

Alkylierungsreaktionen an Thioamiden, III¹⁾**Untersuchungen zur Rotation um die Imidium-Doppelbindung bei Thioimidiumsäureester-Salzen**

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

Die Barrieren der Rotation um die CN-Doppelbindung bei Thioimidiumsäureester-Salzen **1–15** wurden mit Hilfe kinetischer und dynamischer NMR-Messungen ermittelt. In Abhängigkeit von sterischen und elektronischen Effekten wurden ΔG^\ddagger -Werte von 89.9 bis 117.6 kJ/mol erhalten. Der Rotationsmechanismus gilt bei sekundären Salzen nur bei Verwendung stark saurer Lösungsmittel ($pK_a \leq 1.4$). In anderen Lösungsmitteln tritt über einen Deprotonierungs-Protonierungsmechanismus eine katalytische Beschleunigung der Isomerisierung durch planare Stickstoffinversion auf.

Alkylation Reactions of Thioamides, III¹⁾**Investigations of the Rotation about the Imidium Double Bond in Thioimidium Ester Salts**

The barriers to rotation about the CN double bond in thioimidium ester salts **1–15** were determined by means of kinetic and dynamic n. m. r. measurements. Depending on steric and electronic effects ΔG^\ddagger values of 89.9 to 117.6 kJ/mol were found. For secondary salts the rotation mechanism is only operative in strongly acid solvents ($pK_a \leq 1.4$). Other solvents show catalytic acceleration of the isomerization due to planar inversion on nitrogen (*via* a deprotonation-protonation mechanism).

Verbindungen mit einer Iminium-Doppelbindung (Azaäthylene) weisen eine hohe konfigurative Stabilität auf, die durch sterische und/oder elektronische Effekte drastisch erniedrigt werden kann^{2,3)}. Eine in solcher Weise aktivierte CN-Doppelbindung wird auch durch *O*-Alkylierung von Amiden erhalten⁴⁾. Analog führen die *S*-Alkylierung oder *S*-Protonierung von Thioamiden **A** und die *N*-Alkylierung und *N*-Protonierung von Thioimidsäureestern **C**^{1,5)} zu den Salzen der Thioimidiumsäureester **B**.

Um zu prüfen, wie weit der π -Bindungsanteil durch die Salzbildung bei den Thioamiden und Thioimidsäureestern verändert wird, wurden die Verbindungen **1–7** sowie **8, 14** und

¹⁾ II. Mittel.: W. Walter und C. O. Meese, Chem. Ber. 109, 922 (1976), vorstehend.

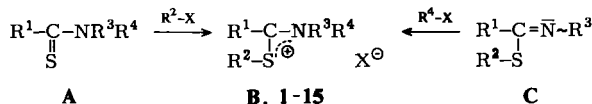
²⁾ H. O. Kalinowsky und H. Kessler, Top. Stereochem. 7, 295 (1972); N. L. Allinger und E. L. Eliel (Hrsg.), John Wiley u. Sons, Inc., New York 1973.

³⁾ H. Kessler, Tetrahedron 30, 1861 (1974).

⁴⁾ C. O. Meese, Dissertation in Vorbereitung.

⁵⁾ Weitere Literatur s. I. c.¹⁾

15 synthetisiert oder durch Protonierung der Basen C in Lösung dargestellt (8–13) und mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie untersucht (Tab. 1–3).



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
2	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	H
3	CH ₃	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	H
4	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H
5	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	H
6	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
7	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	2,6-(C ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₃	H
8	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	H
9	C ₆ H ₅	CH ₃	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	H
10	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	C ₆ H ₅	H
11	C ₆ H ₅	CH ₃	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	H
12	C ₆ H ₅	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H
13	C ₆ H ₅	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H
14	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃
15	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃

X: s. Tab. 1, 2 und 3

Wegen der CN-Doppelbindung können die Salze B in Form der geometrischen Isomeren auftreten. Die Zuordnung der Signale in den NMR-Spektren zu den E/Z-Isomeren läßt sich bei 1–3 leicht anhand der unterschiedlichen Homoallylkopplungskonstanten treffen. In der Z-Form findet man unabhängig vom Lösungsmittel $^5J_{trans} = 1.2$ Hz; die cis-Kopplung der E-Form liegt mit ≤ 0.3 Hz im Bereich des Auflösungsvermögens des verwendeten Kernresonanzspektrometers. Die Beträge der trans-Fernkopplungskonstanten sind damit größer als bei dem zugrundeliegenden Thioamid (N-Methylthioacetamid: $^5J_{trans} = 0.55$ Hz^{6a)}, 0.6 Hz^{6b)} und $^5J_{cis} \leq 0.3$ Hz^{6b)}), dessen S-Protonierungsprodukt (N-Methylthioacetimidiumsäure-Salz: $^5J_{trans} \approx 1$ Hz, $^5J_{cis} \approx 0.6$ Hz)^{6b)} sowie dessen Anion (Kaliumsalz des N-Methylthioacetamids: $^5J_{trans} = 1.1$ Hz, 100% Z in [D₆]DMSO)⁷⁾. Dagegen ist bei den Basen C die Homoallylkopplungskonstante größer als bei den Salzen B. Dies spricht ebenso wie die Erniedrigung der C=N-Valenzschwingungsbande in den IR-Spektren um $15-30$ cm⁻¹^{8, 9)} (s. Experimenteller Teil) für eine Verringerung des CN-Doppelbindungsanteils in den Salzen B gegenüber den Basen C. Bei den Thiobenzimidiumsäureester-Salzen 6–15 gelingt die Signalzuordnung durch die Tieftemperaturprotonierung der in ihrer Konfiguration im kristallinen Zustand gesicherten Thiobenzimidiumsäureester¹⁾.

^{6a)} J. Sandström und B. Uppström, Acta Chem. Scand. **21**, 2254 (1967). – ^{6b)} M. Franzen Sieveking, Dissertation Hamburg 1975.

⁷⁾ W. Walter, H. W. Lüke und J. Voß, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 1808.

⁸⁾ J. D. S. Goulden, J. Chem. Soc. **1953**, 997.

⁹⁾ J. Fabian, M. Legrand und P. Poirier, Bull. Soc. Chim. France **23** (5), 1499 (1956).

Tab. 1. Chemische Verschiebungen (δ -Werte [ppm]) und *E/Z*-Verhältnisse der Thioimidiumsäureester-Salze 1–7

Nr.	X ^e	Lösungs- mittel	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	E : Z ^{a, b)}	E : Z Gleichgewicht
1	J ^e	CD ₃ CN	2,82 (Z), ⁵ J _{trans} = 1,2 Hz 2,53 (E), ⁵ J _{cis} ≤ 0,3 Hz	2,75 (Z) 2,85 (E)	3,11 (Z), ⁵ J _{trans} = 1,2 Hz 3,35 (E), ⁵ J _{cis} ≤ 0,3 Hz	H 8,25 (E,Z)	0 : 100 ^{a)}	25 : 75
2	Br ^e	CD ₃ NO ₂	2,92 (Z), ⁵ J _{trans} = 1,2 Hz 2,53 (E), ⁵ J _{cis} ≤ 0,3 Hz	SCH ₂ 4,60 (Z) 4,78 (E)	3,00 (Z), ⁵ J _{trans} = 1,2 Hz 3,37 (E), ⁵ J _{cis} ≤ 0,3 Hz	H — ^{e)}	0 : 100 ^{a)}	17 : 83
3	Br ^{e, d)}	CF ₃ CO ₂ H	2,93 (Z), ⁵ J _{trans} = 1,2 Hz 2,70 (E), ⁵ J _{cis} < 0,3 Hz	SCH ₂ 4,82 (E,Z)	3,42 (Z), ⁵ J _{trans} = 1,2 Hz 3,58 (E), ⁵ J _{cis} < 0,3 Hz J _{NH/CH₃} = 5 Hz	H 9,83 (E,Z)	0 : 100 ^{a)} 100 : 0 ^{b)}	24 : 76
4	J ^e	CD ₃ CN	1,47 (Z,E)	2,80 (Z) 2,90 (E)	3,47 (Z) 3,57 (E)	H 10,33 (E,Z)	0 : 100 ^{a)}	31 : 69
5	Br ^{e, d)}	CF ₃ CO ₂ H	1,52 (Z) 1,58 (E)	SCH ₂ 4,76 (Z) 4,50 (E)	3,65 (Z,E) J _{NH/CH₃} = 5 Hz	H — ^{e)}	0 : 100 ^{a)}	29 : 71
6	J ^e	CDCl ₃	C ₆ H ₅ ≈ 7,57 m	2,50 (Z) 3,18 (E)	3,48 (Z) 3,38 (E)	H ≈ 10,0 (Z,E)	0 : 100 ^{a)}	50 : 50
7	Br ^{e, d)}	CF ₃ CO ₂ H	C ₆ H ₅ ≈ 7,61 m	2,50 (Z) 2,82 (E)	3,53 (Z), J _{NH/CH₃} = 5 Hz 3,40 (E), J _{NH/CH₃} = 5 Hz	H 10,66 (Z) 9,92 (E)	—	28 : 72 ^{e)}
			—	SCH ₂ 4,25 (Z) 4,80 (E)	CH ₂ 2,70 (Z), 2,28 (E) CH ₃ 1,30 (Z), 1,07 (E) J = 7,5 Hz	— ^{e)}	0 : 100 ^{a)} 100 : 0 ^{b)}	— ^{f)}

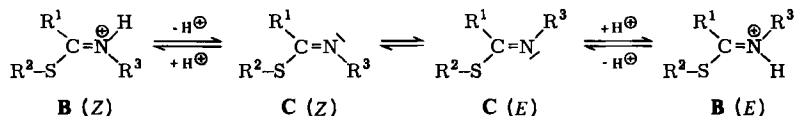
a) *E/Z*-Verhältnis im kristallinen Salz **B**.b) *E/Z*-Verhältnis der bei tiefer Temperatur protonierten kristallinen Base **C**.

c) Infolge starker Verbreiterung nicht auffindbare Resonanz.

d) Hydrobromid unter HBr-Entwicklung in CF₃CO₂H gelöst.e) Flüssige Base mit CF₃CO₂H protoniert.

f) Gleichgewicht nach 7 Tagen bei +68°C noch nicht erreicht.

Die Alkylierung von *N*-Methylthioacetamid bei -20°C mit Methyljodid in Aceton führt nach 24 Stunden zu dem farblosen, kristallinen Thioimidiumsäureester-Salz **1**. Wird diese Verbindung bei 0°C in CD_3CN gelöst und bei dieser Temperatur im NMR-Spektrometer vermessen, so zeigt sich, daß sie zu 100% in der *Z*-Konfiguration vorliegt. Bei Raumtemperatur ist das gelöste Salz **1** nach einigen Stunden vollständig isomerisiert. Durch Zusatz von absol. Äther kann aus dieser Lösung **1** wieder ausgefällt werden, wobei das *E/Z*-Verhältnis 25 : 75 beträgt. Die rasche Gleichgewichtseinstellung, die auch bei den anderen gelösten Salzen **2**, **4** und **6** in CD_3CN , CD_3NO_2 oder CDCl_3 zu beobachten ist, läßt sich durch Zusatz einer Spur Pyridin oder DMSO sehr stark beschleunigen. Aus dem Fehlen einer NH-CH_3 -Kopplung bei den *N*-Methylderivaten in diesen Lösungsmitteln ist zu ersehen, daß das Imidiumproton schnell ausgetauscht wird. Dagegen ist in Trifluoressigsäure als Lösungsmittel bei allen untersuchten *N*-Methylestern **B** die NH-CH_3 -Kopplung von 5 Hz zu beobachten. Verfolgt man die *Z* \rightarrow *E*-Isomerisierung des Jodids **6** in CDCl_3 NMR-spektroskopisch, so gehorcht diese nicht dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. In diesem Lösungsmittel tritt unter langsamer Braunfärbung eine spurenweise Zersetzung des Salzes bzw. der Jodwasserstoffsäure ein, wodurch unter Katalyse der freiwerdenden Base **C** die Isomerisierung mit der Zeit zunehmend beschleunigt wird. Die NMR-spektroskopisch beobachtbare *E/Z*-Isomerisierung der sekundären Salze **B** kann danach in nicht-sauren Lösungsmitteln nach einem Deprotonierungs-Protonierungsmechanismus über rasche Inversion am Iminostickstoffatom¹⁾ erfolgen:



In Übereinstimmung mit diesem Isomerisierungsmechanismus, der auch bei der Isomerisierung von Guanidinium-Salzen¹⁰⁾ eine Rolle spielen kann, bei Isothiuronium-Salzen offenbar aber nicht¹¹⁾, erhält man bei dem Versuch, die Barriere der CN-Rotation durch d-NMR-Messungen (die Methode ist in l. c.¹⁾ beschrieben) zu ermitteln, nur bei der Verwendung von Säuren als Lösungsmittel ($\text{p}K_a \leq 1.4$) reproduzierbare Ergebnisse (Tab. 2).

Tab. 2. d-NMR-Messungen bei den Thiobenzimidiumester-Salzen **8** und **9**

Nr.	X [⊖]	Lösungsmittel	$\Delta\nu$ (Hz) SCH ₃	T _c (°C)	ΔG_c^\ddagger (kJ/mol)
8	J [⊖]	CD ₃ NO ₂	39	+40	65.3
		CHBr ₃	41.5	+105	79.1 ^{a)}
	HCO ₄ [⊖]	H ₂ SO ₄	32	+118	82.0 ^{b)}
	CHCl ₂ CO ₂ [⊖]	CHCl ₂ CO ₂ H	34.5	+153	90.4
9	CHCl ₂ CO ₂ [⊖]	CHCl ₂ CO ₂ H	37	+147	88.7
		(CCH ₃ 11		+130	89.1)

a) Erste Messung.

b) Nach dem Heizversuch erneut gemessen, Braunfärbung.

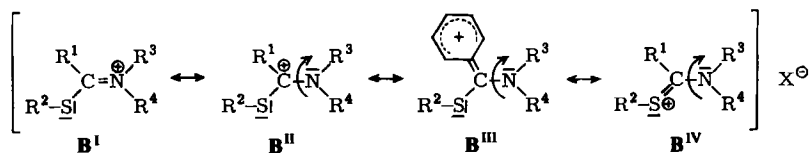
c) Bei höherer Temperatur Zersetzung.

¹⁰⁾ H. Kessler und D. Leibfritz, *Tetrahedron* **25**, 5127 (1969).

¹¹⁾ G. Toth, L. Toldy, I. Toth und B. Rezessy, *Tetrahedron* **30**, 1219 (1974).

Erst bei Verwendung von Säuren als Lösungsmittel werden reversible, konstante Koaleszenzerscheinungen registriert, aus denen entweder direkt die freien Aktivierungsenthalpien der CN-Rotation bei **8** und **9** oder zumindest der untere Grenzwert hierfür bestimmt werden können.

Die Salze der *N*-Arylthiobenzimidiumsäureester **8** und **9** bieten als einzige Verbindungen die Möglichkeit der dynamischen Ermittlung der Rotationsbarriere; bei anderen in dieser Arbeit untersuchten Salzen (s. Tab. 1 und 3) konnte NMR-spektroskopisch bei Verwendung verschiedener, starker Säuren als Lösungsmittel bis zur beginnenden Zersetzung (100–170 °C) keine Koaleszenz der *E*- und *Z*-Resonanzen gefunden werden. Dies spricht dafür, daß auch bei hohen Temperaturen der Deprotonierungs-Protonierungsmechanismus unterdrückt sein dürfte und die Isomerisierungsschwellen dieser Verbindungen hoch (>90 kJ/mol) sein müssen.



Die Rotation um die CN-Bindung des Imidiumsystems geht mit einer Delokalisation der positiven Ladung und damit einer Verminderung des CN-Doppelbindungscharakters (Grenzformeln **B^{II}**–**B^{IV}**) einher. Die Rotationsbarrieren sollten durch die unterschiedliche Beeinflussung von Grund- und Übergangszustand von (a) elektronischen und (b) sterischen Effekten vor allem der Substituenten R^1 , R^3 und R^4 abhängen.

a) Bei Thiobenzimidiumsäureester-Salzen (R^1 = Phenyl) ist nach **B^{III}** infolge der planaren Einstellung des Phenylringes zum Imidiumsysteem eine Ladungsdelokalisation und somit Stabilisierung des Übergangszustandes gegeben. Die Einführung einer 2-Methylgruppe in den aromatischen Substituenten vermindert die Mesomeriemöglichkeiten und erhöht somit die Rotationsschwelle (Verbindung **10**, Tab. 3).

b) Die Substitution in 2- bzw. 2,6-Stellung bei den Verbindungen **9**, **10** bzw. **11** bewirkt darüber hinaus noch eine sterische Hinderung der Rotation, da die oberhalb und unterhalb der Imidiumebene angeordneten Methylgruppen den verdrillten Übergangszustand stärker behindern als den Grundzustand. Die Salze **1**–**4**, die sich von Thioacetimid-säureestern ableiten, isomerisieren in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen¹²⁾ außerordentlich langsam (Gleichgewicht in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ bei +68 °C nach ca. 7 Tagen). Das gleiche trifft für das Salz des *N*-Methylthiobenzimid-säureesters **6** zu. Eine Beschleunigung der Rotation um die CN-Doppelbindung sollte durch sterische Effekte zu erzielen sein, die im planaren Grundzustand wirksam werden. In der Tat kann so bei der *tert*-Butylverbindung **5** der Prozeß der *Z*→*E*-Isomerisierung und bei dem *N*-Isopropylsalz **13** die *E*→*Z*-Isomerisierung NMR-spektroskopisch verfolgt werden (Tab. 3).

Während zur Ermittlung der Barriere der unkatalysierten thermischen Isomerisierung der sekundären Salze (R^4 = H) die Messungen zur Verhinderung des Deprotonierungs-Protonierungsmechanismus in Säuren als Lösungsmittel verfolgt werden mußten, kann die Isomerisierung der tertiären Salze **14** und **15**, die im Kristall in der *Z*-Form vorliegen

¹²⁾ E. L. Yeh, R. M. Moriarty, C. L. Yeh und K. C. Ramey, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2655.

Tab. 3. Kinetische Messungen der *E* → *Z*-Isomerisierung (8–13) sowie *Z* → *E*-Isomerisierung (5, 14 und 15) bei sekundären und tertiären Thioimidiumsäureester-Salzen B

Nr.	Temp. (°C)	Lösungsmittel	(<i>Z</i>)-Gleichgewicht (%) ^{a)}	$k_{E \rightarrow Z}$ (s ⁻¹)	$k_{Z \rightarrow E}$ (s ⁻¹)	$\Delta G_{E \rightarrow Z}^\ddagger$ (kJ/mol) ^{b)}	$\Delta G_{Z \rightarrow E}^\ddagger$ (kJ/mol) ^{b)}	δ -Werte der beobachteten Signale (ppm)
5	+68	CF ₃ CO ₂ H	70.6	$7.77 \cdot 10^{-5}$	$3.25 \cdot 10^{-5}$	110.9	113.0	SCH ₃ 4.76 (Z), 4.50 (E)
8	+18	CF ₃ CO ₂ H	61.1	$2.81 \cdot 10^{-4}$	$1.79 \cdot 10^{-4}$	91.0	92.1	SCH ₃ 2.50 (Z), 3.03 (E)
9	+37.5 +12	H ₂ SO ₄ CDCl ₃ + CF ₃ CO ₂ H (1:3)	55.0 76.0	$3.02 \cdot 10^{-3}$ $9.42 \cdot 10^{-5}$	$2.49 \cdot 10^{-3}$ $1.97 \cdot 10^{-5}$	91.2 91.7	94.2	SCH ₃ 2.45 (Z), 3.00 (E)
10	+32	CF ₃ CO ₂ H	74.0	$3.70 \cdot 10^{-5}$	$1.30 \cdot 10^{-5}$	100.6	103.2	SCH ₃ 2.32 (Z), 2.87 (E)
11	+68	CF ₃ CO ₂ H	88.5	$5.60 \cdot 10^{-5}$	$7.30 \cdot 10^{-6}$	111.7	117.6	SCH ₃ 2.47 (Z), 3.05 (E)
12	+18	CF ₃ CO ₂ H	57.8	$4.43 \cdot 10^{-4}$	$3.23 \cdot 10^{-4}$	89.9	90.7	SC(CH ₃) ₃ 1.41 (Z), 1.78 (E)
13	+70	CF ₃ CO ₂ H	81.2	$8.85 \cdot 10^{-5}$	$2.05 \cdot 10^{-5}$	110.9	115.1	SCH ₃ 2.48 (Z), 2.72 (E)
14	+25 +25 +25	CD ₃ NO ₂ CD ₃ CN ^{c)} CD ₃ CN	45.7 45.9 46.2	$1.80 \cdot 10^{-4}$ $2.40 \cdot 10^{-4}$ $2.78 \cdot 10^{-4}$	$2.15 \cdot 10^{-4}$ $2.83 \cdot 10^{-4}$ $3.24 \cdot 10^{-4}$	94.2 93.7 93.3	93.7 93.3 92.9	NCH ₃ 3.75 (Z), 4.13 (E) NCH ₃ 3.58 (Z), 4.00 (E)
15	+39.5 +37	CD ₃ CN CD ₃ CN	47.1 45.2	$1.70 \cdot 10^{-4}$ $7.70 \cdot 10^{-5}$	$1.90 \cdot 10^{-4}$ $9.30 \cdot 10^{-5}$	99.2 100.4	98.9 99.6	NCH ₃ 3.70 (Z), 4.17 (E)

a) Bei der Festkörperprotonierung der Basen wurden die Salze 8 zu 100% in der *E*-Form erhalten. Die Verbindung 9 wurde vor dem Säurezusatz in wenig CDCl₃ gelöst, wobei der *E*-Anteil 44.5% beträgt. 5, 14 und 15 liegen im Kristall in Form der reinen *Z*-Isomeren vor.

b) Der Fehler der ΔG^\ddagger -Werte (in kJ/mol) beträgt bei 8, 10, 12, 13 (CF₃CO₂H) und 14 (CD₃CN) ± 0.6 ; bei 8 (H₂SO₄), 9, 11 und 14 (CD₃NO₂) ± 0.8 ; bei 5 und 15 ± 1.2 .

c) Zusatz von 50 Mol-% Kaliumjodid zur 0.25 M Lösung von 14 in CD₃CN.

Tab. 4. Daten und Ausbeuten der dargestellten Thioimidiumsäureester-Salze 1–8 und 14, 15 sowie die CN-Valenzschwingungen in den IR-Spektren (KBr)

Nr.	Ausb. ^{a)} (%)	Schmp. ^{b)} (°C)	ν_{C-N} (cm^{-1})	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S	X ^{c)}	Analyse
1	96	98–101	1625 ¹³⁾	$[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NS}]\text{J}$ (231.1)	Ber. 20.78 Gef. 20.90	4.36 4.38	6.06 5.99	13.87 13.11	54.91 54.68	
2	87	161–168	1630	$[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NS}]\text{Br}$ (260.2)	Ber. 46.16 Gef. 46.10	5.42 5.55	5.38 5.42	12.32 12.44	30.71 30.85	
3	95	182–186	1624	$[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2]\text{Br}$ (305.2)	Ber. 39.35 Gef. 39.48	4.29 4.17	9.18 9.28	10.50 10.45	26.18 26.30	
4	81	110–112	1600	$[\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NS}]\text{J}$ (273.1)	Ber. 30.78 Gef. 31.25	5.90 5.94	5.13 5.27	11.73 11.36	46.45 46.54	
5	61	108–109	1598	$[\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NS}]\text{Br}$ (302.3)	Ber. 51.65 Gef. 51.73	6.67 6.63	4.63 4.79	10.61 10.39	26.43 26.63	
6	96	123–125 (128–129) ¹⁴⁾	1599	$[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NS}]\text{J}$ (293.2)	Ber. 36.87 Gef. 36.91	4.12 4.34	4.78 4.61	10.94 11.01	43.28 43.50	
7	69	118–121	1555	$[\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{NS}]\text{Br}$ (440.4)	Ber. 65.44 Gef. 65.53	5.95 5.97	3.18 3.07	7.28 7.45	18.14 18.15	
8	90	142–146	1562	$[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NS}]\text{J}$ (355.2)	Ber. 47.33 Gef. 46.99	3.97 3.95	3.94 3.95	9.02 9.24	35.72 35.81	
14 ¹⁶⁾	54 18 ^{d)}	148–152 (148–150)	1562	$[\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NS}]\text{J}$ (369.2)	Ber. 48.79 Gef. 49.05	4.36 4.47	3.79 3.72	8.68 8.82	34.37 34.23	
15	16 ^{d)}	186–189	1579	$[\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NS}]\text{J}$ (431.3)	Ber. 55.69 Gef. 55.99	4.20 4.23	3.24 3.36	7.43 7.77	29.42 29.53	

^{a)} Die Ausbeuten beziehen sich auf das zur Alkylierung eingesetzte Thioamid.

^{b)} Die Verbindungen schmelzen zumeist unter Zersetzung.

^{c)} X s. Summenformel.

^{d)} Die Ausbeuten beziehen sich auf den zur Alkylierung eingesetzten Thioimidiumsäureester.

(Abb. 1, Konfigurationszuordnung über den Vergleich der Signallagen der SCH₃- und NCH₃-Resonanzen), in Acetonitril oder Nitromethan gemessen werden.

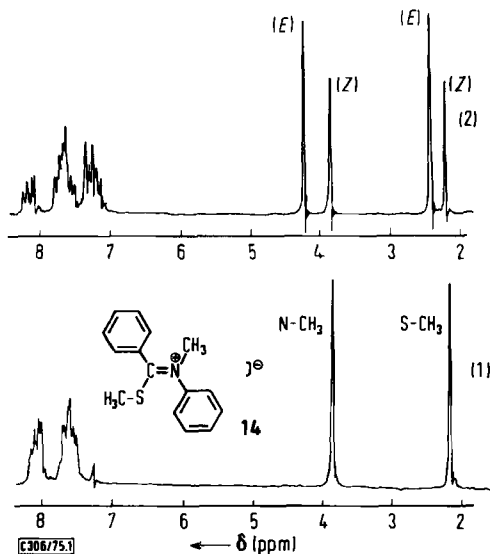
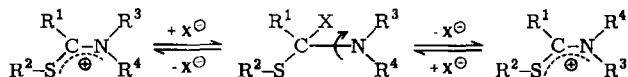


Abb. 1. NMR-Spektrum des Thioimidiumsäureester-Salzes **14**: (1) bei -23°C sofort nach dem Lösen gemessen und (2) nach der Gleichgewichtseinstellung bei $+39^{\circ}\text{C}$ (56.7 % *E*)

Die geringe Lösungsmittelabhängigkeit (**8**, **14**), das Ausbleiben der Beschleunigung der Isomerisierung nach Zusatz von Kaliumjodid (**14**) und die trotz unterschiedlicher Methoden und Meßtemperaturen vergleichbaren freien Aktivierungsenthalpien der C=N-Rotation (Tab. 2 und 3) in sauren Lösungsmitteln lassen den Schluß zu, daß eine Anionkatalyse keinen wesentlichen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstanten ausübt:



Wegen der hohen Aktivierungsbarrieren der CN-Rotation sollte die Darstellung bzw. Trennung der reinen *E/Z*-isomeren Salze **B** prinzipiell möglich sein. Infolge der Hydrolyseempfindlichkeit der Salze führten chromatographische Trennmethode bislang nicht zum Ziel. Dagegen gelingt die direkte Darstellung der *E/Z*-Isomeren in einigen Fällen. So werden die Hydrobromide **3** und **7** bei der Alkylierung der Thioamide in der reinen *Z*-Form erhalten (Tab. 1). Die entsprechenden Basen **C** liegen in kristalliner Form zu 100% in der *E*-Konfiguration vor¹⁾. Die Tieftemperaturprotonierung liefert, wie NMR-spektroskopisch nachzuweisen ist, Salze der gleichen Konfiguration, doch werden nach der Umsetzung dieser Basen mit flüssiger Bromwasserstoffsäure bei -78°C nach der Aufarbeitung teilweise isomerisierte Protonierungsprodukte isoliert. Im günstigsten Fall konnte so das Salz **3** mit einem *E/Z*-Verhältnis von 75:25 erhalten werden.

In Übereinstimmung mit der oben getroffenen Konfigurationszuordnung ist aus sterischen Gründen im Gleichgewicht der *Z*-Anteil bei **11** gegenüber **8**, **9** und **10** erhöht.

Die Lage des *E/Z*-Gleichgewichtes bei den Salzen **B** läßt sich wegen der Verwendung von Säuren als Lösungsmittel nicht direkt mit den *E/Z*-Verhältnissen der freien Basen **C** vergleichen, da in diesen Lösungsmitteln mit spezifischen Solvatationseffekten zu rechnen ist. Generell ist zu beobachten, daß der *Z*-Gehalt bei Thioimidiumsäureester-Salzen höher liegt als bei Thioimidsäureestern. Über ähnliche Verhältnisse ist kürzlich bei Imidsäureestern und ihren Salzen berichtet worden¹³⁾.

Experimenteller Teil

Die Bestimmung der Schmelzpunkte und die Registrierung der IR- und NMR-Spektren erfolgte wie voranstehend beschrieben¹⁾. Die Salze der Thioimidiumsäureester wurden in bekannter Weise²⁾ durch *S*-Methylierung der Thioamide oder *N*-Methylierung der Thioimidsäureester (**14**, **15**)¹⁴⁾ gewonnen; die Daten der in dieser Arbeit beschriebenen isolierten Salze **1** – **8** und **14**, **15** sowie die CN-Valenzschwingungen in den IR-Spektren (KBr) sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Das Jodid des *N*-Methyl-*N*-phenylthiobenzimidiumsäure-phenylesters (**15**) wurde analog den Angaben von *Bötticher* und *Bauer*¹⁴⁾ durch Umsetzung von *N*-Phenylthiobenzimidiumsäure-phenylester¹⁷⁾ mit Methyljodid erhalten; entsprechend läßt sich **14** aus dem *N*-Phenylthiobenzimidiumsäure-methylester¹⁸⁾ gewinnen.

¹³⁾ A. C. Satterthwait und W. P. Jencks, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 7045 (1974).

¹⁴⁾ B. Bötticher und F. Bauer, Liebigs Ann. Chem. **568**, 218 (1950).

¹⁵⁾ K. A. Jensen und P. H. Nielsen, Acta Chem. Scand. **20**, 597 (1966).

¹⁶⁾ D. A. Peak und F. Stansfield, J. Chem. Soc. **1952**, 4067.

¹⁷⁾ A. W. Chapman, J. Chem. Soc. **1926**, 2296.

¹⁸⁾ P. May, J. Chem. Soc. **103**, 2272 (1913).

[306/75]