

NACHWEIS INNERMOLEKULARER BEWEGLICHKEIT DURCH NMR-SPEKTROSKOPIE—XXV¹

PLANARE STICKSTOFFINVERSION IN IMINOKOHLensäUREESTERN UND IMINODITHIOKOHLENSäUREESTERN. EINFLUSS DER SUBSTITUTION AM IMINOKOHLSTOFF AUF DIE INVERSIONSGESCHWINDIGKEIT AM STICKSTOFF

H. KESSLER, P. F. BLEY und D. LEIBFRITZ
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 11 November 1970; Received in the UK for publication 23 November 1970)

Zusammenfassung—Der elektronische und sterische Einfluss von Substituenten im Arylring von N-Aryliminokohlensäureestern (1) und N-Aryliminodithiokohlensäureestern (2) auf die *syn-anti*-Topomerisierung beweist den Inversionsmechanismus in diesen Verbindungen. Es wurden lineare Hammett-Korrelationen der *syn-anti*-Topomerisierungsgeschwindigkeit unter Verwendung der σ^- -Werte für 1 ($\rho = 1.44$) und 2 ($\rho = 1.30$) gefunden. Mit zunehmender Grösse *o*-ständiger Substituenten sinkt die Barriere der *syn-anti*-Topomerisierung ab. Letztere erweist sich auch unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels, was als weiterer Inversionsbeweis gewertet wird. Der Einfluss der Substitution am Iminokohlstoff auf die planare Stickstoffinversion wird kurz diskutiert.

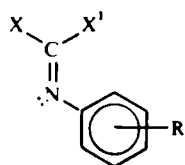
Abstract—Linear Hammett-correlations (with σ^-) have been found for the rates of the *syn-anti*-topomerization in substituted N-aryliminocarbonates (1; $\rho = 1.44$) and N-aryl-iminodithiocarbonates (2; $\rho = 1.30$). Large substituents in the aryl ring in the *ortho*-position to the imino nitrogen increase the topomerization rate. From these results the conclusion has been drawn that planar inversion of nitrogen is the rate determining step for *syn-anti*-topomerization in 1 and 2. This is further supported by the solvent effects: no influence of solvent polarity but influence of protic solvents on barriers. The influence of substitution of the imino-carbon on planar inversion rate in imines is shortly discussed.

FRÜHERE Untersuchungen an verschiedenen Anilen des Typs $X_2C=N-C_6H_5$ haben ergeben, dass die unkatalysierte thermische *syn-anti*-Topomerisierung* 1 mit zunehmendem elektronenschiebenden Charakter der Substituenten X am Iminokohlstoff erleichtert wird.^{2,3} Ein solcher Effekt wird vor allem für einen Rotationsmechanismus der *syn-anti*-Topomerisierung erwartet, wenn man eine Polarisierung der CN-Doppelbindung in Richtung auf einen positiven Kohlenstoff und einen negativen Stickstoff annimmt. Die relativ leichte Topomerisierung der Iminocarbonate wurde daher als Beweis für den Rotationsmechanismus angesehen.^{4,5} Andere Autoren postulieren für die gleichen Verbindungen einen Inversionsmechanismus⁶ aus Analogie zu den Ketenimininen,⁷ ohne jedoch dafür einen experimentellen Beweis zu erbringen.

Um die widersprüchlichen Aussagen der Literatur zu klären, untersuchten wir den

* Bezüglich der Nomenklatur vergleiche loc. cit. 8

sterischen und elektronischen Einfluss von Substituenten im Phenylring N-aryl-substituierter Iminokohlensäuredimethylester (1) und Iminodithiokohlensäuredimethylester (2) auf die *syn-anti*-Topomerisierung.

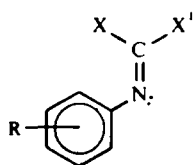


1: X = X' = OCH₃

2: X = X' = SCH₃



I



a: R = 4-OCH₃

b: R = 4-CH₃

c: R = H

d: R = 4-F

e: R = 4-Cl

f: R = 4-Br

g: R = 4-COOCH₃

h: R = 4-NO₂

i: R = 2-CH₃

k: R = 2,6-(CH₃)₂

l: R = 2,4,6-(CH₃)₃

m: R = 2,6-(C₂H₅)₂

n: R = 2,4,6-(iso-C₃H₇)₃

Elektronischer Substituenteneinfluss

Hammett-Korrelation. Die kinetische Messung der *syn-anti*-Topomerisierung erfolgte durch Auswertung der temperaturabhängigen NMR-Spektren. Die Methylgruppen der OCH₃- und SCH₃-Substituenten aller untersuchten Verbindungen erscheinen im NMR-Spektrum bei 37° als Singulett, das beim Abkühlen in ein Dublett aufspaltet. Dieses übliche Koaleszenzphänomen wurde bereits früher in den unsubstituierten Verbindungen 1c und 2c sowie in 1e beobachtet.⁴⁻⁶ Aus den Tieftemperaturaufspaltungen $\Delta\nu$ und den Koaleszenztemperaturen T_c erhielten wir nach bekannten Verfahren³ die Geschwindigkeitskonstante k der *syn-anti*-Topomerisierung und damit über die Eyring-Gleichung die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger . Letztere sind zusammen mit den auf +25° umgerechneten $\log k$ -Werten in der Tabelle 1 aufgeführt.

Die Berechtigung für die Berechnung von k -Werten aus ΔG^\ddagger -Werten, die bei verschiedenen Temperaturen (jeweils T_c) bestimmt wurden, setzt die Kenntnis der Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger voraus. Wir haben $\Delta S^\ddagger = 0$ gesetzt, was nach bisherigen Erfahrungen den experimentellen Ergebnissen^{9,*} für die *syn-anti*-Merisierung⁸ entspricht und was auch für die planare Stickstoffinversion erwartet werden kann. Selbst ein angenommener Entropiewert von $\Delta S^\ddagger = +10$ oder -10 e.u. verändert die Diskussion nur quantitativ, jedoch nicht qualitativ. Die weitgehende Ähnlichkeit der Verbindungen legt darüber hinaus nahe, dass ΔS^\ddagger innerhalb einer Reihe (z.B. 1a-1h oder 2b-2h) gleich ist. Wir halten den Ansatz $\Delta S^\ddagger = 0$ für gerechtfertigt, wenn man den grossen experimentellen Aufwand einer auch zuverlässigen Linienformanalyse eines ungekoppelten AB-Systemst[†] und die dabei erzielte Ungenauigkeit der mit systematischen Fehlern[‡] behafteten E_a -Werte in Betracht zieht.

* Eine negative Aktivierungsentropie fanden jedoch. A. Liden und J. Sandström in 2a (persönliche Mitteilung).

† Beim Übergang komplizierter Spinsysteme (z.B. ABCD in AA'BB' usw.) werden die Ergebnisse genauer, da ein grosserer Temperaturbereich für die Auswertung zur Verfügung steht, vgl. loc. cit. 10).

‡ Beispielsweise lässt sich die Aufspaltung $\Delta\nu$ ohne Austausch im Hochtemperaturfall auch bei Computersimulation der Spektren nur durch Extrapolation aus den Tieftemperaturspektren ermitteln. Der unvermeidbare systematische Fehler wirkt sich besonders auf die Steigung der Arrhenius-Geraden und damit auf $\log A$ und E_a aus.

TABELLE 1. KINETISCHE DATEN IN PARA-SUBSTITUIERTEN N-PHENYLIMINOCARBONATEN (1) UND N-PHENYL-DITHIOIMINOCARBONATEN (2)

Nr.	X = X'	R	σ_p^-	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]	$\Delta G_c^{\ddagger b}$ [kcal/Mol]	log k (bei 25°C)	$\Delta G_c^{\ddagger c}$ [kcal/Mol]
1a	OCH ₃	OCH ₃	-0.27	4.0	+10	15.3	1.56	
1c	OCH ₃	H	0	7.3	-2	14.3	2.29	14.3 ^b
1e	OCH ₃	Cl	0.23	6.1	-5	14.25	2.34	14.4 ^b
1g	OCH ₃	COOCH ₃	0.64	7.0	-27	13.0	3.28	
1h	OCH ₃	NO ₂	1.27	6.4	-41	12.1	3.82	
2b	SCH ₃	CH ₃	-0.17	1.4	-21	14.3	2.34	
2c	SCH ₃	H	0	2.5	-25	13.65	2.80	13.7 ^b
2d	SCH ₃	F	0.06	3.0	-12	14.3	2.29	
2e	SCH ₃	Cl	0.23	4.4	-22	13.5	2.88	
2f	SCH ₃	Br	0.23	3.8	-20	13.7	2.74	
2g	SCH ₃	COOCH ₃	0.64	3.6	-39	12.6	3.56	
2h	SCH ₃	NO ₂	1.27	5.6	-50	11.8	4.12	

^a Solvens: Aceton-d₆; 0.3 molar

^b Wegen der kleinen Aufspaltungen $\Delta\nu$ in den Verbindungen 2 haben wir den k-Wert bei der Koaleszenztemperatur unter Berücksichtigung der Eigenbreite der Linien bestimmt.¹¹ Dies führt bei 2b zu einem um 0.2 kcal/Mol grösseren ΔG_c^{\ddagger} -Wert als bei der Verwendung der üblichen Koaleszenzformel. In den anderen Verbindungen sind die Abweichungen geringer (< 0.1 kcal/Mol)

^c Angaben der Literatur

Die kinetischen Daten zeigen eine eindeutige Abhängigkeit von den Hammett-Konstanten der para-ständigen Reste. Sowohl in 1 als auch in 2 sinkt die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_c^{\ddagger} mit steigendem Elektronenzug des Substituenten ab. In den Koaleszenztemperaturen beobachtet man eine Differenz von ca 50° beim Übergang von der p-Methoxy-Verbindung 1a zur p-Nitro-Verbindung 1h und von ca 30° beim Übergang von der p-Methylverbindung 2b zur p-Nitroverbindung 2h. Die aus den Daten mit σ_p^- berechneten Hammettschen Reaktionskonstanten betragen für 1 $\rho = 1.63$ ($\log k_0 = 2.12$; bei -10°; Korrelationskoeffizient $r = 0.977^*$) und für 2 $\rho = 1.56$ ($\log k_0 = 0.41$, bei -25°; $r = 0.962$). Die Korrelation ist mit den σ^- -Werten etwas besser als mit den σ -Werten. Dieser Befund wurde bereits früher bei anderen Iminen beobachtet und kann durch die Konjugation des freien Elektronenpaares am invertierenden Stickstoff mit dem Arylring erklärt werden, wenn die planare Inversion (VI) der Mechanismus der syn-anti-Topomerisierung ist. Man könnte den Befund auch durch Konjugation des Phenylringes mit der CN-Doppelbindung erklären, falls der Rotationsmechanismus V gelten würde (s.u.).

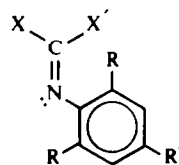
Auffallend ist auch bei der hier wiedergegebenen $\log k$ - σ^- -Beziehung der abweichende Fluorwert. Ohne Verwendung des Wertes für 2d erhalten wir eine bessere Korrelation ($r = 0.980$; $\rho = 1.22$ bei 25°). Würde man an Stelle von $\sigma_p^- = 0.06$ für das Fluoratom einen negativen σ_p^- -Wert von etwa -0.1 bis -0.2 ansetzen, so würde sich der gemessene $\log k$ -Wert besser in die lineare Hammett-Korrelation einordnen. Eine ähnliche Abweichung zeigen die p-Fluor-Verbindungen ebenfalls bei den Hammett-Korrelationen der syn-anti-Topomerisierung^{13, 14}

* Die Hammett-Korrelation der Iminocarbonate (1) haben wir bereits in einer vorläufigen Mitteilung beschrieben (12).

und Guanidinen² sowie bei den Rotationsprozessen um die partielle CN-Doppelbindung und um die CC-Doppelbindung in Ketenaminalen.¹⁵ Bei all diesen Prozessen führt die Verwendung von σ^- -Konstanten zu besseren Korrelationen als die Verwendung der σ -Konstanten.

Sterische Einflüsse auf die syn-anti-Topomerisierung

In früheren Arbeiten wurde gezeigt,^{2,3,7,13,14} dass der sterische Einfluss o-ständiger Alkylgruppen ein gutes Kriterium zur Unterscheidung zwischen einem Rotationsmechanismus und einem Inversionsmechanismus ist. Wir synthetisierten daher die Verbindungen des Types II, in dem die Reste R und R' Wasserstoff oder Alkylgruppen darstellen. Die Ergebnisse der kinetischen Auswertung sind in Tabelle 2 aufgeführt.



II

TABELLE 2. STERISCHE EFFEKTE AUF DIE SYN-ANTI-TOPOMERISIERUNG IN 1 UND 2

Nr.	X = X'	R	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]	ΔG^\ddagger [kcal/Mol]
1c	OCH ₃	H	7	-2	14.3
1j	OCH ₃	2-CH ₃	12	-10	13.6
1k	OCH ₃	2,6-(CH ₃) ₂	14	-13	13.4
1l	OCH ₃	2,4,6-(CH ₃) ₃	15	-10	13.5
1n	OCH ₃	2,4,6-[CH(CH ₃) ₂] ₃	15	-12	13.4
2c	SCH ₃	H	2.5	-25	13.65
2k	SCH ₃	2,6-(CH ₃) ₂	3.5	-29	13.2
2m	SCH ₃	2,6-(C ₂ H ₅) ₂	3.1	-34	13.0
2n	SCH ₃	2,4,6-[CH(CH ₃) ₂] ₃	2.3	-32	13.2

^a Solvens Aceton-d₆; 0.3 molar

Man erkennt aus Tabelle 2 den Trend, der schon früher bei anderen Iminen gefunden wurde: mit zunehmender Hinderung sinkt die Barriere der *syn-anti*-Topomerisierung ab. Da der induktive Einfluss beim Ersatz eines H-Atomes im Phenylring durch eine Alkylgruppe wegen der positiven Hammettschen Reaktionskonstante einen umgekehrten Einfluss ausüben sollte, kann nur der sterische Effekt für den Anstieg der Topomerisierungsgeschwindigkeit verantwortlich gemacht werden.

Einfluss des Lösungsmittels

Ein weiteres Kriterium zum Studium des Mechanismus der *syn-anti*-Topomerisierung in Iminen ist der Einfluss der Solvens-Polarität auf die Topomerisierungsgeschwindigkeit.^{2,18} Die diesbezüglichen Messungen sind am Beispiel der unsubstituierten Verbindungen **1c** und **2c** in der Tabelle 3 aufgeführt.

TABELLE 3. LÖSUNGSMITTELABHÄNGIGKEIT DER SYN-ANTI-TOPOMERISIERUNG IN **1c** UND **2c**

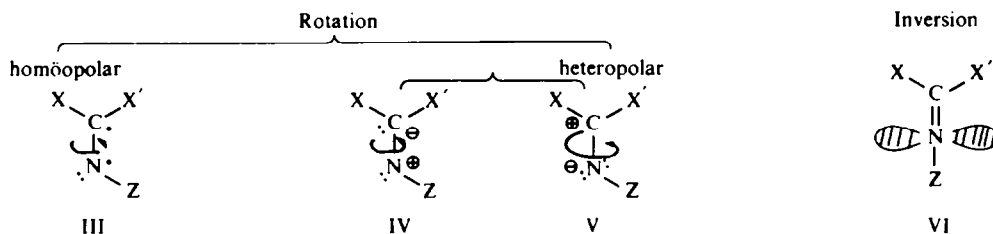
Solvens	DK	1c			2c		
		$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]	ΔG_c^\ddagger [kcal/Mol]	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]	ΔG_c^\ddagger [kcal/Mol]
CDCl ₃	4.7	10.5	+2.5	14.3	2.6	-25	13.6
CD ₃ COCD ₃	20.7	7.3	-2	14.2	2.5	-25	13.65
CD ₃ CN	37.5	8.8	-2	14.2	2.3	-23	13.7
CD ₃ OD	34.0	8.8	+7	14.7	1.5	^a	^a

^a Auf eine Messung der Koaleszenz wurde verzichtet, weil die Fehler bei der geringen Aufspaltung $\Delta\nu$ relativ gross werden.

Die freien Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger sowohl in **1c** als auch in **2c** erweisen sich innerhalb des Messfehlers als unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Lediglich in Deuteromethanol findet man eine geringfügige Erhöhung der Barriere in **1c**.

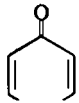
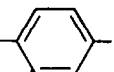
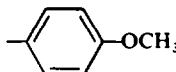
DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Möglichkeit, die *syn-anti*-Topomerisierung mit den Hammett-Konstanten linear zu korrelieren, und die gleichzeitig gefundene positive Reaktionskonstante schliessen einen homöopolaren Bindungsbruch III bei der *syn-anti*-Topomerisierung ebenso aus wie eine Polarisierung der CN-Doppelbindung in Richtung auf einen



negativen Kohlenstoff und einen positiven Stickstoff (IV). Hingegen erwartet man für den Rotationsmechanismus V und für den Inversionsmechanismus VI eine positive ρ -Konstante, wie sie gefunden wird. Insgesamt passen sich die ermittelten ρ -Werte sehr vernünftig in die bisher an anderen Anilen bestimmten Daten ein (Tabelle 4).

TABELLE 4. HAMMETT-KORRELATION IN ANILEN

X	X'	ρ^a	T[°C]	ρ 25 ^b	Literatur
			100	1.90	12, 15
C ₆ H ₅	H	2.0	20	2.04	16
		1.67	62	1.88	17
CH ₃ O	OCH ₃	1.63	-10	1.44	diese Arbeit
CH ₃ S	SCH ₃	1.56	-25	1.30	diese Arbeit
(CH ₃) ₂ N	N(CH ₃) ₂	2.95	-50	2.21	2

^a Experimentelle ρ -Werte bei den angegebenen Temperaturen T

^b Auf +25°C umgerechnete Werte

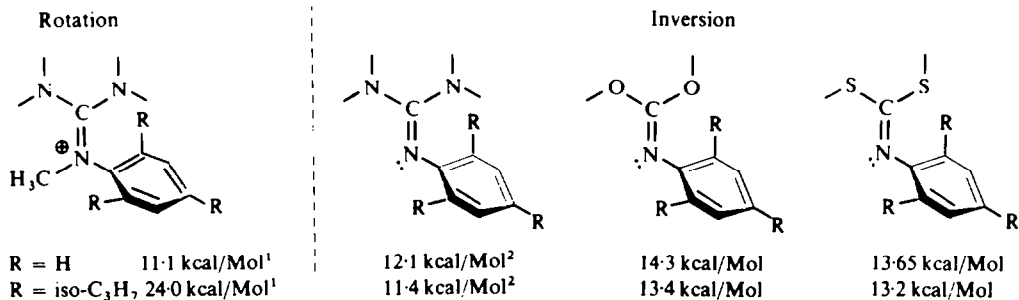
Für einen Vergleich haben wir die ρ -Werte auf +25° umgerechnet. Alle bisher bestimmten Reaktionskonstanten liegen zwischen $\rho = +1.3$ und +2.1. Eine feinere Deutung der Unterschiede wird dadurch erschwert, dass keine Beziehung zwischen der absoluten Höhe der Barriere und der ρ -Konstante zu existieren scheint.

Relativ niedrig sind die hier bestimmten ρ -Werte für 1 und 2. Insgesamt möchten wir feststellen, dass die Hammett-Korrelation zwar in der Lage ist, die oben erwähnten Mechanismen III und IV auszuschliessen, jedoch kein eindeutiges Unterscheidungskriterium zwischen V und VI liefert. Allerdings weist die Ähnlichkeit der ρ -Werte in 1 und 2 mit denjenigen in anderen Iminen, in denen durch Untersuchungen der sterischen Effekte und des Lösungsmiteleinflusses¹⁸ sowie durch das Studium der magnetischen Nichtäquivalenz^{8, 19} in CX₂Y-Gruppen der Inversionsmechanismus gesichert erscheint, darauf hin, dass auch in 1 und 2 die planare Inversion des Iminostickstoffes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Eine solche Übereinstimmung im Mechanismus und den ρ -Werten haben wir erwartet und dieses in einer früheren Mitteilung schon vermerkt.² Die Iminoester und Iminodithioester nehmen nämlich in bezug auf die Aktivierungsbarrieren der *syn-anti*-Topomerisierung eine mittlere Stellung zwischen den am schwersten invertierenden Chinonanilen und den am leichtesten invertierenden Guanidinen bzw. Imidazolidon-aminen²⁰ ein, in denen wir die Inversion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die *syn-anti*-Topomerisierung bewiesen haben. Es war daher anzunehmen, dass der gleiche Mechanismus für alle N-Phenylimine des Types I gilt.

Einen eindeutigen Beweis liefert jedoch neben dem Studium der magnetischen Nichtäquivalenz in den Verbindungen 1n und 2n⁸ der sterische Einfluss o-ständiger Reste in 1c bis 1n bzw. 2c bis 2n auf die Barrieren (Tabelle 2). Die Abnahme von ΔG^\ddagger mit zunehmender sterischer Hinderung ist nur mit dem Inversionsmechanismus VI vereinbar. Die sterische Hinderung ist im gewinkelten Grundzustand der Imine grösser als im linearen Übergangszustand der Inversion, d.h. der Grundzustand wird mit zunehmender Grösse von R destabilisiert, wodurch die Aktivierungsbarriere kleiner wird. Allerdings kann sich dieser Effekt nicht voll auswirken, da der Phenylring der Hinderung durch Drehung um die N-Arylbindung ausweicht. Es ist nur allzu

verständlich, dass keine grosse Absenkung der ΔG^\ddagger -Werte bis zu den Verbindungen **1n** und **2n** gefunden wird. Betrachtet man dagegen den sterischen Effekt auf die *Rotation* um partielle Doppelbindungen (z.B. in Benzamiden,²¹ Acetaniliden,²² Guanidiniumsalzen,^{1,23} Thiuroniumsalzen^{23,24} sowie in Ketenaminalen¹⁵), so fällt auf, dass sich die Alkylgruppen in weit stärkerem Masse auf die Rotationsbarriere als auf die Inversionsbarriere auswirken. Zur Veranschaulichung seien nur einige Verbindungen paarweise gegenübergestellt:



Wäre daher im unsubstituierten Fall (II, R = H) ein Rotationsmechanismus für die *syn-anti*-Topomerisierung teilweise mitverantwortlich, so sollte diese Beteiligung durch die Alkylgruppen sofort "verhindert" werden—die ΔG^\ddagger -Werte würden stark ansteigen. Daher ist auch eine Konstanz oder nur leichte Verringerung der ΔG^\ddagger -Werte in der Reihe R = H, CH₃, C₂H₅, iso-C₃H₇ als Inversionsbeweis zu werten.

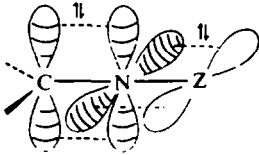
Auch die Lösungsmittelabhängigkeit weist eindeutig in diese Richtung. Der polare Übergangszustand der *Rotation* V würde durch ein polares Solvens *begünstigt* werden. Einen solchen Einfluss fanden wir beispielsweise bei der Rotation um die CC-Doppelbindung in polarisierten Äthylenen (Ketenaminalen).¹⁵ Andererseits erwartet man *keine* oder eine nur sehr geringe *Abhängigkeit der Inversionsbarriere* von der Polarität des Lösungsmittels. Dies entspricht den Messbefunden (s. Tabelle 3).

Protische Lösungsmittel, wie Methanol, können Wasserstoffbrücken mit dem freien Elektronenpaar am invertierenden Stickstoff bilden—wodurch der erhöhte ΔG^\ddagger -Wert für **1c** in Methanol zwanglos erklärt wird. Völlig analoge Resultate, die als Stütze für den Inversionsmechanismus dienen können, erhielten wir bei den Guanidinen.^{2, 18} Auch bei der pyramidalen Inversion des Stickstoffes bewirken protische Lösungsmittel eine erschwerte Inversion.^{4,2}

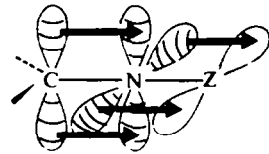
Durch die hier vorliegenden Ergebnisse ist der Inversionsmechanismus in **1** und **2** bewiesen. Die planare Stickstoffinversion ist somit geschwindigkeitsbestimmend für die *syn-anti*-Topomerisierung in Chinonanilen, Ketanilen, N-Phenyliminoestern, N-Phenyliminodithioestern und N-Phenylguanidinen. In dieser Reihenfolge nimmt die Barriere immer mehr ab.^{2,3} Durch elektronenschiebende Substituenten am Iminokohlenstoff wird die planare Inversion erleichtert.

Im Übergangszustand VII ist der Imino-Stickstoff sp-hybridisiert. Das nichtbindende gefüllte p-Orbital (in VII) kann in Konjugation mit Orbitalen des Substituenten Z treten. Durch elektronenschiebende Substituenten am Iminokohlenstoff erhöht sich die Elektronendichte der CN- π -Bindung (VIII). Diese beiden Effekte

können zu einer nahezu gleichen Besetzung beider p-Orbitale am Iminostickstoff im Übergangszustand führen. Bei Gleichbesetzung könnte die Differenz zwischen dem linear hybridisierten Übergangszustand und dem gewinkelten Grundzustand geringer sein, als im Normalfall (stärkere Besetzung des invertierenden n-Elektronen-paares). Inwieweit diese vereinfachten Vorstellungen den wahren Sachverhalt widerspiegeln, werden erst künftige Modellrechnungen ergeben.



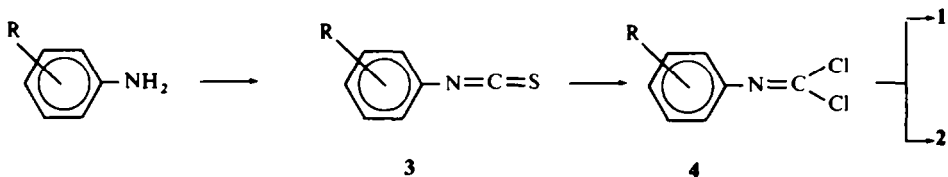
VII



VIII

Herstellung der Substanzen

Als allgemeiner und brauchbarer Weg zur Herstellung der Iminocarbonate und Iminodithiocarbonate erwies sich die Umsetzung von Natriummethylat bzw. -thiomethylat mit Isocyaniddichloriden 4.²⁵ Da die letzteren durch Chlorierung der Isothiocyanate 3²⁶ einfach zugänglich sind,²⁵ erhält man in guten Ausbeuten die gewünschten Verbindungen (s. Beschreibung der Versuche).



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die NMR-Messungen wurden mit dem Varian-A-60-Gerät durchgeführt. Für die Bestimmung der Koaleszenztemperatur benutzten wir interne Methanolkapillaren. Die Temperatur wurde aus dem Abstand der Methyl- und Hydroxylbanden nach der von Varian gelieferten Eichkurve ohne Verwendung zusätzlicher Korrekturen²⁷ bestimmt. Die Kapillaren wurden gegen das Varian-Methanolthermometer geeicht. Bei Tieftemperaturaufspaltungen $\Delta\nu < 5$ Hz bestimmten wir den k-Wert bei der Koaleszenztemperatur nach dem graphischen Verfahren unter Berücksichtigung der Linieneigenbreite.¹¹ Bei grösseren $\Delta\nu$ -Werten verwendeten wir die übliche Formel $k = \pi \cdot \Delta\nu / (\sqrt{2})$, dan dann die Eigenbreite keinen wesentlichen Fehler mehr verursacht.

Die Verbindungen 1c,²⁹ 1e,⁵ 2b³⁰ und 2c³⁰ sind bereits in der Literatur beschrieben. Die anderen Iminoester bzw. Dithioiminoester wurden ausgehend von den substituierten Anilinen über die Isothiocyanate hergestellt.²⁸ Die Isothiocyanate 3a–3l^{25, 31–38} sowie 3n⁸ waren bereits bekannt, ebenso die Isocyaniddichloride 4a, 4b,³⁹ 4c,⁴⁰ 4e,⁴¹ 4f–4k.^{25, 39}

Ausbeuten und Siedepunkte der restlichen Verbindungen sind in Tabelle 5 beschrieben.

TABELLE 5. AUSBEUTEN UND SIEDEPUNKTE VON 3 UND 4

R	Herstellung nach Lit	Ausbeute [%]	Kp °C/Torr
3m	2.6-(C ₂ H ₅) ₂	26	53
4d	4-F	25	71
4l	2.4.6-(CH ₃) ₃	25	63
4m	2.6-(C ₂ H ₅) ₂	25	73

*Darstellung der Iminokohlensäureester.*²⁸ 0.1 Mol Natrium werden in 50 ml absol. Methanol gelöst. Zu dieser Lösung tropft man bei 5–10° 0.05 Mol Isocyaniddichlorid in 40 ml Benzol und lässt 1 Std. bei Raumtemperatur nachreagieren. Bei sterisch gehinderten Verbindungen kocht man anschliessend 3–4 Std. am Rückfluss. Die Lösung wird von entstandenem Natriumchlorid abfiltriert und eingedampft. Das verbleibende Produkt wird im Vakuum fraktioniert oder aus Petroläther umkristallisiert. Die Ausbeuten und Eigenschaften der bisher nicht bekannten Iminocarbonate sind in Tabelle 6 aufgeführt.

TABELLE 6. AUSBEUTEN UND EIGENSCHAFTEN DER IMINOCARBONATE DES TYPES (CH₃O)₂C=N—

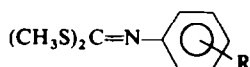
Nr.	R	Ausb. F _p [°C]	K _p °C/Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			Literatur	
					C	H	N		
1c	H	82%	--	107/15	C ₉ H ₁₁ NO ₂ (165.2)				28
1d	F	76%	--	116/12	C ₉ H ₁₀ NO ₂ F (215.3)	Ber. 59.01 Gef. 58.87	5.55 5.22	7.65 7.39	
1e	Cl	80%	--	137/15	C ₉ H ₁₀ NO ₂ Cl (199.6)				5
1f	Br	63%	--	155/12	C ₉ H ₁₀ NO ₂ Br (244.1)	Ber. 44.28 Gef. 44.01	4.13 4.38	5.74 5.71	
1g	COOCH ₃	61%	71	--	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄ (223.2)	Ber. 59.18 Gef. 58.77	5.87 6.08	8.28 6.58	
1h	NO ₂	58%	50	--	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₄ (210.2)	Ber. 51.42 Gef. 51.26	4.80 5.11	13.33 13.09	
1i	2-CH ₃	71%	--	121/12	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂ (179.2)	Ber. 67.02 Gef. 67.22	7.31 7.13	7.82 7.82	
1k	2.6-(CH ₃) ₂	56%	--	125/12	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ (193.2)	Ber. 68.37 Gef. 68.22	7.82 7.77	7.25 7.20	
1l	2.4.6-(CH ₃) ₃	27%	--	183/12	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂ (207.3)	Ber. 69.54 Gef. 69.23	8.27 8.33	6.76 6.71	
1m	2.6-(C ₂ H ₅) ₂	37%	--	91/0.1	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂ (221.3)	Ber. 70.55 Gef. 70.51	8.65 8.79	6.33 6.11	
1n	2.4.6-(i-C ₃ H ₇) ₃	28%	71		C ₁₈ H ₂₉ NO ₂ (291.4)	Ber. 74.11 Gef. 73.99	10.03 10.31	4.81 4.72	

*Darstellung der Iminodithiokohlensäureester (2).*²⁸ Zu 0.1 Mol Natriummercaptopat in ca 50 ml 3n NaOH tropft man 0.05 Mol Isocyaniddichlorid in 20 ml Aceton bei 0° und lässt anschliessend ca 1 Std. bei 20° nachreagieren. Die Lösung wird dann mit Chloroform extrahiert, die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das verbleibende Produkt wird im Vakuum fraktioniert oder aus Petroläther umkristallisiert.

Die Verbindung **2n**, die nach einem leicht modifizierten Verfahren hergestellt wird, wurde bereits früher beschrieben.⁸ Die Ausbeuten und Eigenschaften der restlichen Iminodithiocarbonate sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen. Unser besonderer Dank gilt ferner Herrn Forskardocent Dr. J. Sandström, Lund, Schweden, für Absprachen und die Übersendung seines Manuskriptes über die Iminodithiocarbonate vor der Publikation. Herrn Dr. E. Kühle, Farbenfabriken Bayer AG, danken wir für die Überlassung von Substanzproben.

TABELLE 7. AUSBEUTEN UND EIGENSCHAFTEN DER IMINODITHIOCARBONATE DES TYPES



Nr.	R	Ausb. F_p [°C]	K_p °C/Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen				Lit.	
					C	H	N	S		
2b	CH ₃	35%		174/12	C ₁₀ H ₁₃ NS ₂ (211·2)					29
2c	H	28%	--	159/15	C ₉ H ₁₁ NS ₂ (197·3)					29
2d	F	56%	-	160/12	C ₉ H ₁₀ NS ₂ F (215·3)	Ber. 50·20 Gef. 50·37	4·68 4·62	6·51 6·77	29·78 29·50	
2e	Cl	50%		118/0·1	C ₉ H ₁₀ NS ₂ Cl (231·8)	Ber. 46·64 Gef. 46·51	4·35 4·52	6·04 6·18	27·67 28·01	
2f	Br	45%	--	159/0·1	C ₉ H ₁₀ NS ₂ Br (276·3)	Ber. 39·13 Gef. 39·30	3·65 3·51	5·07 5·27	23·22 23·01	
2g	COOCH ₃	49%	79	--	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂ S ₂ (255·2)	Ber. 51·76 Gef. 51·90	5·13 5·41	5·49 5·18	25·08 25·06	
2h	NO ₂	72%	69	--	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₂ S ₂ (242·2)	Ber. 44·63 Gef. 44·92	4·16 4·44	11·57 11·96	26·43 26·05	
2k	2,6-(CH ₃) ₂	20%	--	171/12	C ₁₁ H ₁₅ NS ₂ (225·2)	Ber. 58·65 Gef. 58·43	6·71 6·95	6·22 6·13	28·41 28·09	
2m	2,6-(C ₂ H ₅) ₂	19%	--	182/12	C ₁₃ H ₁₉ NS ₂ (253·3)	Ber. 61·64 Gef. 61·60	7·56 7·31	5·35 5·55	25·27 25·40	

LITERATUR

- XXIV. Mitt.: H. Kessler und D. Leibfritz, *Chem. Ber.* im Druck
- H. Kessler, *Tetrahedron Letters* 2041 (1968); H. Kessler und D. Leibfritz, *Tetrahedron* **26**, 1805 (1970)
- H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *ibid.* Internat. Edit. **9**, 219 (1970)
- N. P. Marullo und E. H. Wagener, *Tetrahedron Letters* 2555 (1969)
- N. P. Marullo und E. H. Wagener, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5034 (1966); E. H. Wagener, Dissertation Abstracts
- F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, *Liebigs Ann.* **708**, 51 (1967)
- D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, *ibid.* **708**, 36 (1967)
- H. Kessler und D. Leibfritz, *Chem. Ber.* im Druck
- E. Carlson, F. B. Jones und M. Raban, *Chem. Commun.* 1235 (1969)
- D. A. Kleier, G. Binsch, A. Steigel und J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3787 (1970)
- H. G. Schmid, H. Friebolin, S. Kabus und R. Mecke, *Spectrochim. Acta* **22**, 623 (1966)
- D. Leibfritz und H. Kessler, *Chem. Commun.* 655 (1970)

- ¹³ A. Rieker und H. Kessler, *Z. Naturforsch.* **21b**, 939 (1966); A. Rieker und H. Kessler, *Tetrahedron* **23**, 3723 (1967)
- ¹⁴ H. Kessler, *Angew. Chem.* **79**, 977 (1967)
- ¹⁵ H. Kessler, *Chem. Ber.* **103**, 973 (1970)
- ¹⁶ G. Wettermark, J. Weinstein, J. Sousa und L. Dogliatti, *J. Phys. Chem.* **69**, 1584 (1965)
- ¹⁷ D. Y. Curtin, E. J. Grubbs und C. G. McCarty, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2775 (1966)
- ¹⁸ H. Kessler und D. Leibfritz, *Tetrahedron* **25**, 5127 (1969)
- ¹⁹ H. Kessler und D. Leibfritz, *Tetrahedron Letters* 1423 (1970)
- ²⁰ H. Kessler und D. Leibfritz, *Liebigs Ann.* **737**, 53 (1970)
- ²¹ H. A. Staab und D. Lauer, *Chem. Ber.* **101**, 864 (1968)
- ²² H. Kessler und A. Rieker, *Z. Naturforsch.* **22b**, 456 (1967); H. Kessler und A. Rieker, *Liebigs Ann.* **708**, 57 (1967)
- ²³ H. Kessler und D. Leibfritz, *Tetrahedron Letters* 427 (1969)
- ²⁴ H. Kessler und H. O. Kalinowski, *Angew. Chem.* **82**, 666 (1970); *Ibid.* Internat. Edit. **9**, 641 (1970)
- ²⁵ Kühle, B. Anders und G. Zumach, *Ibid.* **79**, 663 (1967)
- ²⁶ J. E. Hodgkins und W. P. Reeves, *J. Org. Chem.* **29**, 3098 (1964)
- ²⁷ A. L. van Geet, *Analyt. Chem.* **40**, 2227 (1968)
- ²⁸ E. Kühle, B. Anders, E. Klauke, H. Tarnow und G. Zumach, *Angew. Chem.* **81**, 18 (1969); *Ibid.* Internat. Edit. **8**, 20 (1969)
- ²⁹ W. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **16**, 372 (1894)
- ³⁰ M. Delphine, *Bull. Soc. Chim. Fr* [3] **27**, 807 (1902)
- ³¹ H. Salkowski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **7**, 1008 (1876)
- ³² C. Liebermann und S. Natanson, *Ibid.* **13**, 1576 (1880)
- ³³ J. Haager und R. Doht, *Monatshefte* **27**, 267 (1906)
- ³⁴ A. W. Hoffmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **13**, 8 (1880)
- ³⁵ W. Weith und A. Landolt, *Ibid.* **8**, 715 (1875)
- ³⁶ O. Meister, *Ibid.* **6**, 444 (1873)
- ³⁷ M. Busch, *Ibid.* **32**, 1008 (1899)
- ³⁸ J. Eisenberg, *Ibid.* **15**, 1011 (1882)
- ³⁹ G. M. Dyson und T. Harrington, *J. chem. Soc.* 191 (1940)
- ⁴⁰ E. Sell und G. Zierold, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **7**, 1228 (1874)
- ⁴¹ R. S. Bly, G. A. Perkins und W. L. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 2896 (1922)
- ⁴² J. M. Lehn, *Fortschr. der Chem. Forsch.* Topics in Current Chemistry Band **15**, Heft 3, 311 (1970); J. B. Lambert, *Topics in Stereochemistry* Vol. 6, im Druck