sub> )	+8	59.0	CDCl <sub>3</sub>
	32 (SCH <sub>2</sub> )	+14	59.4	CDCl <sub>3</sub>
49	24 (CH <sub>3</sub> )	+8	59.4	CDCl <sub>3</sub>
50	32.5 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	+3.5	57.7	CDCl <sub>3</sub>
52	19 (CCH <sub>3</sub> )	+145	90.4	1,2-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
53	23.5 (CCH <sub>3</sub> )	+148	90.4	1,2-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
54	21.5 (CCH <sub>3</sub> )	+141	89.1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
	22 (CCH <sub>3</sub> )	+139.5	88.7	1,2-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
55	30 (CCH <sub>3</sub> )	+148	89.6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
56	17 (NCH <sub>3</sub> )	+118.5	84.9	1,2-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
	11 (NCH <sub>3</sub> )	+112	84.9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
57	21 (CCH <sub>3</sub> )	+127 <sup>b)</sup>	86.2	1,2-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
	21.5 (CCH <sub>3</sub> )	+132 <sup>b)</sup>	87.0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>

<sup>a)</sup> Fehler der freien Aktivierungsenthalpie bei der Koaleszenztemperatur  $G_c^+ = \pm 0.8$  kJ/mol.

<sup>b)</sup> Teilweise Zersetzung bei der Koaleszenztemperatur.

Die Barriere der *E/Z*-Isomerisierung erweist sich nach diesen d-NMR-Messungen als weitgehend unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel (z. B. Verbindung 24). Lediglich in Methanol ist bei dem Ester 24 eine deutliche Erhöhung des  $\Delta G_c^+$ -Wertes um ca. 2.9 kJ/mol zu beobachten, da dieses protische Lösungsmittel den Grundzustand durch Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert. Gleichfalls konnte keine Abhängigkeit der freien Aktivierungsenthalpie der Isomerisierung von der Konzentration festgestellt werden. Bei Konzentrationen von 0.25 bis 2 mol Substanz/Liter (Lösungsmittel Nitrobenzol) sowie ohne Lösungsmittel liegt der gemessene  $\Delta G_c^+$ -Wert des *N*-Methylthio-benzimid säure-methylesters (27) bei 84.4 ( $\pm 0.3$ ) kJ/mol. Auch der *para*-Substituent bei den Thioimidsäureestern 31 und 37 übt im Vergleich zu 27 keinen meßbaren Einfluß

auf die Höhe der Aktivierungsbarriere aus. Demgegenüber wird der Grundzustand der *E*-Form von **14** durch den *C*-Isopropylrest destabilisiert. Die gleiche Wirkung zeigen allgemein sterisch anspruchsvolle Substituenten  $R^3$  am Iminostickstoff. Erwartungsgemäß zeigen *N*-Phenylsubstituenten eine Erhöhung der Isomerisierungsgeschwindigkeit. Die Abnahme der  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte in der Reihe der *N*-Arylester **24**, **38**–**42** als Folge der Destabilisierung des Grundzustandes und einer Stabilisierung des linearen Übergangszustandes stellt ebenso wie die fehlende Lösungsmittelabhängigkeit einen Beweis für den Inversionsmechanismus<sup>64)</sup> bei der Isomerisierung der Thioimidsäureester dar<sup>65, 66)</sup>. In Übereinstimmung mit der oben getroffenen Konfigurationszuordnung nimmt der *E*-Anteil wegen sterischer Wechselwirkungen in dieser Konfiguration von 76% (**24**) auf 62% (**38**), 42% (**39**), 35% (**40**) und 22% (**42**) ab (Lösungsmittel  $CDCl_3$ ).

Daneben kann bei der Verbindung **42** noch ein weiterer Prozeß beobachtet werden, der der gehinderten Iminostickstoff-Arylrotation zuzuordnen ist<sup>67)</sup>. Infolge der Prochiralität der *ortho*-Isopropylgruppen treten in den NMR-Spektren dieser Verbindung bei Gerätetemperatur (+39°C) zwei Dubletts für die magnetisch nicht äquivalenten Methylgruppen auf, die beim Heizen zu einem Isopropyl dublett verschmelzen. Daraus errechnet sich eine *N*-Arylrotationsbarriere von 82.0 kJ/mol ( $\Delta\nu = 11$  Hz,  $T_c = +100^\circ C$ , Lösungsmittel 1,2-Dichlorbenzol).

Da beim Auflösen kristalliner Thioimidsäureester bei tiefen Temperaturen diejenige Konfiguration erhalten bleibt, die im Kristall vorliegt (Tab. 7), kann die kinetische Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung zur unabhängigen Ermittlung der  $\Delta G_T^\ddagger$ -Werte verwendet werden. Die kinetisch ermittelten Energieparameter stimmen in befriedigender Weise mit den dynamisch gewonnenen  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werten überein (Tab. 9). Rechnet man die (in anderen Lösungsmitteln) gemessenen Inversionsbarrieren auf die Temperaturen der kinetischen Messungen um ( $\Delta G_{T_1}^\ddagger = \Delta G_{T_2}^\ddagger + R \cdot T_2 - R \cdot T_1$ ), so zeigt sich, daß bei **28**, **32** und **33** die Aktivierungsentropie im Rahmen der Fehlergrenze Null oder schwach positiv ist, wie es für den Inversionsprozeß zu erwarten ist. Der Übergang von Chloroform als Lösungsmittel zu einem Gemisch mit Methanol bzw. zu reinem Methanol bewirkt bei **28** bzw. **55** eine Verlangsamung der Inversion, wie sie auch bei den dynamischen Messungen an dem *N*-Phenylthiobenzimid säure-methylester (**24**) gefunden wurde.

Die Isomerisierung des Thioacetimidsäureesters **57** zeigt dagegen eine eindeutige Abweichung von den dynamisch gewonnenen Aktivierungsbarrieren, die für eine stark negative Aktivierungsentropie ( $84 - 126 \text{ J} \cdot \text{Grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) spricht.

Da im Verlauf der Isomerisierung in perdeutertem Chloroform/Methanol zusätzliche Signale in den NMR-Spektren des Esters **57** auftreten und die relative Intensität der  $C-CH_3$ -Resonanzen nach einigen Stunden abnimmt, dürfte bei **57** nicht die reine, thermische, unkatalysierte Stickstoffinversion, sondern die Barriere der Imin-Enamin-Tautomerie gemessen worden sein, die auch die dynamischen Meßergebnisse – wie auch im Falle der tautomeriefähigen Ketimine<sup>68)</sup> und Hydrazone<sup>69)</sup> nachgewiesen

<sup>64)</sup> H. Kessler, Tetrahedron **30**, 1861 (1974).

<sup>65)</sup> W. Walter und C. O. Meese, Liebigs Ann. Chem. **753**, 169 (1971).

<sup>66)</sup> W. Walter und E. Schaumann, Chem. Ber. **104**, 4 (1971).

<sup>67)</sup> J. J. Bergmann und W. D. Chandler, Can. J. Chem. **50**, 353 (1972).

<sup>68)</sup> W. B. Jennings und D. R. Boyd, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 7187 (1972).

<sup>69)</sup> H. O. Kalinowski, H. Kessler, D. Leibfritz und A. Pfeffer, Chem. Ber. **106**, 1023 (1973).

Tab. 9. Kinetische Messungen der *E* → *Z*-Isomerisierung (28, 33, 55 und 57) sowie *Z* → *E*-Isomerisierung (32) bei Thioimidsäureestern

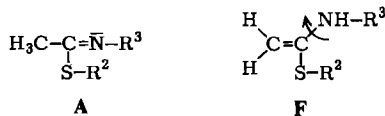
Nr.	Temperatur (°C)	Lösungsmittel	( <i>E</i> )-Gleichgewicht (%)	$k_{E \rightarrow Z}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{Z \rightarrow E}$ (s <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{T(E \rightarrow Z)}^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta G_{T(Z \rightarrow E)}^\ddagger$ (kJ/mol)
28	-2.5	CDCl <sub>3</sub>	56,6 <sup>b)</sup>	$2,62 \cdot 10^{-4}$	$3,42 \cdot 10^{-4}$	84,6	84,0
	+3	CDCl <sub>3</sub>	56,5 <sup>b)</sup>	$5,38 \cdot 10^{-4}$	$6,98 \cdot 10^{-4}$	84,7	84,1
	-2.5	CDCl <sub>3</sub> + 50 Vol-% CD <sub>3</sub> OD	28,7 <sup>b)</sup>	$1,52 \cdot 10^{-4}$	$6,12 \cdot 10^{-5}$	85,8	87,9
32	+8	CDCl <sub>3</sub> + 50 Vol-% CD <sub>3</sub> OD	28,7 <sup>b)</sup>	$7,75 \cdot 10^{-5}$	$3,13 \cdot 10^{-4}$	85,8	87,6
	+5	CDCl <sub>3</sub>	30,0 <sup>c)</sup>	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$5,51 \cdot 10^{-4}$	83,3	85,2
33	+5	CDCl <sub>3</sub>	28,8 <sup>c)</sup>	$2,31 \cdot 10^{-3}$	$9,35 \cdot 10^{-4}$	81,9	84,0
	-7	CDCl <sub>3</sub>	28,8 <sup>c)</sup>	$4,47 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$	81,9	83,9
55	+25	CD <sub>3</sub> OD	60,0 <sup>d)</sup>	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	92,9	92,3
57	-28.5	CDCl <sub>3</sub> + 50 Vol-% CD <sub>3</sub> OD	51,5 <sup>d)</sup>	$9,72 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-4}$	78,3	78,2
	-23	CDCl <sub>3</sub> + 50 Vol-% CD <sub>3</sub> OD	51,9 <sup>d)</sup>	$2,68 \cdot 10^{-4}$	$2,89 \cdot 10^{-4}$	77,9	77,8
	-11.5	CDCl <sub>3</sub> + 50 Vol-% CD <sub>3</sub> OD	51,4 <sup>d)</sup>	$6,68 \cdot 10^{-4}$	$7,06 \cdot 10^{-4}$	79,7	79,6
	-7.5	CDCl <sub>3</sub> + 50 Vol-% CD <sub>3</sub> OD	53,0 <sup>d)</sup>	$9,19 \cdot 10^{-4}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	80,2	80,0

a) Fehler ± 0,7 kJ/mol.

b) SCH<sub>2</sub>-Signale integriert.c) SCH<sub>3</sub>-Signale integriert.d) CCH<sub>3</sub>-Signale integriert.



wurde — verfälschen kann. Diese Tautomerie, die bei speziell substituierten Thioimid-säureestern beobachtet worden ist <sup>70)</sup>, bisher aber nicht bei den hier beschriebenen Estern A, läßt sich dadurch nachweisen, daß das stickstoffständige Wasserstoffatom der in nicht nachweisbarer Konzentration vorhandenen Enamin-Form F in geeigneten Lösungsmitteln gegen Deuterium ausgetauscht und so im Gleichgewicht mit A in die zur CN-Gruppe  $\alpha$ -ständige Methylgruppe inkorporiert werden kann.



Während das NMR-Spektrum des Esters **56** in Thiophenol als Lösungsmittel auch nach mehreren Tagen keine Veränderungen zeigt, tritt in  $[\text{D}_1]$ Thiophenol (Deuterierungsgrad ca. 80%) bei  $+37^\circ\text{C}$  ein H-D-Austausch in der  $\alpha$ -Methylgruppe mit einer Halbwertszeit von ca. 30 Minuten ein. Verfolgt man die Abnahme des C-CH<sub>3</sub>-Signals des Esters **56** in Deuteriomethanol (Abb. 4) bei  $+25^\circ\text{C}$ , so erhält man unter der Annahme einer Reaktion pseudo-erster Ordnung eine Geschwindigkeitskonstante für die Imin-Enamin-Tautomerie von  $1 \cdot 10^{-4}$  bis  $2 \cdot 10^{-4}$  ( $\text{s}^{-1}$ ). Mit etwa der gleichen Geschwindigkeit vollzieht sich auch die *E/Z*-Isomerisierung des *S-tert*-Butylesters **55** in Deuteriomethanol bei  $+25^\circ\text{C}$  (Tab. 9), obgleich dessen Halbwertszeit des H-D-Austausches bei  $+39^\circ\text{C}$  größer als eine Stunde ist. Daraus sowie aus dem deutlich niedrigeren (dynamisch ermittelten)  $\Delta G_c^\ddagger$ -Wert ist zu schließen, daß bei dem *S*-Phenylester **56** Imin-Enamin-

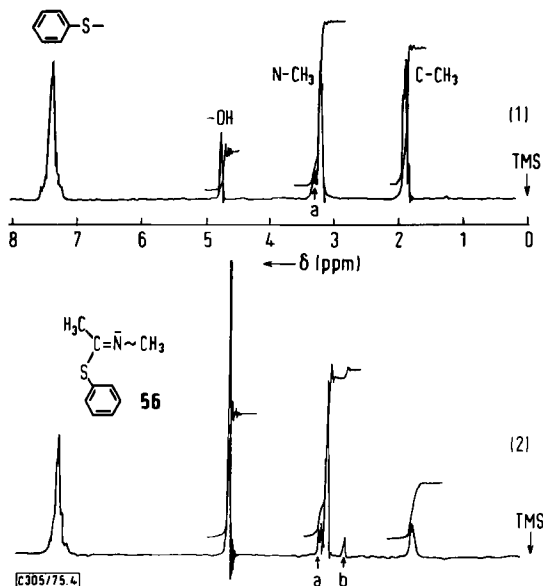


Abb. 4. NMR-Spektrum von *N*-Methylthioacetimidic-säure-phenylester (**56**) in Deuteriomethanol bei  $+37^\circ\text{C}$  (1) sofort nach dem Lösen und (2) nach 41 Minuten.

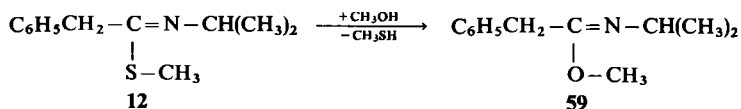
a) Methylresonanz von  $\text{CD}_3\text{OD}$ ; b) *N*-Methylsignal des Methanolysesproduktes *N*-Methylthioacetimidic-säure-methylester

<sup>70)</sup> W. Walter und H.-W. Meyer, Liebigs Ann. Chem. 1975, 19.

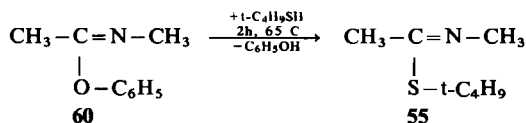
Tautomerie ( $A \rightleftharpoons F$ ) als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der *E/Z*-Isomerisierung zu berücksichtigen ist.

Auch bei den Estern **4**, **7**, **11** und **12** kann man durch H-D-Austausch Tautomerie nachweisen, doch ist bei diesen Verbindungen wegen der im Vergleich zu **56** längeren Halbwertszeiten ( $t_{1/2} > 1$  Stunde) anzunehmen, daß hier die dynamisch ermittelten Energiebarrieren auf der *E/Z*-Isomerisierung über Stickstoffinversion beruhen. Die *N*-Arylester **14** und **18** sowie die cyclische Verbindung **2** zeigen erwartungsgemäß<sup>70)</sup> auch nach mehreren Tagen keine mit Hilfe der Deuterierung nachweisbare Tautomerie.

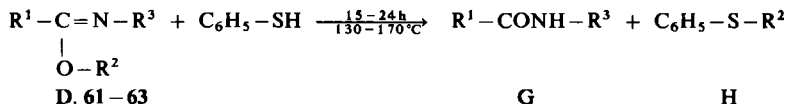
Die genauere Untersuchung der Tautomerieprozesse bei Thioimidsäureestern wird dadurch erschwert, daß in Methanol als Lösungsmittel langsamer  $R^2S$ -Austausch eintritt. Im Gegensatz zu den *N*-Arylthioimidsäureestern (**24** kann aus Methanol umkristallisiert werden) ist bei *N*-Alkylthioimidsäureestern eine Methanolyse unter Freisetzung von  $R^2SH$  zu beobachten.



Auf diese Weise liefert z. B. die Umsetzung des *N*-Isopropyl-2-phenylthioacetimid-säure-methylesters (**12**) mit Methanol den *N*-Isopropyl-2-phenylacetimid-säure-methylester (**59**) in 80% Ausbeute. Die umgekehrte Reaktion – der nucleophile Austausch von RO durch RS – läßt sich bei einigen Imidsäureestern ebenfalls verwirklichen<sup>52)</sup>. So entsteht der *N*-Methylthioacetimid-säure-*tert*-butylester (**55**) bei der Umsetzung des *N*-Methylacetimid-säure-phenylesters (**60**) mit überschüssigem 2-Methyl-2-propanthiol in 78% Ausbeute.



Bei dem Versuch des  $R^2O$ -Austausches bei arylsubstituierten *O*-Alkylimidsäureestern **D** mit Thiophenol reagieren diese Verbindungen ähnlich Trichloracetimid-säureestern<sup>71)</sup> und Isoharnstoffen<sup>72)</sup> wie aktivierte Ester als Alkylierungsmittel zu Amidem **G** und Thioäthern **H** (Tab. 10):



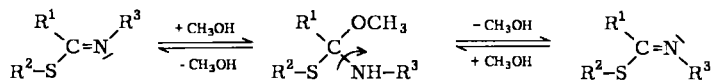
Tab. 10. Reaktion von arylsubstituierten *O*-Alkylimidsäureestern **D** mit Thiophenol

D, Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Amid <b>G</b> Ausb. (%)	Thioäther <b>H</b> Ausb. (%)
<b>61</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	90	75
<b>62</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	74	63
<b>63</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	83	77

<sup>71)</sup> F. Cramer und K. Pawelzik, *Angew. Chem.* **68**, 649 (1956).

<sup>72)</sup> E. Vowinkel, *Synthesis* **1974**, 430.

Bei den kinetischen Messungen der *E/Z*-Isomerisierung in Methanol als Lösungsmittel sollte als ein weiterer möglicher Mechanismus die Methanol-Anlagerung an die CN-Doppelbindung zur Diskussion gestellt werden:



Anders als die Imin-Enamin-Tautomerie, die durch induktiv elektronenabgebende Substituenten begünstigt wird, tritt die Methanol-Anlagerung bevorzugt bei einem durch elektronenziehende Reste substituierten Iminsystem ein<sup>69, 73</sup>). Da aber bei den d-NMR-Messungen bei den Thioestern **24** (Tab. 8) und **28** (Tab. 9) in Methanol gegenüber verschiedenen anderen Lösungsmitteln eine Erhöhung der Isomerisierungsbarriere beobachtet wird, dürfte der oben beschriebene Isomerisierungsmechanismus von geringerer Bedeutung sein.

Wir danken Herrn *M. Didschun* für präparative Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz-Heiztischmikroskop. — NMR-Spektren: Varian-Spektrometer T-60, A-60 und NV-14.  $\delta$ -Skala (ppm), TMS als innerer Standard. — IR-Spektren (als KBr-Preßlinge, Film oder in Lösung): Perkin-Elmer Spektrometer 421 und 257.

Die zur Darstellung der Thioimidsäureester **A** und deren Salze **B** benötigten Thioamide wurden durch Schwefelung der Amide in absol. Pyridin nach den bekannten Methoden<sup>74, 75</sup>) dargestellt. Die 2-Hydroxythiobenzamide wurden entsprechend der Vorschrift von *Wagner et al.*<sup>76</sup>) synthetisiert.

### Thioimidsäureester (A)

*Allgemeine Vorschrift:* Analog l. c.<sup>71</sup>) wird 1 Äquiv. Thioamid bei Raumtemp. in möglichst wenig absol. Aceton gelöst und mit 2,5 Äquiv. Alkylhalogenid versetzt. Es wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, wobei die Salze **B** zumeist kristallin ausfallen. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit wenig absol. Aceton, dann mit absol. Äther gewaschen und unter Feuchtigkeitsausschluß i. Vak. getrocknet. Aus der Mutterlauge kann durch Ätherzusatz weiteres Salz erhalten werden.

Zur Gewinnung der freien Thioimidsäureester aus den sekundären Salzen **B** werden diese bei 0°C mit Äther überschiedet und unter starkem Rühren mit einem Überschuß gesättigter  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt. Man rührt noch 5 min, trennt die äther. Phase ab, trocknet mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtriert und engt ein. Die kristallinen Verbindungen werden aus wenig absol. Petroläther (30–50°C) umkristallisiert, die flüssigen Thioimidsäureester entweder unter vermindertem Druck destilliert oder in absol. Petroläther (30–50°C) an basischem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-Stufe I) chromatographiert. Die Daten der so isolierten Thioimidsäureester (farblose bis hellgelbe Flüssigkeiten bzw. Kristalle) sind in Tab. 11 wiedergegeben.

<sup>73</sup>) *H. Iwamura, M. Tsuchimoto und S. Nishimura*, Bull. Chem. Soc. Japan **47**, 193 (1974).

<sup>74</sup>) *J. Voß und W. Walter*, Liebigs Ann. Chem. **716**, 209 (1968).

<sup>75</sup>) *V. Hahn, Z. Stojanac, O. Scedrov, N. Pravdic-Sladovic, S. Tomasic und D. Emer*, Croat. Chem. Acta **29**, 319 (1957).

<sup>76</sup>) *G. Wagner, D. Singer und W. Weuffen*, Pharmazie **21**, 161 (1966).

Tab. 11. Daten und Ausbeuten der durch Alkylierung sekundärer Thioamide gewonnenen Thioimidsäureester

Nr.	Name	Ausb. *) (%)	Schmp. (°C) bzw. $n_D$ (bei °C) Sdp. (°C)/Torr	$\nu_{C=N^b}$ ( $cm^{-1}$ )	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S	Analyse
3	N-Methylthioacetimid- säure-methylester	78	1.4965 (22) 38/22	1632	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> NS (103.2)	Ber. 46.56 Gef. 46.69	8.79 8.77	13.57 13.54	31.07 31.13	
4	N-Methylthiopropionimid- säure-methylester	56	1.4943 (21)	1630	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NS (117.2)	Ber. 51.23 Gef. 51.63	9.46 9.59	11.95 12.00	27.35 27.12	
5	N-Methylthioisobutyrimid- säure-methylester	88	1.4876 (22)	1630	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NS (131.2)	Ber. 54.91 Gef. 54.98	9.98 9.94	10.67 10.45	24.43 24.24	
6	N-Methylthiopivalimid- säure-methylester	65	1.4795 (21)	1630	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NS (145.2)	Ber. 57.88 Gef. 58.28	10.41 10.56	9.64 9.57	22.07 21.91	
8	N-Propylthioacetimid- säure-methylester	72	1.4822 (19)	1629	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NS (131.2)	Ber. 54.91 Gef. 55.52	9.98 10.01	10.67 10.54	24.43 24.01	
9	N-Isopropylthioacetimid- säure-methylester	77	1.4760 (19)	1624 1639	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NS (131.2)	Ber. 54.91 Gef. 54.27	9.98 9.97	10.67 11.17	24.43 24.04	
10	N-Butylthioacetimid- säure-methylester	76	1.4814 (18)	1632	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NS (145.2)	Ber. 57.88 Gef. 57.42	10.41 10.31	9.64 9.61	22.07 21.80	
11	N-tert-Butylthioacetimid- säure-methylester	96	1.4777 (18)	1645	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NS (145.2)	Ber. 57.88 Gef. 57.73	10.41 10.29	9.64 9.58	22.07 22.22	
12	N-Isopropyl-2-phenylthioacet- imidsäure-methylester	49	1.5453 (20)	1625 (1612)	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NS (207.3)	Ber. 69.51 Gef. 69.63	8.26 8.20	6.75 6.93	15.46 15.28	
14	N-Phenylthioisobutyrimid- säure-methylester	76	1.5632 (23)	1615	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NS (193.3)	Ber. 68.34 Gef. 67.98	7.82 7.71	7.24 7.36	16.58 16.84	
15	N-Phenylthiopivalimid- säure-methylester	51	1.5528 (20)	1629	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NS (207.3)	Ber. 69.51 Gef. 69.41	8.26 8.44	6.75 6.94	15.46 15.36	
17	N-Phenylthioacetimid- säure-benzylester	43	1.6194 (20)	1628	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NS (241.3)	Ber. 74.64 Gef. 74.34	6.26 6.38	5.80 5.99	13.28 13.41	
18	N,2-Diphenylthioacetimid- säure-methylester	46	58 — 59	1610	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> NS (241.3)	Ber. 74.64 Gef. 74.56	6.26 6.35	5.80 5.83	13.28 13.18	
19	2-Hydroxy-N-phenylthiobenz- imidsäure-methylester	83	106	1614 1580 ( $\nu_{max}$ ) <sup>e)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NOS (243.3)	Ber. 68.84 Gef. 69.11	5.45 5.39	5.98 5.76	13.04 13.18	
20	2-Hydroxy-N-(1-naphthyl)thio- benzimid Säure-methylester	75	82 — 84	1580 ( $\nu_{max}$ ) <sup>e)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> NOS (293.4)	Ber. 73.69 Gef. 73.30	5.15 5.26	4.77 4.74	10.93 10.76	

Tab. 11 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Ausb. a) (%)	Schmp. (°C) bzw. $t_b$ (bei °C) Sdp. (°C)/Torr	$\nu_{C=N}^{b)}$ ( $cm^{-1}$ )	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S
21	2-Hydroxy-N-methylthiobenzimid-säure-methylester	43	80–82	1610 1590 <sup>a)</sup>	$C_8H_{11}NOS$ (181.2)	Ber. 59.64 Gef. 59.94	6.12 7.93	7.72 6.27	17.69 16.47
22	N-Benzyl-2-hydroxythiobenzimid-säure-methylester	86	1.6330 (20)	1610 1590 <sup>a)</sup>	$C_{15}H_{15}NOS$ (257.3)	Ber. 70.02 Gef. 70.11	5.87 6.17	5.44 5.68	12.46 12.15
23	4-Hydroxy-N-phenylthiobenzimid-säure-methylester	71	169–173	e)	$C_{14}H_{13}NOS$ (243.3)	Ber. 69.10 Gef. 68.78	5.38 5.25	5.75 5.63	13.18 13.21
25	2-Methyl-N-phenylthiobenzimid-säure-methylester	73	73–74	1614	$C_{15}H_{15}NS$ (241.3)	Ber. 74.65 Gef. 74.80	6.26 6.31	5.80 5.89	13.28 13.36
26	N-Benzyl-2-methylthiobenzimid-säure-methylester	69	1.5932 (20)	1624	$C_{16}H_{17}NS$ (255.3)	Ber. 75.26 Gef. 74.71	6.71 6.49	5.48 5.78	12.55 12.28
28	N-Methylthiobenzimid-säure-4-nitrobenzylester	68	61–63	1629	$C_{15}H_{14}N_2O_2S$ (286.3)	Ber. 62.91 Gef. 62.87	4.93 4.94	9.78 9.52	11.19 11.25
29	N-Isopropylthiobenzimid-säure-methylester	89	1.5524 (18) 28–30	1617	$C_{11}H_{15}NS$ (193.3)	Ber. 68.34 Gef. 68.17	7.82 7.74	7.24 7.32	16.58 16.59
30	N-tert-Butylthiobenzimid-säure-methylester	88	1.5516 (20) 11	1635	$C_{12}H_{17}NS$ (207.3)	Ber. 69.51 Gef. 69.61	8.26 8.73	6.75 7.34	15.46 15.28
31	N-Methyl-4-nitrothiobenzimid-säure-methylester	37	60.5–62	1625	$C_9H_{10}N_2O_2S$ (210.2)	Ber. 51.42 Gef. 51.59	4.79 5.00	13.32 13.17	15.25 15.12
32	N-Äthyl-4-nitrothiobenzimid-säure-methylester	56	44–45.5	1595	$C_{10}H_{12}N_2O_2S$ (224.3)	Ber. 53.55 Gef. 53.53	5.29 5.39	12.49 12.43	14.30 14.19
33	N-Isopropyl-4-nitrothiobenzimid-säure-methylester	85	57.5–59	1617	$C_{11}H_{14}N_2O_2S$ (238.3)	Ber. 55.44 Gef. 55.65	5.92 5.99	11.75 11.23	13.45 13.43
34	N-Isopropyl-4-nitrothiobenzimid-säure-äthylester	13	75–76	1595	$C_{12}H_{15}N_2O_2S$ (252.2)	Ber. 57.12 Gef. 56.89	6.39 6.47	11.10 11.31	12.71 12.64
35	N-Isopropyl-4-nitrothiobenzimid-säure-4-nitrobenzylester	12	101–102	1625	$C_{17}H_{17}N_3O_4S$ (359.4)	Ber. 56.81 Gef. 56.81	4.76 4.76	11.69 11.63	8.92 8.94
36	N-tert-Butyl-4-nitrothiobenzimid-säure-methylester	66	53	1600	$C_{12}H_{16}N_2O_2S$ (252.3)	Ber. 57.12 Gef. 57.26	6.39 6.40	11.10 11.13	12.70 12.88
38	N-(o-Tolyl)thiobenzimid-säure-methylester	62	1.6248 (20)	1616	$C_{15}H_{15}NS$ (241.3)	Ber. 74.64 Gef. 74.75	6.26 6.33	5.80 5.56	13.28 13.21

Tab. 11 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Ausb. <sup>a)</sup> (%)	Schmp. (°C) bzw. $n_D^{20}$ (bei °C) Sdp. (°C)/Torr	$\nu_{C=N}$ <sup>b)</sup> ( $cm^{-1}$ )	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S
39	N-(2,6-Xylyl)thiobenzimidäure- methylester	66	59—61	1621	$C_{16}H_{17}NS$ (255.4)	Ber. 75.25 Gef. 75.33	6.71 6.93	5.48 5.27	12.55 12.46
40	N-(2,6-Diäthylphenyl)thiobenz- imidäure-methylester	82	1.6001 (21)	1617	$C_{18}H_{21}NS$ (283.4)	Ber. 76.28 Gef. 75.93	7.47 7.47	4.94 4.82	11.31 11.21
41	N-(2,6-Diäthylphenyl)thiobenz- imidäure-benzylester	69	41	1616	$C_{24}H_{23}NS$ (359.5)	Ber. 80.17 Gef. 79.34	7.01 6.95	3.89 3.80	8.92 9.25
42	N-(2,6-Diisopropylphenyl)thio- benzimidäure-methylester	79	24—26	1612	$C_{20}H_{23}NS$ (311.5)	Ber. 77.12 Gef. 76.93	8.09 8.17	4.49 4.35	10.29 10.39
43	N-(2,6-Diisopropylphenyl)thio- benzimidäure-benzylester	70	1.6025 (21)	1615	$C_{26}H_{29}NS$ (387.6)	Ber. 80.57 Gef. 80.65	7.54 7.60	3.61 3.59	8.27 8.42
44	N-Methylthiobenzimidäure- äthylester	46	1.5663 (19)	1626	$C_{10}H_{13}NS$ (179.2)	Ber. 66.99 Gef. 66.65	7.31 7.28	7.81 7.98	17.88 17.48
51	N- <i>tert</i> -Butylthiobenzimidäure- äthylester	44	1.5382 (20)	1638	$C_{13}H_{19}NS$ (221.3)	Ber. 70.53 Gef. 70.61	8.65 8.73	6.32 6.32	14.48 14.41
52	N-Methylthioacetimidäure- äthylester	68	1.4882 (19)	1633	$C_5H_{11}NS$ (117.2)	Ber. 51.23 Gef. 51.95	9.45 9.58	11.95 12.22	27.32 26.74
53	N-Methylthioacetimidäure- isopropylester	28	1.4794 (19) 77/50	1641	$C_6H_{13}NS$ (131.2)	Ber. 54.91 Gef. 55.08	9.98 10.08	10.67 10.88	24.43 24.66
54	N-Methylthioacetimidäure- benzylester	66	1.5718 (20)	1633	$C_{10}H_{13}NS$ (179.3)	Ber. 66.99 Gef. 66.71	7.31 7.32	7.81 7.94	17.88 17.75
57	N-Methylthioacetimidäure- 4-nitrobenzylester	84	72—73	1648	$C_{10}H_{12}N_2O_2S$ (224.3)	Ber. 53.55 Gef. 53.78	5.39 5.44	12.49 12.30	14.29 14.12

<sup>a)</sup> Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Thioamid.

<sup>b)</sup> Bei Substanzen mit einem Schmp. unterhalb 30°C erfolgte die Aufnahme der IR-Spektren als Film, sonst als KBr-Preßling.

<sup>c)</sup> Die C = N-Valenzschwingung ist nicht eindeutig zuzuordnen.

Tab. 12. Daten und Ausbeuten der aus Imidsäurechloriden erhaltenen Thioimidsäureester

Nr.	Name	Ausb. (%)	Schmp. (°C) $\eta_D$ (bei °C)	$\nu_{C=N^a)}$ ( $cm^{-1}$ )	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S
45	<i>N</i> -Methylthiobenzimidisäure- isopropylester	48	1.5554 (23)	1618	$C_{11}H_{15}NS$ (193.3)	Ber. 68.35 Gef. 68.26	7.82 8.00	7.24 7.11	16.59 16.32
46	<i>N</i> -Methylthiobenzimidisäure- <i>tert</i> -butylester	34	1.5477 (23)	1625	$C_{12}H_{17}NS$ (207.3)	Ber. 69.51 Gef. 69.82	8.26 8.35	6.75 6.58	15.46 15.10
47	<i>N</i> -Methylthiobenzimidisäure- phenylester	48	1.6297 (16) 2-4	1611	$C_{14}H_{13}NS$ (227.3)	Ber. 73.97 Gef. 73.60	5.76 5.75	6.16 6.00	14.10 14.02
49	<i>N</i> -Phenylthiobenzimidisäure- isopropylester	25	1.6121 (20) 17-19	1610	$C_{16}H_{17}NS$ (255.4)	Ber. 75.25 Gef. 75.18	6.71 6.78	5.48 5.78	12.55 12.65
50	<i>N</i> -Phenylthiobenzimidisäure- <i>tert</i> -butylester	33	63	1606	$C_{17}H_{19}NS$ (269.4)	Ber. 75.79 Gef. 75.63	7.11 7.07	5.20 5.44	11.90 11.96

a) Das IR-Spektrum von **50** wurde in KBr aufgenommen, sonst als Film.

Eine Reihe von *Thioimidsäureestern* läßt sich auch in Anlehnung an die Vorschrift von *Chapman*<sup>4)</sup> darstellen:

*Allgemeine Vorschrift:* Zu einem Äquivalent *N*-Methyl- bzw. *N*-Phenylbenzimid Säurechlorid in absol. Äther werden 1,2 Äquivv. Alkanthiol bzw. Thiophenol bei Raumtemp. gefügt. Man läßt 2 d bei Raumtemp. stehen, filtriert, wäscht mit absol. Äther und arbeitet die so erhaltenen Thioimidsäureester-Salze wie oben beschrieben auf. Die Daten (die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Imidsäurechlorid) sind in Tab. 12 aufgeführt.

*N-Methylthioacetimidsäure-tert-butylester (55):* 15 g (0.1 mol) *N*-Methylacetimidsäure-phenylester (**60**)<sup>77)</sup> und der dreifache Überschuß 2-Methyl-2-propanthiol werden 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit 200 ml Äther verdünnt und mehrfach mit kalter NaOH-Lösung gewaschen. Die äther. Phase wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und nach dem Einengen i. Vak. fraktioniert. Farblose Flüssigkeit, Ausb. 78 %, Sdp. 16.5°C/0.8 Torr,  $n_D^{20} = 1.4779$ , Schmp. 10–11°C,  $\nu_{C=N} = 1632 \text{ cm}^{-1}$  (Film).

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NS (145.2) Ber. C 57.88 H 10.41 N 9.64 S 22.07  
Gef. C 58.16 H 10.30 N 9.80 S 22.35

*N-Methylthioacetimidsäure-phenylester (56):* 25.6 g (0.12 mol) *O*-(Benzolsulfonyl)acetoxim<sup>77)</sup> werden in 100 ml absol. Toluol mit 22 g (0.2 mol) Thiophenol 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen und Dekantieren des überstehenden Toluols wird das ausgefallene Öl mehrfach mit absol. Äther gewaschen und, wie bei der Darstellung der Thioimidsäureester oben beschrieben, weiter umgesetzt. Nach der Vakuumdestillation erhält man 11.1 g (56 %) blaßgelbes Öl, Sdp. 65.5°C/0.1 Torr,  $n_D^{15} = 1.5809$ , Schmp. 5–8°C,  $\nu_{C=N} = 1637 \text{ cm}^{-1}$  (Film).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NS (165.2) Ber. C 65.41 H 6.71 N 8.47 S 19.40  
Gef. C 65.05 H 6.69 N 8.35 S 19.42

Analog **55** führt auch die exotherme Reaktion von **60** mit Thiophenol zu **56** (91 %).

*N-Isopropyl-2-phenylacetimidsäure-methylester (59):* 3 g (14.5 mmol) **12** werden in 50 ml absol. Methanol 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen wird erneut mit absol. Methanol aufgenommen und die Prozedur noch dreimal wiederholt. Die Chromatographie an basischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liefert 2.2 g (80 %) farbloses Öl,  $n_D^{20} = 1.4990$ ,  $\nu_{C=N} = 1680 \text{ cm}^{-1}$  (Film), NMR (CDCl<sub>3</sub>, +37°C): (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH  $\delta = 1.02$  ppm (d 6.5 Hz); (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH 3.62 (sp 6.5 Hz); OCH<sub>3</sub> 3.55 s; CH<sub>2</sub> 3.52 s; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7.12 s.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO (191.3) Ber. C 75.35 H 8.96 N 7.32 Gef. C 75.29 H 9.09 N 7.38

*Umsetzung von Imidsäureestern mit Thiophenol:* 1 Äquiv. Imidsäureester **61**<sup>78)</sup>, **62**<sup>79)</sup> oder **63**<sup>80)</sup> wird mit der erforderlichen Menge Thiophenol 15 bis 24 h auf 130 bis 170°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die auskristallisierte Masse mit Petroläther gewaschen und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Die Petrolätherlösung wird eingeengt und fraktioniert. Die so erhaltenen Amide und Thioäther (s. Tab. 10) wurden spektroskopisch und anhand der physikalischen Daten charakterisiert.

<sup>77)</sup> P. Oxley und W. F. Short, J. Chem. Soc. 1948, 1514.

<sup>78)</sup> G. D. Lander, J. Chem. Soc. 83, 320 (1903).

<sup>79)</sup> A. E. Arbuzov und V. E. Shishkin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 141, 349 (1961) [C. A. 56, 1149 h (1962)].

<sup>80)</sup> R. H. DeWolfe, J. Org. Chem. 27, 490 (1962).



Die folgenden Thioimidsäureester sind bereits an anderer Stelle beschrieben worden:

*N*-Äthylthioacetimidsäure-methylester (**7**)<sup>81</sup>); *N*-Phenylthioacetimidsäure-methylester (**13**)<sup>82,83</sup>) ( $n_D^{26} = 1.5854$ ,  $\nu_{C=N} = 1629 \text{ cm}^{-1}$ , Film); *N*-Phenylthioacetimidsäure-äthylester (**16**)<sup>82,83,84</sup>); *N*-Phenylthiobenzimidsäure-methylester (**24**)<sup>85,86</sup>); *N*-Methylthiobenzimidsäure-methylester (**27**)<sup>7</sup>) [Schmp.  $+17^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{28} = 1.5793$ ,  $\nu_{C=N} = 1626 \text{ cm}^{-1}$  (Film) bzw.  $1622 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CHCl}_3$ )<sup>87</sup>)]; 4-Methoxy-*N*-methylthiobenzimidsäure-methylester (**37**)<sup>7</sup>) [ $\nu_{C=N} = 1625 \text{ cm}^{-1}$  (KBr)]; *N*-Phenylthiobenzimidsäure-äthylester (**48**)<sup>88,89</sup>) [ $\nu_{C=N} = 1613 \text{ cm}^{-1}$  (Film)].

2-Methyl- $\Delta^2$ -thiazolin (**1**)<sup>90,91</sup>); 2-Methyl-5,6-dihydro-4*H*-1,3-thiazin (**2**)<sup>90,91</sup>); 2-Phenyl-5,6-dihydro-4*H*-1,3-thiazin (**58**)<sup>90,91</sup>).

<sup>81</sup>) C. G. Moore und R. W. Saville, J. Chem. Soc. **1954**, 2082.

<sup>82</sup>) O. Wallach, Ber. Deut. Chem. Ges. **11**, 1590 (1878).

<sup>83</sup>) O. Wallach und H. Bleibtreu, Ber. Deut. Chem. Ges. **12**, 1061 (1879).

<sup>84</sup>) R. K. Chaturvedi, A. E. MacMahon und G. L. Schmir, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6984 (1967).

<sup>85</sup>) P. May, J. Chem. Soc. **103**, 2272 (1913).

<sup>86</sup>) N. Stojanac und N. Trinajstic, Monatsh. Chem. **98**, 2263 (1967).

<sup>87</sup>) J. D. S. Goulden, J. Chem. Soc. **1953**, 997.

<sup>88</sup>) H. Gilman und C. R. Kinney, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 493 (1924).

<sup>89</sup>) I. A. Ivanova, B. P. Fedorov und F. M. Stoyanovich, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **3**, 576 (1968) [C. A. **69**, 96579u (1968)].

<sup>90</sup>) G. Pinkus, Ber. Deut. Chem. Ges. **26**, 1077 (1893).

<sup>91</sup>) S. Gabriel und C. v. Hirsch, Ber. Deut. Chem. Ges. **29**, 2609 (1896).