

Alkylierungsreaktionen an Thioamiden, IV<sup>1)</sup>**<sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen zur innermolekularen Beweglichkeit bei Imidsäure- und Thioimidsäure-methylestern sowie ihren Salzen**

Wolfgang Walter\* und Claus O. Meese

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

Eingegangen am 23. Juli 1976

Durch Fluor-Fernkopplung wird nachgewiesen, daß bei der Alkylierung sekundärer Amide **1** und Thioamide **2** die Imidium- und Thioimidiumsäureester-Salze **3** und **4** in der *Z*-Konfiguration erhalten werden. Bei der Deprotonierung von **3**(*Z*) mit Pyridin bei niedrigen Temperaturen können die Benzimidiumsäureester **5** in der thermodynamisch instabilen *Z*-Form freigesetzt werden. Aus der Gleichgewichtseinstellung von **5**(*Z*) ( $\Delta G_{Z \rightarrow E}^\ddagger$  78.7 bis 81.5 kJ/mol und  $\Delta G_{E \rightarrow Z}^\ddagger$  89.2 bis 90.2 kJ/mol) und dynamischen NMR-Messungen in protischen Lösungsmitteln resultiert der Mechanismus der planaren Stickstoffinversion für die *E/Z*-Isomerisierung der Benzimidiumsäureester **5**. In gleicher Weise werden kinetische und dynamische Messungen an den entsprechenden Thioimidsäureestern **6** ( $\Delta G_{E \rightarrow Z}^\ddagger$  **6**  $\approx$   $\Delta G_{E \rightarrow Z}^\ddagger$  **5**) und den konjugaten Säuren **3** und **4** durchgeführt. Die so gewonnenen Barrieren der Rotation um die CN-Doppelbindung der Imidiumsäureester-Salze **3** werden mit denen von **4** verglichen ( $\Delta G^\ddagger$  **3** <  $\Delta G^\ddagger$  **4**).

Alkylation Reactions of Thioamides, IV<sup>1)</sup>**<sup>1</sup>H NMR Investigations of the Intramolecular Mobility in Methyl Imidates, Methyl Thioimidates, and their Salts**

By means of long distance fluorine coupling it is shown that the alkylation of secondary amides **1** and thioamides **2** leads to the imidium and thioimidium ester salts **3** and **4** which are obtained in the *Z* configuration. By deprotonation of **3**(*Z*) with pyridine at low temperatures the benzimidates **5** can be liberated in the thermodynamic instable *Z* form. From the equilibration of **5**(*Z*) ( $\Delta G_{Z \rightarrow E}^\ddagger$  78.7 to 81.5 kJ/mol and  $\Delta G_{E \rightarrow Z}^\ddagger$  89.2 to 90.2 kJ/mol) and dynamic NMR measurements in protic solvents the mechanism of planar nitrogen inversion was derived for the *E/Z* isomerization of benzimidates **5**. In the same way kinetic and dynamic measurements were carried out with the corresponding thioimidates **6** ( $\Delta G_{E \rightarrow Z}^\ddagger$  **6**  $\approx$   $\Delta G_{E \rightarrow Z}^\ddagger$  **5**) and the conjugate acids **3** and **4**. The barriers to rotation about the CN double bond of the imidium ester salts **3** thus obtained were compared with that of **4** ( $\Delta G^\ddagger$  **3** <  $\Delta G^\ddagger$  **4**).

Offenkettige Imidsäure-methylester aliphatischer Carbonsäuren liegen in Lösung entgegen früheren Untersuchungen<sup>2)</sup> ausschließlich in der *E*-Konfiguration vor<sup>3)</sup>. Dagegen kann bei diesen Verbindungen das Auftreten der *Z*-Konfiguration NMR-spektroskopisch nachgewiesen

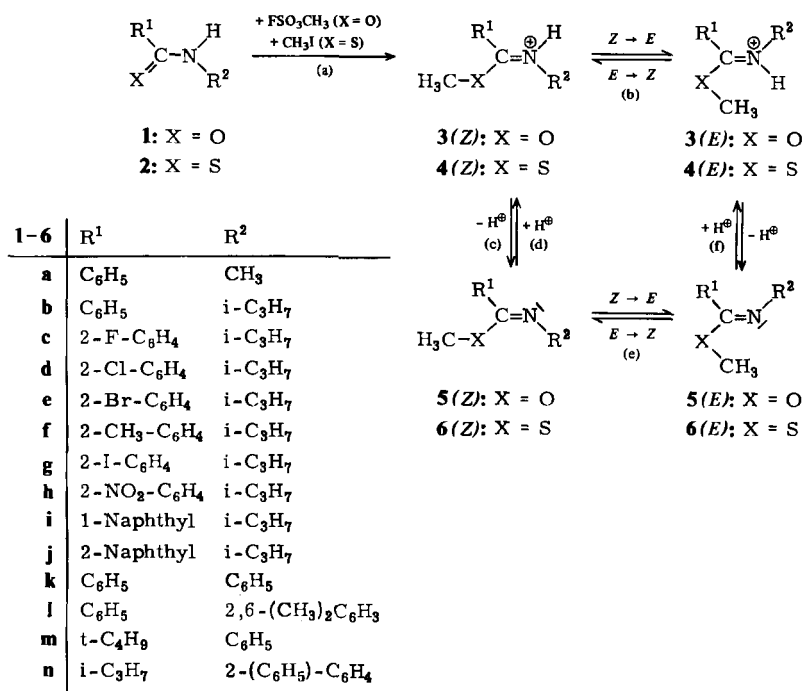
<sup>1)</sup> III. Mittel.: W. Walter und C. O. Meese, Chem. Ber. **109**, 947 (1976).<sup>2)</sup> R. M. Moriarty, C. L. Yeh, K. C. Ramey und P. W. Whitehurst, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6360 (1970).<sup>3)</sup> C. O. Meese, W. Walter und M. Berger, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2259 (1974).

werden, wenn Methanol als Lösungsmittel verwendet wird. Unabhängig vom Lösungsmittel tritt bei *N*-Methylacetimidsäure-arylestern, dem in der *E*-Konfiguration sterisch gehinderten *N*-Methylpivalimidsäure-methylester<sup>3,4)</sup>, sowie beim cyclischen 2-(Phenylimino)tetrahydrofuran<sup>5)</sup> infolge von elektrostatischen bzw. sterischen Einflüssen ein *E/Z*-Gleichgewicht auf.

Mit Hilfe dynamischer NMR-Messungen am *N*-Methylacetimidsäure-phenylester und *N*-Methylpivalimidsäure-methylester wurden Isomerisierungsbarrieren von 82.8 und 66.5 kJ/mol – in guter Übereinstimmung mit kinetischen Untersuchungen am *N*-Methylacetimidsäure-(4-methylphenylester)<sup>4)</sup> – gemessen<sup>3)</sup>. Der Vergleich dieser Daten mit den Isomerisierungsbarrieren der Thioimidsäureester wird dadurch erschwert, daß Acetimidsäure- und Thioacetimidsäureester Imin-Enamin-Tautomerie eingehen können, die die Höhe der Isomerisierungsbarriere beeinflussen kann<sup>3,6)</sup>.

Wegen des überwiegenden Vorliegens der *E*-Konfiguration war es bisher nicht möglich, eine experimentell gesicherte Aussage über die Höhe der Aktivierungsbarriere und den Mechanismus der Isomerisierung zu treffen. Moriarty und Mitarbb.<sup>2)</sup> nahmen Barrieren von >96.3 kJ/mol an und postulierten den Stickstoffinversionsprozeß als Weg der *E/Z*-Isomerisierung.

Schema 1



Um diese Fragen zu klären, wurde der in Schema 1 skizzierte und weiter unten näher ausgeführte Weg beschritten. Als Schlüsselreaktionen erweisen sich hierbei die *O*-Alkylierungen<sup>7a, 7b)</sup>, *S*-Alkylierungen<sup>1,6)</sup> (Reakt. (a)) sowie die Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen (c),

<sup>4)</sup> A. C. Satterthwait und W. P. Jencks, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7045 (1974).

<sup>5)</sup> H. Saitô und K. Nukada, Tetrahedron **22**, 3313 (1966).

<sup>6)</sup> W. Walter und C. O. Meese, Chem. Ber. **109**, 922 (1976), dort weitere Literatur.

<sup>7) 7a)</sup> M. G. Ahmed, R. W. Alder, G. H. James, M. L. Sinnott und M. C. Whiting, Chem. Commun. **1968**, 1533. – <sup>7b)</sup> M. G. Ahmed und R. W. Alder, ebenda **1969**, 1389.

(d) und (f); diese Prozesse verlaufen unter Beibehaltung der Konfiguration der Amide<sup>8a)</sup>, Thioamide<sup>8b)</sup> bzw. Imidsäure- und Thioimidsäureester<sup>9, 10)</sup>. Um die Isomerie- und Isomerisierungseffekte in der Reihe der Imidsäureester **5** zu erhellen, wurden die Untersuchungen im folgenden auf die S-analogen Ester **6** ausgedehnt.

### Imidsäure- und Thioimidsäure-methylester

Die Konfigurationsisomerie der Thioimidsäureester ist mit einer Reihe von Methoden untersucht worden<sup>6)</sup>. Diese Verbindungen liegen, soweit nicht sterische Effekte dominieren, in einem meßbaren *E/Z*-Gleichgewicht vor. Im Falle der Thiobenzimid säure-methylester **6a–I** liefern die Signallagen der *S*-Methyl- und *N*-Alkylprotonenresonanzen die notwendigen Informationen über die Lage der Isomeriegleichgewichte, da die Signale der Substituenten R<sup>2</sup> in der *E*-Form und die SCH<sub>3</sub>-Signale in der *Z*-Form wegen des diamagnetischen Ringstromes des Arylsubstituenten R<sup>1</sup> in den NMR-Spektren durchweg bei höherem Feld auftreten<sup>6)</sup>.

Tab. 1. Beeinflussung des *E/Z*-Verhältnisses von **5a** und **6a** durch Zugabe eines 2.5-molaren Überschusses verschiedener Phenole<sup>a)</sup>

Zugesetztes Phenol <sup>b)</sup> 4-R - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - OH R	<b>5a</b> ( <i>E:Z</i> ) <sup>c)</sup>	<b>6a</b> ( <i>E:Z</i> ) <sup>d)</sup>
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	92.8:7.2	26.4:73.6
CH <sub>3</sub>	92.8:7.2	24.1:75.9
H	88.7:11.3	19.8:80.2
F	85.0:15.0	19.5:80.5
Cl	83.5:16.3	17.3:82.7
Br	82.5:17.5	16.1:83.9

<sup>a)</sup> Die OCH<sub>3</sub>-Signale von **5** werden in diesen Lösungsmitteln bei  $\delta = 3.83 (\pm 0.04)$  *E*,  $3.46 (\pm 0.09)$  *Z* registriert. Das Methinseptett liegt bei  $\delta = 3.32 (\pm 0.27)$  *E*,  $4.25 (\pm 0.05)$  *Z*. Die SCH<sub>3</sub>-Signale von **6** treten bei  $\delta = 2.24 (\pm 0.04)$  *E* und  $1.85 (\pm 0.08)$  *Z* auf, das Methinseptett bei  $\delta = 3.41 (\pm 0.2)$  *E* und  $4.04 (\pm 0.15)$  *Z*.

<sup>b)</sup> 60 mg **5a** bzw. 66 mg **6a** in einem Gemisch aus 10<sup>-3</sup> mol Phenol und 0.3 ml Nitrobenzol, bei +37°C gemessen.

<sup>c)</sup> CDCl<sub>3</sub>: 98% *E*, 2% *Z*; OCH<sub>3</sub> (3.78 *E*, 3.63 *Z*). CD<sub>3</sub>OD: 93% *E*, 7% *Z*; OCH<sub>3</sub> (3.75 *E*, 3.63 *Z*).

<sup>d)</sup> CDCl<sub>3</sub>: 46% *E*, 56% *Z*; SCH<sub>3</sub> (2.35 *E*, 2.02 *Z*)<sup>6)</sup>. CD<sub>3</sub>OD: 31% *E*, 69% *Z*; SCH<sub>3</sub> (2.32 *E*, 2.06 *Z*).

Die Benzimid säureester **5** liegen dagegen – wie auch am Beispiel des *N*-Methylbenzimid säure-methylesters (**5a**) mit Hilfe von Dipolmessungen gezeigt worden ist<sup>11)</sup> – in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel nur in einer, nämlich der *E*-Konfiguration, vor (Zuordnung s. u.). Die Auswertung der NMR-Spektren der Imidsäureester **5a–j** zeigt, daß in Deuteriochloroform als Lösungsmittel ein geringer *Z*-Anteil von 0.8 bis 2.0% nachzuweisen ist; er erhöht sich bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel auf 5–8% und erreicht in einem Lösungsmittelgemisch aus Nitrobenzol und Phenol 18%.

<sup>8) 8a)</sup> W. E. Stewart und T. H. Sidall III, Chem. Rev. 70, 517 (1970). – <sup>8b)</sup> W. Walter und H. P. Kubersky, J. Mol. Struct. 11, 207 (1972).

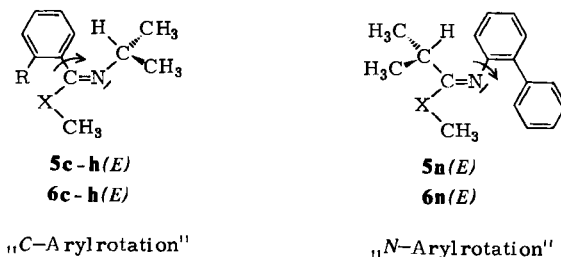
<sup>9)</sup> Beispiele hierzu s. Lit. <sup>1, 2, 6, 10)</sup>.

<sup>10)</sup> E. L. Yeh, R. M. Moriarty, C. L. Yeh und K. C. Ramey, Tetrahedron Lett. 1972, 2655.

<sup>11)</sup> O. Exner und O. Schindler, Helv. Chim. Acta 55, 1921 (1972).

Die gleiche Begünstigung der *Z*-Form in diesen protischen Lösungsmitteln findet sich auch bei den *S*-analogen Derivaten **6**; sie ist durch die dipolare Stabilisierung sowie die Bildung starker Wasserstoffbrückenassoziate der phenolischen OH-Gruppe mit dem freien Elektronenpaar des Iminostickstoffatoms zu erklären. Tab. 1 zeigt am Beispiel von **5a** und **6a** den Zusammenhang zwischen dem verwendeten Lösungsmittelgemisch und den *E/Z*-Verhältnissen.

Als Folge der Prochiralität der Isopropylgruppe<sup>12)</sup> sind in den NMR-Spektren der *ortho*-substituierten *N*-Isopropylimidsäure- und *N*-Isopropylthioimidsäureester **5**, **6** in der *E*-Form temperaturabhängige Signalaufspaltungen zu registrieren. Diese Anisochronie der Isopropylmethylresonanzen verrät die Existenz von Rotationsenantiomeren, deren Temperaturabhängigkeit spiegelt die gehinderte Rotation um die Iminokohlenstoff-Arylbindung (Racemisierung bzw. Topomerisierung<sup>13)</sup> wider (*C*-Arylrotation).



Die zweite denkbare Möglichkeit, daß die Rotation um die Iminostickstoff-Isopropylkohlenstoffbindung bei einem zur Iminebene senkrecht gestellten 2-substituierten Arylrest sterisch gehindert ist, kann anhand der Messungen an den Verbindungen **5n** und **6n** ausgeschlossen werden: Obgleich der *N*-(2-Biphenyl)-Rest als sterisch äußerst anspruchsvoll anzusehen ist, kann bei **5n** und **6n** in der *E*-Form erst bei tiefer Temperatur eine Anisochronie der *C*-Isopropylresonanzen nachgewiesen werden. Aus der Signalaufspaltung  $\Delta\nu$  dieser Methyl dubletts und der Koaleszenztemperatur  $T_c$  lassen sich die Barrieren der *N*-Arylrotation nach der bekannten Näherungsgleichung<sup>14)</sup> bestimmen. Für **6n** (*E*) resultiert dann ein  $\Delta G_c^\ddagger$ -Wert von  $\approx 34.7$  kJ/mol ( $\Delta\nu \approx 35$  Hz,  $T_c = -103^\circ\text{C}$ ) und für **5n** (*E*) ein solcher von  $\approx 42.0$  kJ/mol ( $\Delta\nu = 33$  Hz,  $T_c = -69^\circ\text{C}$ )<sup>15a)</sup>. Danach dürfte die Barriere der *N*-Arylrotation bei **5b-j**, **6b-j** noch wesentlich niedriger liegen<sup>15b)</sup>.

Obgleich die durch die *C*-Arylrotation bedingten Signalaufspaltungen der *N*-Isopropylgruppe gering sind und daher im Falle der Verbindungen **5c, f, h** und **6j** keine dynamischen NMR-Messungen zulassen, geht aus den ermittelten  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werten hervor, daß diese Rotation wegen des größeren van-der-Waals-Radius des Schwefels bei **6** stärker gehindert ist als bei **5**. Der größere Raumbedarf des Schwefelatoms bewirkt darüber hinaus auch einen drastischen Anstieg der Rotationsbarrieren mit wachsenden sterischen Ansprüchen der

<sup>12)</sup> W. B. Jennings, Chem. Rev. **75**, 307 (1975).

<sup>13)</sup> G. Binsch, E. L. Eliel und H. Kessler, Angew. Chem. **83**, 618 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 570 (1971).

<sup>14)</sup>  $\Delta G_c^\ddagger$  (kJ/mol) =  $0.0191 \cdot T_c \cdot \lg T_c / \Delta\nu$ ,  $T_c$  in K und  $\Delta\nu$  in Hz; s. a. H. Kessler, Angew. Chem. **82**, 237 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 219 (1970).

<sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> **6n**: Lösungsmittel  $\text{CS}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:1); **5n**: Lösungsmittel 0.1 g 4-Chlorphenol in 0.4 ml  $\text{CDCl}_3$ . Der Fehler der  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte beträgt für **5n** und **6n** ca.  $\pm 2.5$  kJ/mol. — <sup>15b)</sup> E. Schleusener und C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta **55**, 986 (1972).

*ortho*-Substituenten R (Tab. 2). Da bei höheren Temperaturen Verbreiterungen der Isopropylsignale als Folge der Austauschverbreiterung durch *E/Z*-Isomerisierung zu beobachten ist, sind Messungen in Säuren als Lösungsmittel angezeigt. Die Protonierung des Iminostickstoffatoms ändert dabei erwartungsgemäß nichts an der *C*-Arylrotationsbarriere in der *E*-Form (vgl. **6d**).

Tab. 2.  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte der Iminokohlenstoff-Arylrotation bei **5** und **6** (bzw. **3** und **4**)

Nr.	Lösungsmittel	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Signale $\Delta\nu^a)$ (Hz)	T <sub>c</sub> (°C)	$\Delta G_c^\ddagger$ <sup>b)</sup> (kJ/mol)
<b>5d</b>	CDCl <sub>3</sub>	6.0	-11	58.2
<b>5e</b>	CDCl <sub>3</sub>	10.3 <sup>a)</sup>	+8	61.1
<b>5g</b>	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	7.0	+7.5	61.9
<b>5i</b>	CDCl <sub>3</sub>	3.0	-20	57.6
<b>6c</b>	CDCl <sub>3</sub>	8.0	-27	54.0
<b>6d</b>	CHBr <sub>3</sub>	10.5	+90	80.0
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	8.5	+87	80.0
<b>6e</b>	CHCl <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	9.5	+120	87.0
<b>6f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH <sup>c)</sup>	6.5	+84	79.9
<b>6g</b>	CHCl <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	12.0	+157	95.0
<b>6h</b>	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H + 50 Vol-% C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	2.5	> +90	> 84.1
<b>6i</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	2.7	+91	84.3

<sup>a)</sup> Tieftemperaturaufspaltung der Methyl dubletts der Isopropylgruppen von **5** (*E*) und **6** (*E*); **5e** bei 90 MHz gemessen, sonst bei 60 MHz.

<sup>b)</sup> Fehler  $\pm 0.7$  kJ/mol.

<sup>c)</sup> S. Tab. 3.

Eine Stütze der oben angesprochenen Konfigurationszuordnung ist in den Signalaufspaltungen in den NMR-Spektren der 2-Fluorbenzimid säure- und 2-Fluororthio benzimid säure-methylester **5c** und **6c** sowie ihren Salzen **3c** und **4c** zu sehen, die bei den übrigen *ortho*-substituierten Derivaten nicht auftreten. Die Methinresonanzen der Isopropylreste der *E*-Formen und die XCH<sub>3</sub>-Protonensignale der *Z*-Formen zeigen infolge von <sup>19</sup>F-H-Fernkopplungen Dublettstruktur. In Übereinstimmung mit den häufig beobachteten über den Raum reichenden Kopplungen der Fluorkerne <sup>16-19)</sup> dürfte daher den in Schema 2 beschriebenen Konformationen der *N*-Isopropyl- und XCH<sub>3</sub>-Reste eine entscheidende Rolle zukommen, da so eine optimale Annäherung der koppelnden Protonensorten an den Fluorsubstituenten ermöglicht wird (Abb. 1).

Erwartungsgemäß <sup>6)</sup> verschmelzen die Resonanzsignale, die den *E/Z*-isomeren Thioimid säure-methylestern **6** zuzuordnen sind, bei höherer Temperatur. Da die hier untersuchten *N*-Alkylimid säureester **5** in Nitrobenzol/Phenol als Lösungsmittel einen *Z*-Anteil bis zu 18% aufweisen, werden auch diese Verbindungen einer näherungsweisen Bestimmung der  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte der *Z*→*E*-Isomerisierung an der CN-Doppelbindung zugänglich. In Tab. 3 sind die Ergebnisse der nach Lit. <sup>14)</sup> durchgeführten dynamischen NMR-Messun-

<sup>16)</sup> K. L. Servis und K. N. Fang, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6712 (1968).

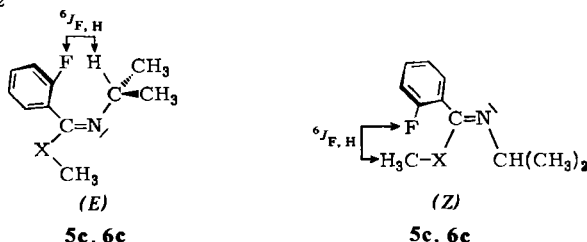
<sup>17)</sup> G. W. Gribble und J. R. Douglas jr., J. Am. Chem. Soc. **92**, 5764 (1970).

<sup>18)</sup> H. J. Lohrlich, Diplomarbeit, Techn. Univ. Berlin 1974.

<sup>19)</sup> H. Fritz, T. Winkler und W. Küng, Helv. Chim. Acta **58**, 1822 (1975); dort weitere Literatur.

gen zusammengefaßt. Die Barrieren der Verbindungen **6k** (59.4 kJ/mol) und **6l** (55.7 kJ/mol), jeweils in  $\text{CDCl}_3$  gemessen, sind bereits früher bestimmt worden; **6m** liegt in Lösung zu 100% in der *Z*-Form vor<sup>6)</sup>.

Schema 2



Nr.	${}^6J_{F,H}$ (Hz) <sup>a)</sup> (Signal, $\delta$ -Wert)	Lösungs- mittel	Nr.	${}^6J_{F,H}$ (Hz) (Signal, $\delta$ -Wert)	Lösungsmittel
<b>5c</b>	1.6 (CH 3.29)	$\text{CDCl}_3$	<b>5c</b>	0.9 (OCH <sub>3</sub> , 3.56)	$\text{CD}_3\text{OD}$
<b>6c</b>	1.7 (CH 3.39)	$\text{CDCl}_3$	<b>6c</b>	0.6 (SCH <sub>3</sub> , 2.05)	$\text{CDCl}_3$
			<b>3c</b>	1.0 (OCH <sub>3</sub> , 4.30)	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ , $\text{D}_2\text{SO}_4$
			<b>4c</b>	0.5 (SCH <sub>3</sub> , 2.55)	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$

<sup>a)</sup> Die Fernkopplung  ${}^6J_{F,H}$  läßt sich bei den Salzen **3c** (*E*) und **4c** (*E*) wegen der Kopplung des Methinprotons zum Imidiumproton nicht mehr auflösen.

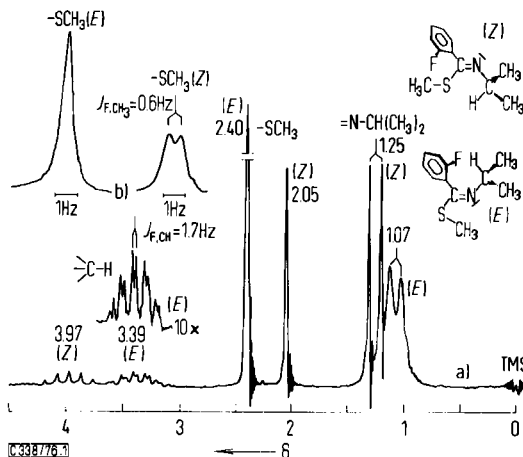
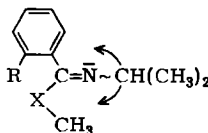


Abb. 1.  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **6c** in Deuteriochloroform bei  $-21^\circ\text{C}$ . a) Übersichtsspektrum, zu erkennen ist die beginnende Verbreiterung des Methylquartetts der *E*-Form und die Dublettstruktur des Methinseptetts (10-fache Verstärkung). b) Dehnung der  $\text{SCH}_3$ -Signale

Genauere Daten über die Isomerisierungsbarrieren und damit eine Kontrolle der Eignung dynamischer Messungen in den verwendeten Lösungsmitteln sollten von der kinetischen Verfolgung der *E/Z*-Gleichgewichtseinstellung zu erwarten sein. Dazu wurden die Thioimidsäure-methylester **6b**, **d**, **e**, die im Kristall (ebenso wie **6g**, **i**, **j**) zu 100% in der *E*-Form



Tab. 3. Dynamische NMR-Messungen zur *E/Z*-Isomerisierung bei Imidsäure- und Thioimidsäuremethylestern (bei 60 MHz)

Nr.	Lösungsmittel <sup>a)</sup>	% <i>Z</i>	Beobachtete Signale ( $\delta$ -Werte)	$\Delta\nu$ (Hz)	$T_c$ (°C)	$\Delta G_c^+$ <sup>b)</sup> (kJ/mol)
5a	A	11.3	OCH <sub>3</sub> (3.82 <i>E</i> , 3.52 <i>Z</i> )	18	94	79.1
5b	A	18.3	OCH <sub>3</sub> (3.81 <i>E</i> , 3.52 <i>Z</i> )	17.5	89	78.2
5c	A	15.3	OCH <sub>3</sub> (3.82 <i>E</i> , 3.52 <i>Z</i> )	18	94	79.1
5d	A	11	OCH <sub>3</sub> (3.82 <i>E</i> , 3.42 <i>Z</i> )	24	105	80.8
5e	A	10	OCH <sub>3</sub> (3.85 <i>E</i> , 3.47 <i>Z</i> )	23	110	82.0
5f	A	9	OCH <sub>3</sub> (3.84 <i>E</i> , 3.41 <i>Z</i> )	26	108	81.2
5g	A	12	OCH <sub>3</sub> (3.81 <i>E</i> , 3.37 <i>Z</i> )	26.5	105	80.3
5h	A	8	OCH <sub>3</sub> (3.87 <i>E</i> , 3.54 <i>Z</i> )	20	92	78.7
5i	A	14	OCH <sub>3</sub> (3.97 <i>E</i> , 3.42 <i>Z</i> ) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH (1.08 <i>E</i> , 1.36 <i>Z</i> )	32 16.5	112 103	81.6 81.6
6a	A	80.2	SCH <sub>3</sub> (2.33 <i>E</i> , 1.93 <i>Z</i> )	24	136	87.9
	B	44.3	SCH <sub>3</sub> (2.38 <i>E</i> , 2.02 <i>Z</i> )	21.5	120	84.5 <sup>b)</sup>
6b	A	73.1	SCH <sub>3</sub> (2.25 <i>E</i> , 1.90 <i>Z</i> )	21	117	84.1
	C	61	SCH <sub>3</sub> (2.38 <i>E</i> , 2.08 <i>Z</i> )	18	105	81.6
6c	A	59.6	SCH <sub>3</sub> (2.28 <i>E</i> , 1.93 <i>Z</i> )	21	143	89.5
	B	43	SCH <sub>3</sub> (2.37 <i>E</i> , 1.98 <i>Z</i> )	23.5	133.5	87.0
6d	A	49	SCH <sub>3</sub> (2.24 <i>E</i> , 1.85 <i>Z</i> )	23.5	151.5	91.2
	C	47	SCH <sub>3</sub> (2.42 <i>E</i> , 2.00 <i>Z</i> )	25	140	88.3
6e	A	46	SCH <sub>3</sub> (2.20 <i>E</i> , 1.83 <i>Z</i> )	22	151	91.2
	C	46.4	SCH <sub>3</sub> (2.40 <i>E</i> , 1.98 <i>Z</i> )	25.5	143	89.1
6f	A	64	SCH <sub>3</sub> (2.23 <i>E</i> , 1.71 <i>Z</i> )	31	162	92.5
	C	60	SCH <sub>3</sub> (2.36 <i>E</i> , 1.88 <i>Z</i> )	29	148	89.5
6g	A	63.8	SCH <sub>3</sub> (2.40 <i>E</i> , 1.98 <i>Z</i> )	25	152	91.2
	B	49.5	SCH <sub>3</sub> (2.31 <i>E</i> , 1.77 <i>Z</i> )	32.5	142	87.9
6h	A	79	SCH <sub>3</sub> (2.26 <i>E</i> , 1.86 <i>Z</i> )	24	141	88.7
	C	56	SCH <sub>3</sub> (2.43 <i>E</i> , 2.04 <i>Z</i> )	23.5	132	87.0
6i	B	23	SCH <sub>3</sub> (2.45 <i>E</i> , 1.65 <i>Z</i> )	48	155	89.5
6j	B	44	SCH <sub>3</sub> (2.36 <i>E</i> , 2.01 <i>Z</i> )	20.5	109	82.2
6n	D	21	SCH <sub>3</sub> (2.31 <i>E</i> , 2.16 <i>Z</i> )	9	-21	55.2

<sup>a)</sup> Lösungsmittel A: 0.17 g Phenol in 0.45 g Nitrobenzol gelöst; zur Messung werden  $4 \cdot 10^{-4}$  mol Ester zugesetzt. B: Nitrobenzol; C: Bromoform; D: Deuteriochloroform.

<sup>b)</sup> Die Fehler der  $\Delta G_c^+$ -Werte betragen bei  $5 \pm 1.3$  kJ/mol und bei  $6 \pm 0.9$  kJ/mol. Es wird der Prozeß mit der niedrigeren Barriere gemessen, z. B. *Z*  $\rightarrow$  *E* bei [*Z*] < [*E*].

vorliegen, bei niedriger Temperatur in Deuteriochloroform gelöst und im NMR-Spektrometer bei konstanter Temperatur der Isomerisierung überlassen (Schema 1: Prozeß (e) der *E*  $\rightarrow$  *Z*-Isomerisierung). In gleicher Weise können die Imidiumsäure-methylester-Salze **3c** – **e**, **g**, **h** sowie zur Kontrolle der Methode **4b** (alle Salze liegen in fester Form in der *Z*-Konfiguration vor) bei ca.  $-40^\circ\text{C}$  gelöst und mit einem 100 bis 200-molaren Überschuß Pyridin in die Basen **5** bzw. **6** mit der *Z*-Konfiguration umgewandelt werden, da sich die

Deprotonierung auch bei dieser Temperatur sehr rasch vollzieht. Die Gleichgewichtseinstellung wird bei konstanter Temperatur durch Integration der OCH<sub>3</sub>- bzw. SCH<sub>3</sub>-Resonanzen NMR-spektroskopisch verfolgt (gemäß Reaktion (c) in Schema 1). Die kinetischen Daten und Resonanzlagen der beobachteten Signale gehen aus Tab. 4 hervor.

Tab. 4. Kinetische Daten der Z → E-Isomerisierung (5c–e, g, h, 6b) und E → Z-Isomerisierung (6b, d, e) bei Imidsäureestern und Thioimidsäureestern<sup>a)</sup>

Nr.	Methode <sup>b)</sup> (beobachtete Signale, δ-Werte)	Temp. (°C)	Lösungs- mittel <sup>c)</sup>	Gleich- gewicht (% E)	$k \cdot 10^{-4}$ (s <sup>-1</sup> )	$\Delta G_T^\ddagger$ (kJ/mol) <sup>d)</sup>
5c	A (OCH <sub>3</sub> : 3.78 E, 4.05 Z)	-15	CDCl <sub>3</sub> + 30% Pyridin	99.5	6.35 (Z → E)	78.7 (Z → E)
					0.04 (E → Z)	89.5 (E → Z)
5d	A (OCH <sub>3</sub> : 3.80 E, 3.93 Z)	-15	CDCl <sub>3</sub> + 30% Pyridin	99.0	3.11 (Z → E)	80.2 (Z → E)
					0.03 (E → Z)	90.2 (E → Z)
5e	A (OCH <sub>3</sub> : 3.81 E, 3.97 Z)	-15	CDCl <sub>3</sub> + 30% Pyridin	98.0	1.65 (Z → E)	81.5 (Z → E)
					0.04 (E → Z)	89.5 (E → Z)
5g	A (OCH <sub>3</sub> : 3.80 E, 3.87 Z)	-15	CDCl <sub>3</sub> + 40% Pyridin	99.0	3.25 (Z → E)	80.1 (Z → E)
					0.03 (E → Z)	90.0 (E → Z)
5g	A (OCH <sub>3</sub> : 3.80 E, 3.90 Z)	-16	CDCl <sub>3</sub> + 20% Pyridin	99.0	3.67 (Z → E)	79.5 (Z → E)
					0.04 (E → Z)	89.2 (E → Z)
5h	A (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : 1.10 E, 1.28 Z, J = 6 Hz)	-15	CDCl <sub>3</sub> + 30% Pyridin	99.0	2.48 (Z → E)	80.7 (Z → E)
					0.03 (E → Z)	90.2 (E → Z)
6b	A (SCH <sub>3</sub> : 2.37 E, 1.99 Z)	-10	CDCl <sub>3</sub> + 30% Pyridin	43.3	0.66 (Z → E)	85.2 (Z → E)
					0.87 (E → Z)	84.6 (E → Z)
6b	B (SCH <sub>3</sub> : 2.37 E, 2.04 Z)	-10	CDCl <sub>3</sub>	45.0	1.45 (Z → E)	83.5 (Z → E)
					1.77 (E → Z)	83.0 (E → Z)
6d	B (SCH <sub>3</sub> : 2.43 E, 1.99 Z)	+10	CDCl <sub>3</sub>	55.5	1.21 (Z → E)	90.4 (Z → E)
					0.97 (E → Z)	90.9 (E → Z)
6e	B (SCH <sub>3</sub> : 2.39 E, 1.95 Z)	+10	CDCl <sub>3</sub>	51.9	1.33 (Z → E)	90.2 (Z → E)
					1.23 (E → Z)	90.4 (E → Z)

<sup>a)</sup> Es wurden die Integrale der beobachteten Signale nach dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung<sup>20)</sup> ausgewertet; die Korrelationskoeffizienten liegen zwischen 0.991 und 0.998.

<sup>b)</sup> Methode A: Gleichgewichtseinstellung der nach (c) (Schema 1) aus den Salzen dargestellten Basen 5 (Z) und 6 (Z); Methode B: Gleichgewichtseinstellung der bei tiefen Temperaturen gelösten Basen 6 (E).

<sup>c)</sup>  $4 \cdot 10^{-4}$  mol Salz bzw. Base in 0.4 ml Lösungsmittel.

<sup>d)</sup> Der Fehler der  $\Delta G_T^\ddagger$ -Werte beträgt bei 6 und 5 (Z → E)  $\pm 0.8$  kJ/mol, bei 5 (E → Z)  $\pm 2.5$  kJ/mol.

### Imidiumsäure- und Thioimidiumsäure-methylester-Salze

Zur Sicherung des Mechanismus der Isomerisierung bei Imidsäureestern ist es wichtig, die Energiebarrieren der Rotation um die CN-Doppelbindung bei den Salzen 3 und 4 in Abhängigkeit von sterischen und mesomeren Einflüssen zu kennen. Die Konfigurationszuordnung der NMR-Signale der Salze 3 und 4<sup>1)</sup> gelingt leicht, wenn die in ihrer Konfiguration bekannten Basen 5 und 6 unter Kühlung in starken Säuren gelöst werden. Der Vergleich der Resonanzlagen (zu ersehen an den Signalen der XCH<sub>3</sub>- und N-Alkylprotonen) mit denen der nach der Alkylierung der Amide und Thioamide gewonnenen Salze

<sup>20)</sup> A. A. Frost und W. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1964.



(nach (a), Schema 1) zeigt dann, daß diese dabei ausschließlich in der *Z*-Konfiguration zu erhalten sind. Die zunehmende Verdrillung des Arylrestes spiegelt sich auch in den Resonanzlagen der  $\text{SCH}_3$ -Gruppen wider, die in der Reihe  $[\delta_{\text{SCH}_3}(\text{Z})]$ , Salze **4** (*Z*) in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  gelöst] **4b** (2.52), **4j** (2.46), **4c** (2.45), **4d** (2.38), **4e** (2.36), **4h** (2.33), **4f** (2.31), **4g** (2.30) und **4i** (2.21) bei höherem Feld auftreten.

Im Falle der 2-Fluorverbindungen **3c** und **4c** ist die *Z*-Form in den NMR-Spektren der Salze an der Dublettstruktur der  $\text{XCH}_3$ -Signale zu erkennen (Schema 2).

Die *N*-Methylester-Salze **3a** und **4a** unterliegen in sauren Lösungsmitteln, die keine Basenkatalyse zulassen, auch bei höheren Temperaturen in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen<sup>2, 1)</sup> keiner meßbaren oder einer außerordentlich langsamen Isomerisierung. Dagegen liegt die Energiebarriere der Rotation um die CN-Doppelbindung bei dem *N*-Phenylbenzimidiumsäure-methylester-Salz (**3k**) so niedrig, daß eine dynamische Ermittlung der  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte in verschiedenen Lösungsmitteln möglich wird (Tab. 5).

Tab. 5. Dynamische NMR-Messungen der *E/Z*-Isomerisierung des *N*-Phenylbenzimidiumsäure-methylester-Salzes (**3k**)<sup>a)</sup> (bei 60 MHz, Koaleszenz der  $\text{OCH}_3$ -Signale beobachtet)

Lösungsmittel	<i>E</i> : <i>Z</i>	$\Delta\nu$ (Hz)	$T_c$ (°C)	$\Delta G_c^\ddagger$ (kJ/mol) <sup>b)</sup>
$\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}^c)$	32:68	14	125	87.0
$\text{H}_2\text{SO}_4$	28:72	11.5	122	87.0
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	32:68	11.5	122	87.0

<sup>a)</sup> **3k** wurde aus **5k** und den angeführten Säuren hergestellt, die auch als Lösungsmittel dienten.

<sup>b)</sup> Fehler  $\pm 0.8$  kJ/mol, Prozeß *E*  $\rightarrow$  *Z*, berechnet nach Lit.<sup>14)</sup>.

<sup>c)</sup>  $\delta$ -Werte ( $\text{OCH}_3$ ): 4.66 *E*, 4.42 *Z* bei  $+37^\circ\text{C}$ .

Tab. 6. Kinetische Daten der Rotation um die CN-Doppelbindung bei den Salzen **3b**–**d** und **3k**–**m**)<sup>a)</sup>

Nr.	Temp. (°C)	Lösungsmittel ( $\text{OCH}_3$ , $\delta$ -Werte)	Gleichgewicht (% <i>Z</i> )	$k \cdot 10^{-4}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Delta G_T^\ddagger$ (kJ/mol) <sup>b)</sup>
<b>3b</b>	+68	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (4.30 <i>Z</i> , 4.23 <i>E</i> )	91.8	22.60 ( <i>E</i> $\rightarrow$ <i>Z</i> )	101.1 ( <i>E</i> $\rightarrow$ <i>Z</i> )
				2.01 ( <i>Z</i> $\rightarrow$ <i>E</i> )	107.9 ( <i>Z</i> $\rightarrow$ <i>E</i> )
<b>c</b>	+68	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (4.30 <i>Z</i> , 4.22 <i>E</i> )	91.4	1.93 ( <i>E</i> $\rightarrow$ <i>Z</i> )	108.1 ( <i>E</i> $\rightarrow$ <i>Z</i> )
				0.18 ( <i>Z</i> $\rightarrow$ <i>E</i> )	114.8 ( <i>Z</i> $\rightarrow$ <i>E</i> )
<b>d</b>	+107	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}^c)$	84.7	3.71 ( <i>E</i> $\rightarrow$ <i>Z</i> )	118.8 ( <i>E</i> $\rightarrow$ <i>Z</i> )
				0.67 ( <i>Z</i> $\rightarrow$ <i>E</i> )	124.2 ( <i>Z</i> $\rightarrow$ <i>E</i> )
<b>k</b>	0	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (4.58 <i>E</i> , 4.37 <i>Z</i> )	60.6	0.98 ( <i>E</i> $\rightarrow$ <i>Z</i> )	87.6 ( <i>E</i> $\rightarrow$ <i>Z</i> )
				0.64 ( <i>Z</i> $\rightarrow$ <i>E</i> )	88.5 ( <i>Z</i> $\rightarrow$ <i>E</i> )
<b>l</b>	+68	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (4.68 <i>E</i> , 4.28 <i>Z</i> )	65.3	10.10 ( <i>E</i> $\rightarrow$ <i>Z</i> )	103.5 ( <i>E</i> $\rightarrow$ <i>Z</i> )
				5.38 ( <i>Z</i> $\rightarrow$ <i>E</i> )	105.2 ( <i>Z</i> $\rightarrow$ <i>E</i> )
<b>m</b>	+37.5	$\text{H}_2\text{SO}_4^d)$	81.0	7.50 ( <i>E</i> $\rightarrow$ <i>Z</i> )	94.6 ( <i>E</i> $\rightarrow$ <i>Z</i> )
				1.71 ( <i>Z</i> $\rightarrow$ <i>E</i> )	98.4 ( <i>Z</i> $\rightarrow$ <i>E</i> )

<sup>a)</sup> Die Salze **3** (*E*) werden durch Tieftemperaturprotonierung der Basen **5** (*E*) mit dem Lösungsmittel gewonnen. Verfolgt wurde der Prozeß der *E*  $\rightarrow$  *Z*-Isomerisierung.

<sup>b)</sup> Fehler  $\pm 0.8$  kJ/mol.

<sup>c)</sup> Ohne inneren Standard gemessen, das  $\text{OCH}_3(\text{Z})$ -Signal liegt um 3.5 Hz bei niedrigerem Feld.

<sup>d)</sup> Ohne inneren Standard gemessen, das  $\text{OCH}_3$ -Signal der *Z*-Form liegt um 27 Hz bei höherem Feld (bei 60 MHz gemessen).

Mit meßbar höherer Geschwindigkeit als **3a** isomerisieren die *N*-Isopropyl-Salze. Zur Bestimmung der kinetischen Daten der Salze **3b–d** und **3k–m** wurden, wie früher im Falle der Thioimidiumsäureester-Salze beschrieben<sup>1)</sup>, die Imidsäureester in Trifluoressigsäure oder Trifluormethansulfonsäure gelöst (es entstehen die Salze der *E*-Konfiguration) und die Änderung der Intensität der OCH<sub>3</sub>-Signale NMR-spektroskopisch bei konstanter Temperatur verfolgt. In Tab. 6 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

## Diskussion

Die Imidsäure-methylester **5** zeigen hinsichtlich der Lösungsmittelabhängigkeit des *E/Z*-Gleichgewichtes und der *E/Z*-Isomerisierungsbarrieren Analogien mit den Thioimid-säureestern **6**. So nimmt infolge von Wasserstoffbrückenbindungen zum Iminostickstoffatom der *Z*-Anteil bei **5a** in gleichem Ausmaß um 10% zu wie bei **6a**, wenn zur Lösung Phenole ansteigender Acidität zugesetzt werden (Tab. 1). Als Folge der starken Wasserstoffbrücken zum Iminostickstoffatom im planaren Grundzustand sind alle  $\Delta G^\ddagger$ -Werte der Isomerisierung in diesen Lösungsmitteln gegenüber denen in nicht-protischen Lösungsmitteln (um durchschnittlich 2.6 kJ/mol) erhöht. Desgleichen zeigen die Isomerisierungsbarrieren der Ester **5** den gleichen Verlauf, wie er bei den Verbindungen **6** auftritt:

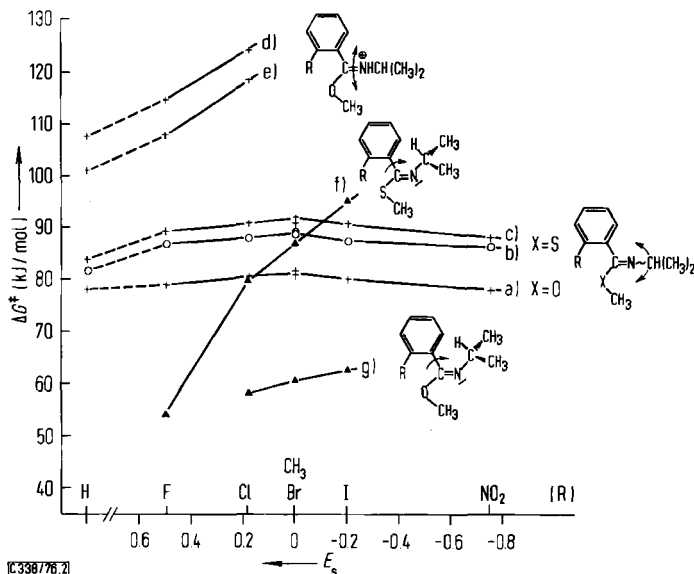


Abb. 2. Diagramm der freien Aktivierungsenthalpien der innermolekularen Bewegungsprozesse bei *ortho*-substituierten *N*-Isopropylimidsäureestern **5**, *N*-Isopropylthioimidsäureestern **6** und den Salzen **3** und **4** in Abhängigkeit von den  $E_s$ -Werten<sup>21)</sup> des *ortho*-Substituenten R.

Dynamische NMR-Messungen zur *E/Z*-Isomerisierung von a) **5** in Nitrobenzol/Phenol (Tab. 3), b) **6** in Nitrobenzol bzw. Bromoform und c) **6** in Nitrobenzol/Phenol (Tab. 3).

d) Kinetische Messungen der *Z* → *E*-Isomerisierung und

e) der *E* → *Z*-Isomerisierung bei den Salzen **3** (Tab. 6).

f) Freie Aktivierungsenthalpie der Rotation um die Iminokohlenstoff-Arylbindung bei **6** und g) bei **5** (Tab. 2)

<sup>21)</sup> R. W. Taft in *Steric Effects in Organic Chemistry*, Ed. M. Newman, S. 556, John Wiley & Sons, Inc. London 1956; M. Charton, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 615 (1969).

eine flache Kurve mit einem Maximum bei  $E_s$ -Werten<sup>21)</sup> um Null (Abb. 2). Ein solcher Verlauf der Isomerisierungsbarrieren bei einer substituierten Reihe<sup>22)</sup> kann als charakteristisch für den – im Falle von Thioimidsäureestern auch nachgewiesenen<sup>6)</sup> – Iminostickstoffinversionsprozeß als Mechanismus für die *E/Z*-Isomerisierung angesehen werden. Durch die *ortho*-Substitution im Arylrest  $R^1$  wird die Gleichgewichtskonformation dieses Substituenten gegen die Iminebene verdrillt. Neben sterischen Wechselwirkungen des Restes  $R$ , die sich vor allem gegenüber  $R^2$  in der *E*-Konfiguration auswirken sollten, und die zur Absenkung der Inversionsbarriere führen, tritt durch die Verdrillung eine sterische Mesomeriehemmung mit dem Iminsystem ein, wodurch andererseits eine Erhöhung der  $\Delta G^\ddagger$ -Werte bewirkt wird. Dies ist wegen größerer sterischer Wechselwirkungen des Schwefelatoms mit den 2-Substituenten besonders deutlich bei **6b** gegenüber den Substituenten ausgeprägt<sup>23)</sup>.

Aus dem gleichen Grunde verschiebt sich das *E/Z*-Gleichgewicht bei **5** und **6** durch Einführung von *ortho*-Substituenten zugunsten des *E*-Anteils (z. B. **6i, j** sowie Tab. 3 und 4). Ähnliche Beispiele für sterische Mesomeriehemmung sind bei Ketiminen<sup>24, 25)</sup>, *N*-(Arylthio)thioimidsäureestern und *N*-(Arylseleno)thioimidsäureestern<sup>26)</sup> gefunden worden. Auch die zunehmende Behinderung der Rotation um die Iminokohlenstoff-Arylbindung (Tab. 2) zeigt den erwarteten Verlauf; sie nimmt bei den Thiobenzimidäureestern wegen des größeren van-der-Waals-Radius des Schwefels wesentlich stärker zu als bei **5**. In Übereinstimmung mit den an Phanen erzielten Ergebnissen<sup>22)</sup> resultiert für die Methylgruppe bei diesem innermolekularen Bewegungsprozeß etwa der gleiche Raumbedarf wie für aromatisch gebundenes Chlor<sup>27)</sup>. Nach der  $E_s$ -Skala wird der  $CH_3$ -Gruppe in *ortho*-substituierten Benzoesäureestern die gleiche Größe wie dem Brom-Substituenten zugemessen<sup>21)</sup>.

Die gute Übereinstimmung zwischen den dynamischen und kinetischen Messungen<sup>28)</sup> (Tab. 3 und 4) belegt damit klar den Inversionsmechanismus für die Isomerisierung der Benzimidäureester. Weiterhin ist festzustellen, daß die Barrieren der *E*→*Z*-Isomerisierung bei Imidsäureestern **5** etwa genauso hoch sind wie der entsprechende Prozeß bei **6** und daß das Konzept der empirischen Substituentenparameter<sup>29, 30)</sup> auf diese Systeme

<sup>22)</sup> F. Vögtle und P. Neumann, *Tetrahedron* **26**, 5299 (1970).

<sup>23)</sup> Folgerichtig werden die höchsten Isomerisierungsbarrieren bei den *N*-Methylthiobenzimidäure-methylestern gemessen, deren Arylrest  $R^1$  weitgehend senkrecht zum Iminsystem steht und so die mesomeren und sterischen Wechselwirkungen verringert. Dadurch wurde es kürzlich möglich, die reinen *E/Z*-Konfigurationsisomeren präparativ zu trennen (z. B. 2,4,6,*N*-Tetramethylthiobenzimidäure-methylester:  $\Delta G_{E \rightarrow Z}^\ddagger = 100.7$  kJ/mol,  $\Delta G_{Z \rightarrow E}^\ddagger = 97.7$  kJ/mol, in  $CDCl_3$ : 76% *E*). W. Walter, W. Ruback und C. O. Meese, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>24)</sup> E. P. Kyba, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 5120.

<sup>25)</sup> J. Björge, D. R. Boyd, C. G. Watson und W. B. Jennings, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 757.

<sup>26)</sup> W. Walter und C. O. Meese, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 832, sowie unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>27)</sup> Die  $\Delta G_e^\ddagger$ -Werte der Iminokohlenstoff-Arylrotation bei **6c**–**g** hängen linear mit den van-der-Waals-Radien ( $\text{Å}$ ) der Substituenten  $R$  zusammen (F: 1.47, Cl: 1.77,  $CH_3$ : 1.79<sup>17)</sup>, Br: 1.92, I: 2.0). Die Korrelation ist  $r = 0.994$ .

<sup>28)</sup> Bei stark unterschiedlichen *E/Z*-Verhältnissen wird bei dynamischen NMR-Messungen der niedrigere Wert erhalten: D. Kost, E. H. Carlson und M. Raban, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 656.

<sup>29)</sup> J. Stackhouse, R. D. Baechler und K. Mislow, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3444.

<sup>30)</sup> H. Kessler und D. Leibfritz, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4289, 4293, 4297. Die  $\Delta G_e^\ddagger$ -Werte der *N*-Phenylkohlensäure- und *N*-Phenyldithiokohlensäureimid-dimethylester unterscheiden sich um 2.9 kJ/mol, s. Lit.<sup>31, 32)</sup>.

<sup>31)</sup> F. Vögtle, A. Mannscheck und H. A. Staab, *Liebigs Ann. Chem.* **708**, 51 (1967).

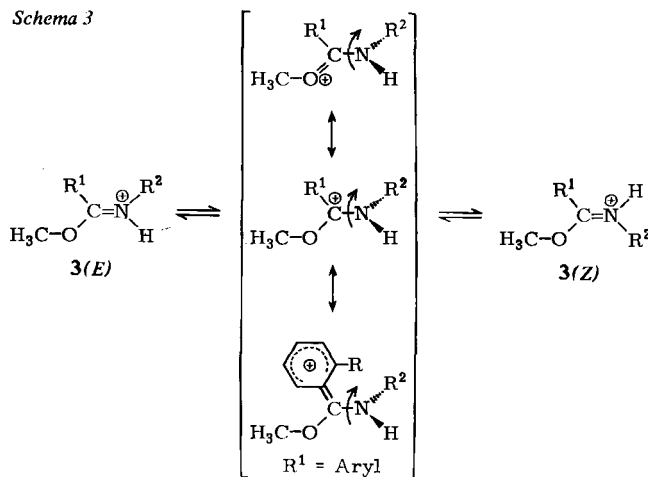
<sup>32)</sup> H. Kessler, P. Bley und D. Leibfritz, *Tetrahedron* **27**, 1687 (1971).

anzuwenden ist. Frühere Überlegungen, Imidsäureester hätten hohe Inversionsbarrieren von  $>96.3 \text{ kJ/mol}^2$ , erweisen sich damit, auch im Hinblick auf die Analogie zu den Thioimidsäureestern, als nicht stichhaltig.

Erstreckt sich der Wirkungsbereich der Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  ober- und unterhalb der Iminebene, so ist bei planarer Stickstoffinversion kein wesentlicher Einfluß auf die Höhe der Isomerisierungsbarriere zu registrieren. Bei der Rotation um die CN-Doppelbindung von **3** und **4** sind dagegen starke Effekte zu erwarten, da hier der um die CN-Bindung verdrehte Übergangszustand sterisch stärker gehindert ist als der Grundzustand *E* oder *Z*. Tab. 6 zeigt, daß dieses zutrifft.

So steigt die Rotationsbarriere bei **3c** und **3d** im Vergleich zu **3b** um 7 bis etwa  $17 \text{ kJ/mol}$  an. Den gleichen Effekt üben auch die *ortho*-Methylgruppen im *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-benzimid säure-methylester **3l** gegenüber der Verbindung **3k** aus. Eine Beschleunigung der Isomerisierung kann dagegen durch sterische Effekte, die im planaren Grundzustand wirksam werden, sowie durch mesomere Einflüsse (Stabilisierung der positiven Ladung des Imidiums systems durch aromatische Substituenten  $R^1$ ) erfolgen. Beispiele für sterische Rotationserleichterung sind die *N*-Isopropyl-Salze **3b–d** (**3a** isomerisiert auch bei höheren Temperaturen außerordentlich langsam) sowie **3m**, deren Rotationsbarrieren so meßbar werden. Auch in der Reihe der Imidiums salze **3** muß die früher getroffene Konfigurationszuordnung<sup>2)</sup> umgekehrt werden; bei den Salzen **3** ist ebenso wie bei **4** die *Z*-Konfiguration stark bevorzugt (Tab. 5, 6). Obgleich der van-der-Waals-Radius des Schwefels größer ist als der des Sauerstoffs und damit im Grundzustand *Z* bei **4** gegenüber **3** stärkere Wechselwirkungen zu erwarten wären, isomerisieren die Imidiums säure-methylester-Salze rascher als die Salze der vergleichbaren Thioimidsäureester. So wurden z. B. für die *E*→*Z*-Isomerisierung von Thioimidiums säureester-Salzen  $\Delta G^\ddagger$ -Werte von 110.9 (**4b**), 91.0 (**4k**) und 111.7 (**4l**)  $\text{kJ/mol}$  kinetisch ermittelt<sup>1)</sup>. Dies ist zu verstehen, wenn man annimmt, daß der Methoxylsauerstoff besser in der Lage ist als das Schwefelatom, die positive Ladung des Imidiums systems zu delocalisieren<sup>33)</sup>. Die gegenteilige Annahme ist früher gemacht worden<sup>10)</sup> (Schema 3).

Schema 3



<sup>33)</sup> E. N. Tsvetkov, Z. Chem. **14**, 337 (1974).

Das größere Gewicht mesomerer Grenzformeln sollte auch in den IR-Spektren der Verbindungen **3** und **5** in einer stärkeren Erniedrigung der CN-Valenzschwingungsbande zum Ausdruck kommen (vgl. auch Lit.<sup>1, 34, 35</sup>). Obgleich eine quantitative Erfassung der Erniedrigung der Kraftkonstanten dieser Schwingungen bei den einzelnen Salzen nicht möglich erscheint, zeigt doch die folgende Zusammenstellung einiger Bandenlagen der Schwingung der CN-Doppelbindung, daß die Differenz  $\Delta\nu (\nu_5 - \nu_3$  bzw.  $\nu_6 - \nu_4)$  in der Reihe der Imidsäureester **5** überwiegend größer ist als bei den Thioimidsäureestern **6** (alle Daten in  $\text{cm}^{-1}$ ): **5d** 1671 (**3d** 1632), **5e** 1668 (**3e** 1635), **5f** 1668 (**3f** 1643), **5g** 1668 (**3g** 1636), **5h** 1666 (**3h** 1629); **6d** 1610 (**4d** 1595, 1584-Zuordnung nicht eindeutig), **6e** 1610 (**4e** 1601), **6f** 1611 (**4f** 1599), **6g** 1610 (**4g** 1601), **6h** 1621 (**4h** 1594).

Wir danken Fräulein Karin Schütz für ihre Mitarbeit.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Gerät NV-14 der Fa. Varian (60 MHz, sofern nicht anders vermerkt bei +37°C) und in einigen besonders gekennzeichneten Fällen Gerät R-32 (90 MHz) der Fa. Perkin-Elmer.  $\delta$ -Skala (Tetramethylsilan als innerer Standard). — IR-Spektren: Spektrophotometer 421 und 257 (Fa. Perkin-Elmer). — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz-Heiztischmikroskop.

Die Amide **1** wurden wie üblich<sup>36</sup>) aus den entsprechenden Säurechloriden und primären Aminen in absol. Pyridin dargestellt (Schmp. [°C], Ausb. [%]):

2-Fluor-*N*-isopropylbenzamid (**1c**): 72°C, 10%; 2-Chlor-*N*-isopropylbenzamid (**1d**): 142–143°C, 50%; 2-Brom-*N*-isopropylbenzamid (**1e**): 144°C, 39%; *N*-Isopropyl-2-methylbenzamid (**1f**): 93–94°C, 16%; 2-Iod-*N*-isopropylbenzamid (**1g**): 129–130°C, 74%; *N*-Isopropyl-2-nitrobenzamid (**1h**): 138–139°C, 50%; *N*-Isopropyl-1-naphthoesäureamid (**1i**): 134°C, 87%; *N*-Isopropyl-2-naphthoesäureamid (**1j**): 168.5–169.5°C, 83%; *N*-(2,6-Dimethylphenyl)benzamid (**1l**): 162°C, 71%; *N*-(2-Biphenyl)isobutyramid (**1n**): 127–129°C, 76%.

Durch Schwefelung der Amide **1** mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in absol. Pyridin nach Lit.<sup>37, 38</sup>) werden die sekundären Thioamide **2** erhalten (Schmp. [°C], Ausb. [%]):

2-Fluor-*N*-isopropylthiobenzamid (**2c**): 50°C, 59%; 2-Chlor-*N*-isopropylthiobenzamid (**2d**): 86–87°C, 65%; 2-Brom-*N*-isopropylthiobenzamid (**2e**): 103–105°C, 69%; *N*-Isopropyl-2-methylthiobenzamid (**2f**): 89°C, 32%; 2-Iod-*N*-isopropylthiobenzamid (**2g**): 138–139°C, 28%; *N*-Isopropyl-2-nitrothiobenzamid (**2h**): 46°C, 60%; *N*-Isopropyl-1-thionaphthoesäureamid (**2i**): 99–100°C, 28%; *N*-Isopropyl-2-thionaphthoesäureamid (**2j**): 96–97°C, 34%; *N*-(2-Biphenyl)thioisobutyramid (**2n**): 129–130°C, 67%.

Die Ausgangsverbindungen **1** und **2** zeigen korrekte spektroskopische und analytische Daten. Die Thioamide **2a**<sup>39</sup>), **2b**<sup>40</sup>), **2k**<sup>41a</sup>), **2l**<sup>6</sup>) und **2m**<sup>9</sup>) sind bereits früher beschrieben worden.

<sup>34</sup>) J. D. S. Goulden, J. Chem. Soc. **1953**, 997.

<sup>35</sup>) J. Fabian, M. Legrand und P. Poirier, Bull. Soc. Chim. Fr. **23** (5), 1499 (1956).

<sup>36</sup>) F. Möller, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. XI/2, S. 7, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958.

<sup>37</sup>) V. Hahn, Z. Stojanac, O. Scedrov, N. Pradić-Sladović, S. Tomasic und D. Emer, Croat. Chem. Acta **29**, 319 (1957).

<sup>38</sup>) J. Voß und W. Walter, Liebigs Ann. Chem. **716**, 209 (1968).

<sup>39</sup>) K. Kindler, Liebigs Ann. Chem. **431**, 204 (1923).

<sup>40</sup>) A. A. Goldberg und W. Kelly, J. Chem. Soc. **1948**, 1919.

<sup>41</sup>) <sup>41a</sup>) A. Bernthsen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**, 503 (1878). — <sup>41b</sup>) Zum Umgang mit dem extrem toxischen Fluorsulfonsäure-methylester („magic methyl“) s. D. M. W. van den Ham und D. van der Meer, Nachr. Chem. Techn. **24**, 424 (1976).

Tab. 7. Daten und Ausbeuten der durch Alkylierung dargestellten Verbindungen 3c–h, 4c–j, l, n

Nr.	Name	Schmp. <sup>a)</sup> (°C)	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen		
					C	H	N
3c	2-Fluor- <i>N</i> -isopropylbenzimidiumsäuremethylester-fluorsulfat	90–93	72	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> F <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> S (295.3)	Ber. 44.74 Gef. 44.52	5.12 5.22	4.74 4.52
3d	2-Chlor- <i>N</i> -isopropylbenzimidiumsäuremethylester-fluorsulfat	110–112	81	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClFNO <sub>4</sub> S (311.7)	Ber. 42.38 Gef. 42.39	4.85 4.86	4.49 4.43
3e	2-Brom- <i>N</i> -isopropylbenzimidiumsäuremethylester-fluorsulfat	101–104	89	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> BrFNO <sub>4</sub> S (356.2)	Ber. 37.09 Gef. 36.98	4.24 4.19	3.93 3.96
3f	<i>N</i> -Isopropyl-2-methylbenzimidiumsäuremethylester-fluorsulfat	99–104	89	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> FNO <sub>4</sub> S (291.3)	Ber. 49.47 Gef. 49.35	6.23 6.36	4.81 4.76
3g	2-Iod- <i>N</i> -isopropylbenzimidiumsäuremethylester-fluorsulfat	110–113	82	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> FINO <sub>4</sub> S (403.2)	Ber. 32.77 Gef. 32.74	3.75 3.73	3.47 3.47
3h	<i>N</i> -Isopropyl-2-nitrobenzimidiumsäuremethylester-fluorsulfat	92–96	93	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S (322.3)	Ber. 40.99 Gef. 40.57	4.69 4.66	8.69 8.55
4c	2-Fluor- <i>N</i> -isopropylthiobenzimidiumsäuremethylester-iodid	110–113	85	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> FINS (339.2)	Ber. 38.95 Gef. 38.75	4.45 4.44	4.13 3.97
4d	2-Chlor- <i>N</i> -isopropylthiobenzimidiumsäuremethylester-iodid	107–109	86	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClINS (355.6)	Ber. 37.14 Gef. 37.06	4.25 4.25	3.94 3.76
4e	2-Brom- <i>N</i> -isopropylthiobenzimidiumsäuremethylester-iodid	123–125	97	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> BrINS (400.1)	Ber. 33.02 Gef. 32.93	3.78 3.78	3.50 3.26
4f	<i>N</i> -Isopropyl-2-methylthiobenzimidiumsäuremethylester-iodid	120–124	88	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> IINS (335.2)	Ber. 42.99 Gef. 43.08	5.41 5.45	4.18 4.37
4g	2-Iod- <i>N</i> -isopropylthiobenzimidiumsäuremethylester-iodid	138–141	93	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> I <sub>2</sub> INS (447.1)	Ber. 29.55 Gef. 29.51	3.38 3.28	3.13 2.74
4h	<i>N</i> -Isopropyl-2-nitrothiobenzimidiumsäuremethylester-iodid	142–150	90	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (366.2)	Ber. 36.08 Gef. 36.02	4.13 4.14	7.65 7.61
4i	<i>N</i> -Isopropyl-1-thionaphthimidiumsäuremethylester-iodid	154–159	71	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> INS (371.3)	Ber. 48.52 Gef. 48.56	4.88 4.85	3.77 3.65
4j	<i>N</i> -Isopropyl-2-thionaphthimidiumsäuremethylester-iodid	139–142	71	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> INS (371.3)	Ber. 48.52 Gef. 48.51	4.88 4.86	3.77 3.61
4l	<i>N</i> -(2,6-Dimethylphenyl)thiobenzimidiumsäuremethylester-iodid	114–116	84	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> INS (383.2)	Ber. 50.15 Gef. 49.56	4.73 4.78	3.65 3.60
4n	<i>N</i> -(2-Biphenyl)thioisobutyrimidiumsäuremethylester-iodid	152–156	80	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> INS (397.3)	Ber. 51.39 Gef. 51.16	5.08 4.99	3.52 3.48

<sup>a)</sup> Die Verbindungen schmelzen zumeist unter Zersetzung.

*Imidiumsäure-methylester-fluorsulfate 3c–h. Allgemeine Vorschrift*<sup>41b)</sup>: 0.01 mol Amid 1 wird in möglichst wenig absol. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, mit 0.01 mol Fluorsulfonsäure-methylester versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird auf  $\frac{1}{3}$  des Volumens eingengt. Die einsetzende Kristallausscheidung kann durch Zusatz von absol. Ether vervollständigt werden. Nach dem Dekantieren der überstehenden Lösung wird in absol. Acetonitril aufgenommen und bei ca. 40 °C erneut mit absol. Ether versetzt. Die so isolierten farblosen, z. T. stark hygroskopischen Kristalle der Salze 3 werden i. Vak. getrocknet, ihre Daten und Ausbeuten sind in Tab. 7 enthalten. Einige Salze 3 fallen beim Einengen der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung als Öl an, sie konnten nicht in analytisch reiner Form erhalten werden und wurden zu den Basen 5 weiterverarbeitet (s. u.).

Die *Thioimidiumsäure-methylester-iodide 4c–j, l, n* werden durch 1stdg. Kochen der Thioamide 2 mit Methyljodid in absol. Aceton gewonnen<sup>1, 2, 42)</sup> (Tab. 7).

Tab. 8. Daten und Ausbeuten der dargestellten Verbindungen 5 und 6

Nr.	Name	Schmp. <i>n</i> <sub>D</sub> (°C) Sdp. °C, Torr	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen		
					C	H	N
5b	<i>N</i> -Isopropylbenzimid- säure-methylester	1.4998 (25.6)	84	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO (177.2)	Ber. 74.54 Gef. 74.48	8.53 8.56	7.90 7.82
5c	2-Fluor- <i>N</i> -isopro- pylbenzimid- säure-methylester	1.4819 (25.6)	81	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> FNO (195.1)	Ber. 67.67 Gef. 67.77	7.32 7.31	7.17 6.99
5d	2-Chlor- <i>N</i> -isopro- pylbenzimid- säure-methylester	1.5088 (26)	95	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ClNO (211.7)	Ber. 62.41 Gef. 63.06	6.67 7.05	6.61 6.86
5e	2-Brom- <i>N</i> -isopro- pylbenzimid- säure-methylester	1.5256 (27)	82	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> BrNO (256.1)	Ber. 51.58 Gef. 51.59	5.51 5.58	5.47 5.45
5f	<i>N</i> -Isopropyl-2- methylbenzimid- säure-methyl- ester	1.4948 (26)	83	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO (191.2)	Ber. 75.35 Gef. 75.13	8.96 9.03	7.32 7.19
5g	2-Iod- <i>N</i> -isopropyl- benzimid- säure-methylester	1.5573 (25)	44	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> INO (303.1)	Ber. 43.58 Gef. 43.58	4.65 4.69	4.62 4.68
5h	<i>N</i> -Isopropyl-2- nitrobenzimid- säure-methylester	42	48	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (222.2)	Ber. 59.45 Gef. 59.42	6.35 6.38	12.60 12.54
5i	<i>N</i> -Isopropyl-1- naphthimid- säure-methylester	57	28	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> NO (227.1)	Ber. 79.26 Gef. 79.48	7.54 7.65	6.16 6.16
5l	<i>N</i> -(2,6-Dimethyl- phenyl)benzimid- säure-methylester	26	60	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO (239.3)	Ber. 80.30 Gef. 80.32	7.16 7.15	5.85 5.80
5m	<i>N</i> -Phenylpivalimid- säure-methylester	22–23 49–50/ 0.3	48	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> NO (192.3)	Ber. 74.96 Gef. 74.70	9.43 9.02	7.32 7.32
5n	<i>N</i> -(2-Biphenyl)- isobutyrimid- säure-methylester	41.5	76	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO (253.3)	Ber. 80.59 Gef. 80.97	7.56 7.66	5.53 5.52

<sup>42)</sup> B. Bötcher und F. Bauer, Liebigs Ann. Chem. 568, 218 (1950).

Tab. 8 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. $n_D$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) Sdp. $^{\circ}\text{C}/$ Torr	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen			
					C	H	N	S
6c	2-Fluor- <i>N</i> -isopropylthiobenzimid-säure-methylester	1.5313 (25.6)	73	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{FNS}$ (211.3)	Ber. 62.53 Gef. 62.62	6.68 6.69	6.63 6.56	15.17 15.35
6d	2-Chlor- <i>N</i> -isopropylthiobenzimid-säure-methylester	65	78	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ClNS}$ (227.7)	Ber. 58.01 Gef. 57.99	6.19 6.20	6.15 5.97	14.08 14.00
6e	2-Brom- <i>N</i> -isopropylthiobenzimid-säure-methylester	74–76	90	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BrNS}$ (272.2)	Ber. 48.53 Gef. 48.52	5.18 5.18	5.14 5.04	11.78 11.95
6f	<i>N</i> -Isopropyl-2-methylthiobenzimid-säure-methylester	51–52	91	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NS}$ (207.3)	Ber. 69.51 Gef. 69.71	8.26 8.37	6.75 6.71	15.46 15.45
6g	2-Iod- <i>N</i> -isopropylthiobenzimid-säure-methylester	76	74	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{INS}$ (319.2)	Ber. 41.39 Gef. 41.37	4.42 4.41	4.39 4.32	10.04 10.18
6h	<i>N</i> -Isopropyl-2-nitrothiobenzimid-säure-methylester	1.5649 (20)	62	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (238.3)	Ber. 55.44 Gef. 55.29	5.92 5.85	11.75 11.80	13.45 13.51
6i	<i>N</i> -Isopropyl-1-thionaphthimid-säure-methylester	105–106	78	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NS}$ (243.3)	Ber. 74.03 Gef. 74.33	7.04 7.17	5.75 5.72	13.17 13.21
6j	<i>N</i> -Isopropyl-2-thionaphthimid-säure-methylester	38.5	64	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NS}$ (243.3)	Ber. 74.03 Gef. 74.13	7.04 7.12	5.75 5.64	13.17 13.09
6n	<i>N</i> -(2-Biphenyl)-thioisobutyrimid-säure-methylester	1.6068 (19)	98	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NS}$ (269.4)	Ber. 75.80 Gef. 75.50	7.10 6.96	5.19 5.31	11.91 11.84

In gleicher Weise erfolgte die Darstellung der Salze **4a**<sup>42)</sup>, **4b**<sup>43)</sup> und **4k**<sup>41)</sup>. Die Thioimidium-säure-methylester-Salze stellen stabile, blaßgelbe, kristalline Verbindungen dar.

Die *Imidsäure-methylester 5* und *Thioimidsäure-methylester 6* können aus **3** und **4** durch Umsetzung mit kalter  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung und anschließendes Ausethern in Freiheit gesetzt werden (nach Lit.<sup>6)</sup>). Zur Reinigung wird über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  basisch (Woelm, Akt.-Stufe I) chromatographiert (Laufmittel: Petroläther (60–70°C)) oder im Falle kristalliner Verbindungen aus wenig Petroläther (30–50°C) umkristallisiert. Zur Darstellung der Imidsäure-methylester **5a**<sup>44)</sup>, **5k**<sup>45)</sup>, **5l** und **5m** hat sich die Reaktion von *N*-Methylbenzimid-säurechlorid<sup>46)</sup>, *N*-Phenylbenzimid-säure-

<sup>43)</sup> *Laboratoire Roger Bellon* (Erf. *P. Reynaud*), Brit. Pat. 1080879 (23. Aug. 1967) [C. A. **68**, 95566e (1968)].

<sup>44)</sup> *G. D. Lander*, J. Chem. Soc. **83**, 320 (1903).

<sup>45)</sup> *A. E. Arbuzov* und *V. E. Shishkin*, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **141**, 349 (1961) [C. A. **56**, 11491h (1962)].

<sup>46)</sup> *J. v. Braun* und *W. Pinkernelle*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **67**, 1218 (1934).



chlorid<sup>47)</sup>, *N*-(2,6-Dimethylphenyl)benzimidssäurechlorid<sup>48)</sup> bzw. *N*-Phenylpivalimidssäurechlorid<sup>49)</sup> mit Natriummethanolat (nach *Chapman*<sup>50)</sup>) als günstig erwiesen. Die Aufarbeitung erfolgte durch Destillation oder wie oben beschrieben durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Daten und Ausbeuten der dargestellten Verbindungen (**6a**<sup>42)</sup>, **6b**<sup>6)</sup>, **6k**<sup>51)</sup>, **6l**<sup>6)</sup> und **6m**<sup>6)</sup> sind bereits beschrieben worden) sind in Tab. 8 zusammengefaßt.

<sup>47)</sup> *J. v. Braun*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 2812 (1904).

<sup>48)</sup> *C. O. Meese, W. Walter, H. Mrotzek und H. Mirzai*, Chem. Ber. **109**, 956 (1976).

<sup>49)</sup> *F. Cramer und K. Baer*, Chem. Ber. **93**, 1231 (1960).

<sup>50)</sup> *A. W. Chapman*, J. Chem. Soc. **128**, 2296 (1926).

<sup>51)</sup> *P. May*, J. Chem. Soc. **103**, 2272 (1913).

[338/76]