

Darstellung und Untersuchung der Isomerisierung von *N*-(Arylthio)kohlen säureimidester-Derivaten

Claus O. Meese und Wolfgang Walter*

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

Eingegangen am 6. Februar 1976

Die *N*-Sulfonylierung von Kohlen säureimidestern, Monothio kohlen säureimidestern und Dithio kohlen säureimidestern 1–3 mit Sulfonylchloriden liefert die Thiooxim-Derivate 4–6, deren Isomerisierungsbarrieren (ΔG^* 65.7–73.6 kJ/mol) mit Hilfe der D-NMR-Spektroskopie ermittelt wurden.

Preparation and Investigations on the Isomerization of *N*-Arylthio Iminocarbonate Derivatives

The *N*-sulfonylation of iminocarbonates, monothioiminocarbonates, and dithioiminocarbonates with sulfonylchlorides gives the thiooxime derivatives 4–6, for which barriers to isomerization (ΔG^* 65.7–73.6 kJ/mol) were determined by means of D n. m. r. spectroscopy.

Verbindungen mit einer CN-Doppelbindung haben wegen der Möglichkeit des Auftretens von geometrischen Isomeren (*E,Z*-Isomeren¹⁾), der Bestimmung der Isomerisierungsbarrieren sowie der Untersuchung des Mechanismus dieser Isomerisierungen in den letzten Jahren großes Interesse gefunden^{2–7)}. Relativ wenig sind die Verbindungstypen untersucht, bei denen das Iminostickstoffatom mit einem Substituenten mit zweibändigem Schwefel verknüpft ist (Sulfenimine, Thiooxime^{8–10)}); am Schwefelatom unsubstituierte Thiooxime (*N*-Mercaptoimine) konnten kürzlich nachgewiesen, wegen ihrer Instabilität aber nicht isoliert werden¹¹⁾.

¹⁾ J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca und J. E. Rush, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 509 (1968).

²⁾ J. M. Lehn, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 311 (1970).

³⁾ H. Kessler, Angew. Chem. **82**, 237 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 219 (1971).

⁴⁾ I. O. Sutherland, Annual Reports on NMR Spectroscopy (E. F. Mooney), Bd. 4, S. 71, Academic Press, London, New York 1971.

⁵⁾ H. O. Kalinowsky und H. Kessler, Topics in Stereochemistry (N. C. Allinger und E. L. Eliel), Bd. 7, S. 295, Wiley-Interscience, New York, London 1973.

⁶⁾ H. Kessler, Tetrahedron **30**, 1861 (1974).

⁷⁾ C. G. McCarty, The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond (Herausgeber S. Patai), Interscience Publ., J. Wiley & Sons, London 1970.

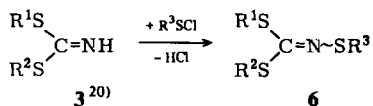
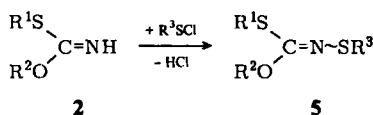
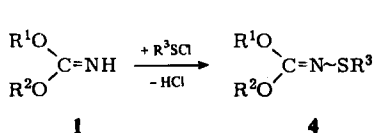
⁸⁾ C. Brown und E. T. Grayson, Mech. React. Sulfur Compd. **5**, 93 (1970).

⁹⁾ F. A. Davis, Int. J. Sulfur Chem. **8**, 71 (1973).

¹⁰⁾ R. F. Hudson, Organic Sulfur Chemistry (Herausgeber C. J. M. Stirling), VI. International Conference on Organic Sulfur Chemistry, Bangor/Wales U. K., Butterworth London, Boston 1975.

¹¹⁾ D. H. R. Barton, P. D. Magnus und S. I. Pennanen, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 1007.

Einen bequemen Zugang zu Verbindungen des Thiooximtyps bietet die *N*-Sulfonylierung von Amidinen^{12,13}, Imidsäureestern^{12,14}, Isothioharnstoffen¹³, Thioimidsäureestern¹⁵ oder Ketiminen^{16,17}. Zum Studium der am Iminokohlenstoffatom des Thiooximsystems durch Sauerstoff- oder Schwefelreste substituierten Systeme benötigt man die – nach unserer Kenntnis bislang noch nicht beschriebenen¹⁸ – Verbindungen 4–6. Zu deren Darstellung übertrugen wir die *N*-Sulfonylierungsreaktionen auf die Kohlensäureimidester-Derivate 1–3.



	R ¹	R ²	R ³
1, 4a	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-NO ₂ C ₆ H ₄ ²¹⁾
b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2, 4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃
c	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇
2, 5a	CH ₃	CH ₃	2-NO ₂ C ₆ H ₄
b	CH ₃	CH ₃	2, 4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃
c	4-NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	2-NO ₂ C ₆ H ₄
d	C ₆ H ₅	CH ₃	2-NO ₂ C ₆ H ₄
3, 6a	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	2-NO ₂ C ₆ H ₄
b	C ₆ H ₅ CH ₂	i-C ₃ H ₇	2-NO ₂ C ₆ H ₄
c	CH ₃	C ₂ H ₅	2-NO ₂ C ₆ H ₄
d	CH ₃	i-C ₃ H ₇	2-NO ₂ C ₆ H ₄
e	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	2-NO ₂ C ₆ H ₄

Die so erhaltenen Kohlensäure-thiooxime 4–6 stellen – mit Ausnahme von **4c** (farblose Flüssigkeit) – gelbe bis rot-orangefarbene, stabile, kristalline Verbindungen dar. Die langwellige Absorption in den Elektronenspektren der 2-Nitrophenylthio-Derivate (λ in nm) verschiebt sich in der Reihe **4, 5, 6** hypsochrom (z. B. **4a**: 437, ϵ 4800; **5a**: 425, ϵ 4800; **6a**: 421, ϵ 6400; Lösungsmittel CHCl₃). In den IR-Spektren (KBr, **4c** als Film) der Ester **4** tritt die CN-Valenzschwingung in Abhängigkeit von R³ als deutliche und starke Absorption in Erscheinung (**4a**: 1645, 1651; **4b**: 1630; **4c**: 1655 cm⁻¹). Bei den Verbindungen **5** liegen diese Valenzschwingungen im Bereich niedrigerer Wellenzahlen (**5a**: 1571, 1579; **5d**: 1590 cm⁻¹), während bei den Dithiokohlensäure-imidestern **6** die CN-Bande nicht mehr zweifelsfrei zuzuordnen ist; sie dürfte im Bereich < 1565 cm⁻¹ mit schwacher oder mittelstarker Intensität auftreten.

¹²⁾ J. Goerdeler, D. Krause-Loevenich und B. Wedekind, Chem. Ber. **90**, 1638 (1957).

¹³⁾ J. Goerdeler und J. Vitt, Chem. Ber. **92**, 2563 (1959).

¹⁴⁾ J. Goerdeler und B. Redies, Chem. Ber. **92**, 1 (1959).

¹⁵⁾ W. Walter und C. O. Meese, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 832.

¹⁶⁾ O. Exner, Collect. Czech. Chem. Commun. **28**, 3150 (1963).

¹⁷⁾ C. O. Meese, unveröffentl. Ergebnisse.

¹⁸⁾ Über die Darstellung des 2-(Methylthioimino)-1,3-dithiolans (analog Strukturtyp **6**) ist kürzlich berichtet worden¹⁹⁾.

¹⁹⁾ Y. Ueno und M. Okawara, Bull. Chem. Soc. Japan **47**, 1033 (1974).

²⁰⁾ Zur *N*-Sulfonylierung wird das stabilere Salz eingesetzt, aus dem bei tiefen Temperaturen die Base **3** freigesetzt wird.

²¹⁾ Von *N*-(2-Nitrophenylthio)kohlensäureimid-diäthylester (**4a**) ist kürzlich eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt worden; danach liegen im Kristall die Kohlenstoffatome der C₂H₅O-Substituenten und der 2-Nitrophenylthioest in der Ebene des Iminsystems²²⁾.

²²⁾ G. Adiwidjaja, unveröffentl. Ergebnisse.

Die sp^2 -Hybridisierung am Iminostickstoffatom hat zur Folge, daß sich die Reste R^1 und R^2 im Grundzustand (GS^1 , GS^2) in unterschiedlichen chemischen Umgebungen befinden, unabhängig davon, ob es sich hierbei um Topomere ($R^1X = R^2Y$) oder Diastereomere ($R^1X \neq R^2Y$; E,Z -Isomere) handelt. In der Tat können diese Isomeren bei allen Verbindungen 4–6 NMR-spektroskopisch beobachtet werden; allerdings ist wegen der kleinen Signalaufspaltungen, geringer Lösungsmittelleffekte und ungünstiger E/Z -Verhältnisse eine sichere Konfigurationszuordnung der Signale R^1 oder R^2 nicht möglich. Die Signalaufspaltungen der Reste R^1 und R^2 erweisen sich als Folge eines raschen Isomerisierungsprozesses an der CN-Doppelbindung als reversibel temperaturabhängig. Aus der Tieftemperaturaufspaltung $\Delta\nu$ und der Koaleszenztemperatur T_c sind dann nach der Näherungsmethode von Gutowsky und Holm²³⁾ ΔG_c^\ddagger -Werte der Isomerisierungsbarrieren zu erhalten, die in Tab. 1 dargestellt sind.

Tab. 1. D-NMR-Messungen an 4, 5 und 6

	δ -Wert ^{a)} (ppm) (Isomerenverhältnis) ^{b)}	Lösungsmittel	$\Delta\nu$ (Hz)	T_c (°C)	ΔG_c^\ddagger ^{c)} (kJ/mol)
4a	OCH ₂ 4.35; 4.47	CDCl ₃	7.6	+53	72.3
	CCH ₃ 0.98; 1.12	C ₆ H ₅ Br	8	+48	71.1
	OCH ₂ 3.83; 4.09	C ₆ H ₅ Br	15.5	+53	70.7
	OCH ₂ 4.11; 4.31	Pyridin	12	+56.5	72.0
	OCH ₂ 3.62; 3.87	CD ₃ CN	15.5	+50.5	69.9
	CCH ₃ 1.29; 1.41	C ₆ H ₅ NO ₂	7.5	+48	71.1
	OCH ₂ 4.25; 4.56	C ₆ H ₅ NO ₂	12.5	+60	72.4
	OCH ₂ 4.26; 4.38	CDCl ₃ + 20 Vol% CD ₃ OD	7	+58	73.6
4b	OCH ₂ 4.37; 4.51	CDCl ₃	8	+54	72.4
	CCH ₃ 1.32; 1.45	C ₆ H ₅ NO ₂	7.5	+53	72.5
4c	OCH ₂ 4.17; 4.22	CDCl ₃	2.4	+37	71.6
	OCH ₂ 4.15; 4.21	CCl ₄	3.2	+37.5	71.1
	OCH ₂ 3.99; 4.06	CS ₂	4.0	+42	71.6
5a	OCH ₃ 3.22; 3.45 (9 : 91)	C ₆ D ₆	14	+30	65.7
5b	OCH ₃ 3.55; 3.70 (10 : 90)	CDCl ₃ + 50 Vol% C ₆ D ₆	9	+26	65.7
	SCH ₃ 2.39; 2.49 (88 : 12)	Pyridin	6	+29	67.4
6a	SCH ₂ 3.98; 4.07	C ₆ D ₆	5.1	+30	68.2
	SCH ₂ 3.93; 4.03	C ₆ H ₅ CH ₃	6	+27	66.9
	SCH ₂ 4.19; 4.27	C ₆ H ₅ Cl	5.5	+28	67.4
6b	SCH ₂ 4.05; 4.14 (25 : 75)	C ₆ H ₅	5.5	+30	67.8

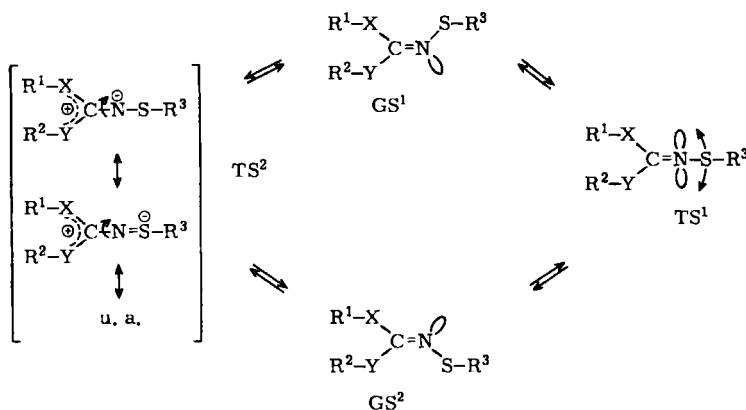
^{a)} Geminale Kopplungskonstante bei 4a–c 7 Hz.

^{b)} Verhältnis von Hochfeld- zu Tieffeldsignal.

^{c)} Freie Aktivierungsenthalpie bei der Koaleszenztemperatur T_c ; der Fehler wurde bei 5a und b zu ± 2.2 kJ/mol abgeschätzt, sonst beträgt er ± 1.5 kJ/mol.

²³⁾ H. S. Gutowsky und C. H. Holm, J. Chem. Phys. 25, 1228 (1956).

Zum Mechanismus der Isomerisierung an der CN-Doppelbindung sind im wesentlichen planare Stickstoffinversion (über den linearen Übergangszustand TS^1) und C–N-Rotation um die polarisierte CN-Doppelbindung (über TS^2) zu diskutieren²⁴). Aus einer Reihe von Publikationen geht hervor, daß die Einflüsse elektronischer Effekte auf die Isomerisierungsbarrieren *N*-arylsubstituierter Iminderivate sowohl mit einem Rotationsmechanismus als auch mit einem Inversionsmechanismus in Einklang zu bringen sind^{26–32}). Eine eindeutige Entscheidung zugunsten des Stickstoffinversionsprozesses bei den Isomerisierungen verschiedener Imine konnte mit Hilfe sterischer Effekte³³,



des Lösungsmiteleinflusses^{15, 28, 34}) oder der Säurekatalyse^{35, 36}) getroffen werden (s. a. l. c.⁶). Während bei dem Inversionsprozeß keine Ladungstrennung auftritt, die Polaritätsdifferenz zwischen dem Grund- und Übergangszustand also gering sein sollte, kommt im Übergangszustand TS^2 der C–N-Rotation der Ladungsdelocalisation eine entscheidende Rolle zu. Lösungsmittel hoher Polarität sollten dann die freie Aktivierungsenthalpie der Isomerisierung absenken. Tab. 1 zeigt dagegen deutlich, daß die ΔG_c^\ddagger -Werte bei den vermessenen Kohlenäure-thiooxim-Derivaten weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel sind. Als Beleg dafür, daß bei den hier untersuchten Verbindungen 4–6 die Stickstoffinversion als raschster konfigurationsändernder Schritt in Frage kommt, können auch folgende Überlegungen gelten:

²⁴) Es ist auf die Möglichkeit eines Kontinuum-Mechanismus hingewiesen worden²⁵); weitere Beispiele s. l. c.^{6, 10}).

²⁵) E. Carlson, F. B. Jones und M. Raban, Chem. Commun. 1969, 1235.

²⁶) N. P. Marullo und E. H. Wagener, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5034 (1966).

²⁷) F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 708, 51 (1967).

²⁸) H. Kessler, P. Bley und D. Leibfritz, Tetrahedron 27, 1687 (1971).

²⁹) W. G. Herkstroeter, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8686 (1973).

³⁰) G. E. Hall, W. J. Middleton und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4778 (1971).

³¹) A. Lidén und J. Sandström, Tetrahedron 27, 2893 (1971).

³²) N. P. Marullo und E. H. Wagener, Tetrahedron Lett. 1969, 2555.

³³) H. Kessler und D. Leibfritz, Chem. Ber. 104, 2143 (1971).

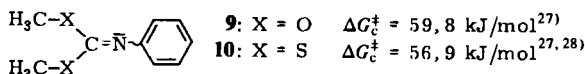
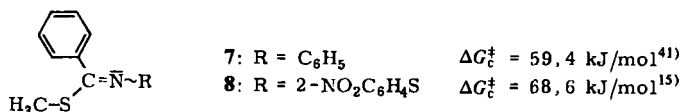
³⁴) H. Kessler und D. Leibfritz, Tetrahedron 25, 5127 (1969).

³⁵) H. Kessler und D. Leibfritz, Liebigs Ann. Chem. 737, 53 (1970).

³⁶) W. Walter, C. O. Meese und B. Schröder, Liebigs Ann. Chem. 1975, 1455.

a) Ähnlich wie auch schon bei S-Arylthiooximen^{37,38)}, bei denen ein Inversionsmechanismus wahrscheinlich gemacht wurde, übt der Rest R³ keinen meßbaren Einfluß auf die Höhe der ΔG^\ddagger -Werte aus (vgl. Tab. 1: 4a, b und besonders 4c). Dies spricht für einen Inversionsmechanismus bei 4–6. Die Elektronenspektren weisen auf einen angeregten Zustand hin, der polarer ist als der Grundzustand, doch ist es nicht notwendig, daß die thermische Isomerisierung über einen solchen Zustand verläuft.

b) Wie bei reinen Inversionsprozessen zu erwarten, lassen sich die Energiebarrieren von chemisch analog gebauten Molekülen mit unterschiedlichen Stickstoffsubstituenten mit Hilfe empirischer Substituentenparameter korrelieren^{39,40)}. Bildet man den Quotienten aus den Inversionsbarrieren der Thiooximderivate und den N-Aryliminoverbindungen (8 : 7, 4 : 9 und 6 : 10), welche das gleiche Heteroatom am Iminokohlenstoffatom tragen, so erhält man trotz der unterschiedlichen Koaleszenztemperaturen in guter Übereinstimmung ein Verhältnis von 1.15–1.19 (Mittelwerte für 4: 71 kJ/mol, für 6: 68 kJ/mol).



Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren (60 MHz): T-60, A-60 und NV-14 der Firma Varian (sofern nicht anders vermerkt bei +37°C), Tetramethylsilan innerer Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 257. – Elektronenspektren: mit Perkin-Elmer 137 UV. – Schmelzpunkte: Leitz-Heiztischmikroskop.

Kohlensäureimid-diäthylester (1)⁴²⁾ und Thiokohlensäureimid-O-methylester-S-phenylester (2d)⁴³⁾ wurden entsprechend den Literaturangaben synthetisiert. Die Ester 2a und c wurden analog l. c.⁴³⁾ aus Methylrhodanid⁴⁴⁾ bzw. 4-Nitrobenzylrhodanid⁴⁵⁾ und absol. Methanol dargestellt.

Thiokohlensäureimid-dimethylester (2a): Sdp. 73–76°C/14 Torr, zersetzliches farbloses Öl, nicht analysenrein darstellbar (enthält 6–15% Methylrhodanid). – IR (Film): $\nu_{C=N}$ 1620, ν_{NH} 3315 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): $\delta = 2.26$ ppm (SCH₃, s), 3.80 (OCH₃, s).

³⁷⁾ C. Brown, B. T. Grayson und R. F. Hudson, Tetrahedron Lett. 1970, 4925.

³⁸⁾ F. A. Davis, W. A. R. Slegeir und J. M. Kaminski, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 634.

³⁹⁾ H. Kessler und D. Leibfritz, Tetrahedron Lett. 1970, 4289, 4293, 4297.

⁴⁰⁾ J. Stackhouse, R. D. Baechler und K. Mislow, Tetrahedron Lett. 1971, 3444.

⁴¹⁾ W. Walter und C. O. Meese, Chem. Ber. 109, 922 (1976).

⁴²⁾ J. Houben und R. Zivadinovitsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 69, 2352 (1936).

⁴³⁾ K. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan 45, 834 (1972).

⁴⁴⁾ P. Walden, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 3214 (1907).

⁴⁵⁾ H. B. Footner und S. Smiles, J. Chem. Soc. 127, 2887 (1925).

Tab. 2. Physikalische Daten, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen 4a, b, 5a-d und 6a-e

	Name	Schmp. (°C) (Lösungsmittel) ^{a)}	Ausb. ^{b)} (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S
4a	N-(2-Nitrophenylthio)kohlen- säureimid-diäthylester	147 – 149 EE/PÄ	66	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₄ S (270.3)	Ber. 48.88 Gef. 48.94	5.22 5.07	10.36 10.59	11.86 12.06
b	N-(2,4-Dinitrophenylthio)- kohlen säureimid-diäthylester	197 – 199 Bz	62	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₆ S (315.3)	Ber. 41.90 Gef. 41.64	4.15 4.26	13.32 13.40	10.17 10.32
5a	N-(2-Nitrophenylthio)thio- kohlen säureimid-dimethylester	109 – 110 Bz/PÄ	80	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₃ S ₂ (258.3)	Ber. 41.85 Gef. 42.08	3.91 4.12	10.84 10.80	24.82 24.98
b	N-(2,4-Dinitrophenylthio)thio- kohlen säureimid-dimethylester	163 – 165 EE	63	C ₉ H ₈ N ₃ O ₅ S ₂ (303.3)	Ber. 35.64 Gef. 35.56	2.99 3.10	13.85 13.85	21.14 21.17
c	N-(2-Nitrophenylthio)thio- kohlen säureimid-O-methylester- S-(4-nitrobenzylester)	137 Bz	38	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₅ S ₂ (379.4)	Ber. 47.48 Gef. 47.13	3.43 3.47	11.07 11.04	16.90 17.07
d	N-(2-Nitrophenylthio)thio- kohlen säureimid-O-methyl- ester-S-phenylester	124 – 125 Bz	36	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃ S ₂ (320.4)	Ber. 52.48 Gef. 52.43	3.78 3.78	8.74 8.56	20.02 19.98
6a	N-(2-Nitrophenylthio)dithio- kohlen säureimid-dibenzylester	120 PÄ	62	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₃ (426.6)	Ber. 59.13 Gef. 59.26	4.25 4.24	6.56 6.41	22.55 22.00
b	N-(2-Nitrophenylthio)dithio- kohlen säureimid-benzylester- isopropylester	102 – 103 Methanol	55	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₃ (378.5)	Ber. 53.94 Gef. 53.93	4.79 4.85	7.40 7.46	25.41 25.51
c	N-(2-Nitrophenylthio)dithio- kohlen säureimid-äthylester- methylester	93 – 94.5 PÄ	33	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₂ S ₃ (288.4)	Ber. 41.64 Gef. 41.90	4.19 4.17	9.71 9.85	33.35 33.20
d	N-(2-Nitrophenylthio)dithio- kohlen säureimid-isopropyl- ester-methylester	70 – 72 PÄ	30	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₂ S ₃ (302.4)	Ber. 43.68 Gef. 43.96	4.66 4.73	9.26 9.46	31.80 31.54
e	N-(2-Nitrophenylthio)dithio- kohlen säureimid-benzyl- ester-methylester	84 – 85 PÄ	10	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂ S ₃ (350.5)	Ber. 51.40 Gef. 51.28	4.02 4.00	7.99 7.97	27.44 27.22

^{a)} EE = Essigester, PÄ = Petroläther (60 – 70°C), Bz = Benzol.^{b)} Bezogen auf eingesetzten Kohlen säureimidester.

Thiokohlensäureimid-O-methylester-S-(4-nitrobenzylester) (**2c**): Gelbe Nadeln, Ausb. 47%, Schmp. 68–72°C (Petroläther 60–70°C). – IR (KBr): $\nu_{C=N}$ 1628, ν_{NH} 3296 cm^{-1} . – NMR ($CDCl_3$): δ = 4.11 ppm (SCH_2 , s), 3.81 (OCH_3 , s).

$C_9H_{10}N_2O_3S$ (226.2) Ber. C 47.78 H 4.45 N 12.38 S 14.17
Gef. C 47.76 H 4.62 N 12.07 S 14.23

Die Dithiokohlensäureimidester **3** wurden in bekannter Weise in Form ihrer Hydrobromide oder -jodide durch S-Alkylierung der Dithiourethane⁴⁶⁾ mit Methyljodid und Benzylbromid⁴⁷⁾ gewonnen.

N-Sulfonylierung von Kohlensäureimidestern – *Allgemeine Vorschrift*: 10 mmol Kohlensäureimidester **1**, **2** oder **3** in 20 ml absol. Tetrahydrofuran werden mit 1 Äquiv. absol. Pyridin versetzt (bei der Verwendung der Hydrobromide oder -jodide von **3** sind zusätzlich 10 mmol Pyridin zuzufügen). Bei –40°C werden 10 mmol 2-Nitrobenzolsulfonylchlorid, 2,4-Dinitrobenzolsulfonylchlorid⁴⁸⁾ oder 2-Propansulfonylchlorid (aus 2-Propanthiol und N-Chlorsuccinimid nach *Emde*⁴⁹⁾) in 20 ml absol. Tetrahydrofuran zugefügt. Es wird noch 30 min bei Raumtemp. gerührt, filtriert, eingengt, mit Chloroform aufgenommen und über Kieselgel (nach Hermann) filtriert. Nach Einengen (die Aufarbeitung von **4c** s. u.) wird zweimal umkristallisiert (verwendete Lösungsmittel und Daten der dargestellten Verbindungen in Tab. 2).

N-(Isopropylthio)kohlen säureimid-diäthylester (**4c**): Nach dem Einengen (s. o.) wird fraktioniert destilliert. Man erhält 3.2 g (42%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 105°C/16 Torr, n_D^{20} = 1.4644.

$C_8H_{17}NO_2S$ (191.3) Ber. C 50.25 H 8.96 N 7.32 S 16.76
Gef. C 49.98 H 8.97 N 7.16 S 16.70

⁴⁶⁾ J. v. Braun, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 3368 (1902).

⁴⁷⁾ M. Delépine, C. R. Acad. Sci. **135**, 974 (1902).

⁴⁸⁾ T. Zincke und F. Farr, Liebigs Ann. Chem. **391**, 57 (1912).

⁴⁹⁾ H. Emde, Dtsch. Pat. 804 572 (26. April 1951) [C. A. **46**, 529 (1952)].

[49/76]