

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### ALKYLIERUNGSREAKTIONEN AN THIOAMIDEN, VII.<sup>1</sup> ALKYLIERUNG VON VINYLOGEN THIOAMIDEN UND STEREOCHEMIE DER ALKYLIERUNGSPRODUKTE

Wolfgang Walter<sup>a</sup>; Chantu Ranjan Saha<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, Hamburg

**To cite this Article** Walter, Wolfgang and Saha, Chantu Ranjan(1983) 'ALKYLIERUNGSREAKTIONEN AN THIOAMIDEN, VII.<sup>1</sup> ALKYLIERUNG VON VINYLOGEN THIOAMIDEN UND STEREOCHEMIE DER ALKYLIERUNGSPRODUKTE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 17: 3, 367 — 385

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648308077556

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308077556>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# ALKYLIERUNGSREAKTIONEN AN THIOAMIDEN, VII.<sup>1</sup> ALKYLIERUNG VON VINYLOGEN THIOAMIDEN UND STEREOCHEMIE DER ALKYLIERUNGSPRODUKTE

WOLFGANG WALTER\* und CHANTU RANJAN SAHA

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

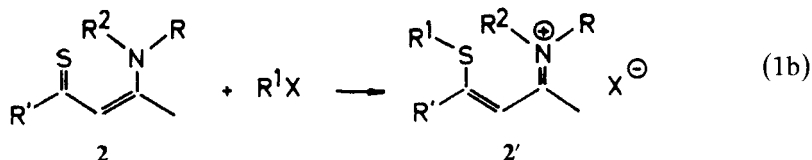
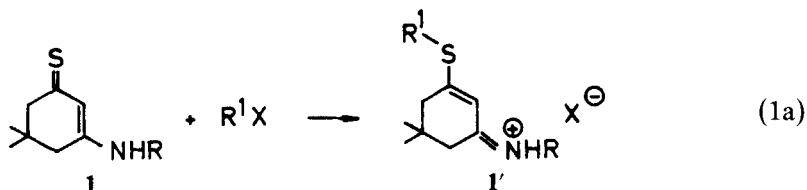
(Received July 6, 1983)

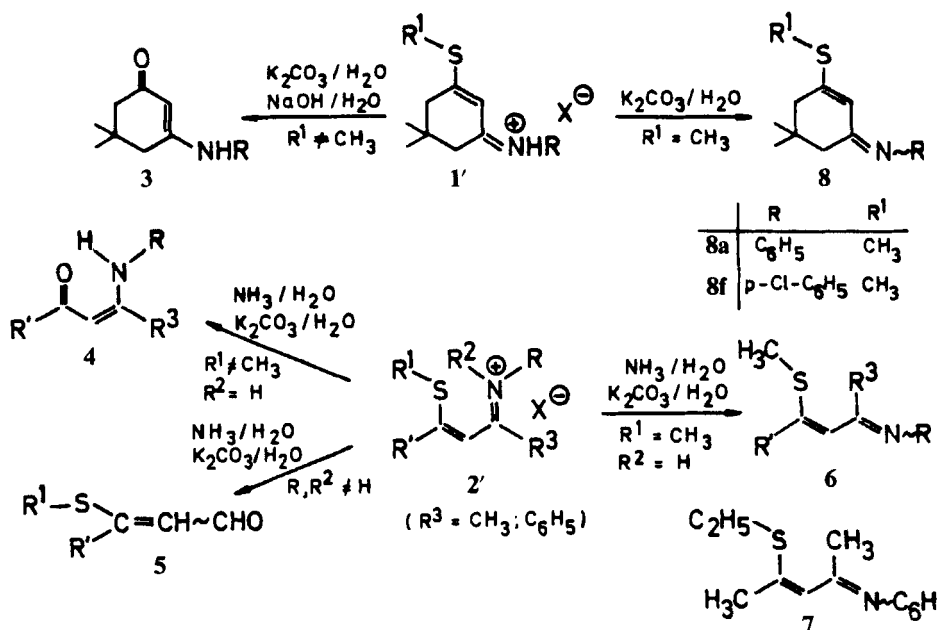
On reacting the cyclic enaminothiones **1** with alkyl halides and pulverized sodiumhydroxide in acetone, the hitherto difficultly accessible thioenimines **8** are obtained in fair yield. They show Z-E isomerism at the substituted imino group. The isomers were assigned by <sup>1</sup>H-NMR-spectroscopy using anisotropy, long range coupling and ASIS. From the heights of the barriers of isomerization, depending on the *p*-substituents of some *N*-arylthioenimines **8** it is concluded that the compounds isomerize by inversion.

Durch Umsetzung der cyclischen Enaminothione **1** mit Alkylhalogeniden und gepulvertem Natriumhydroxid in Aceton erhält man in befriedigenden Ausbeuten die bisher nur in Einzelfällen zugänglichen Thioenimine **8**. Diese zeigen Z-E Isomerie an der substituierten Imino-Gruppe. Die Zuordnung der Isomeren gelingt durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie unter Verwendung von Anisotropieeffekten, Fernkopplungen und ASIS. Aus der Abhängigkeit der Höhen der Isomerisierungsbarrieren von den *p*-Substituenten einiger *N*-Arylthioenimine **8** ergab sich, dass die Isomerisierung durch Inversion erfolgt.

## EINFÜHRUNG

Vinyloge Thioamide **1**, **2** (im folgenden Enaminothione genannt) werden mit Alkylhalogeniden in Lösungsmitteln wie Aceton oder Acetonitril am Schwefel alkyliert und es entstehen die entsprechenden Thioeniminiumsalze **1'**, **2'**.<sup>2-6</sup> Derartige Salze sind für die *N*-disubstituierten Verbindungen von Lawesson<sup>5</sup> im Hinblick auf ihre Stereoisomerie gut untersucht worden. Dagegen ist über die korrespondierenden Basen der Thioeniminiumsalze **1'**, **2'**, die Thioenimine, wenig bekannt.



SCHEMA 1 Die alkalische Hydrolyse der Thioeniminiumsalze **1'**, **2'**.

Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich darin, dass die Darstellung dieser Verbindungsklasse nach der herkömmlichen Methode—Umsetzung von Enaminothionen mit Alkylhalogeniden im Überschuss und anschliessender alkalischer Hydrolyse der Thioeniminiumsalze—in den meisten Fällen nicht gelingt (Schema 1). Die alkalische Hydrolyse der *N*-disubstituierten Thioeniminiumsalze ergibt die Aldehyde **5**,<sup>7</sup> während bei der Hydrolyse von *N*-monosubstituierten Salzen **1'**, **2'** ( $R^2 = \text{H}$ ) eine Entschwefelung stattfindet und die entsprechenden Enaminone **3**, **4** entstehen. Jedoch ergeben einige *N*-monosubstituierte *S*-Methylthioeniminiumsalze die korrespondierenden Basen (**6**, **8a**, **8f**).<sup>2,6</sup> Die einzige bisher bekannte Verbindung mit einem grösseren Alkylrest ist 4-Ethylthio-*N*-phenyl-3-penten-2-imin, **7**.

In der vorliegenden Arbeit wird über eine neue Darstellungsmethode der Thioenimine sowie über Untersuchungen zur Stereoisomerie an den nach dieser Methode hergestellten cyclischen Thioenimininen (**8a** bis **8s**) berichtet.

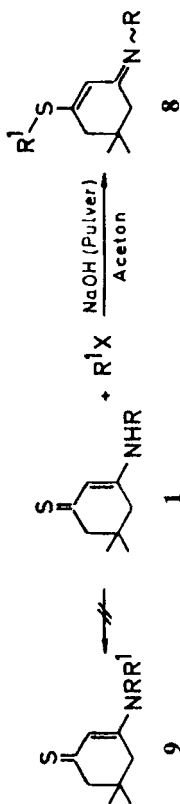
## DARSTELLUNG VON CYCLISCHEN THIOENIMINEN

Die Alkylierung der cyclischen Enaminothione **1** mit Alkylhalogeniden in Aceton unter Zusatz von fein gepulvertem Natriumhydroxid im Überschuss findet am Schwefelatom statt, jedoch entstehen dabei im Gegensatz zu den Reaktionen (1a) und (1b) in einem Schritt mit guter bis befriedigender Ausbeute die entsprechenden Thioenimine **8** (Reaktion (2)\*, Tabelle I).

\*Ein Phasentransfer Katalysator wie Tetra-*n*-butylammoniumbromid ( $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Br}^-$ ) wirkt in dieser Zweiphasen-Reaktion im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute negativ. Wird statt festem NaOH dessen Lösung in Wasser verwendet, nimmt die Ausbeute an Thioenimininen stark ab.

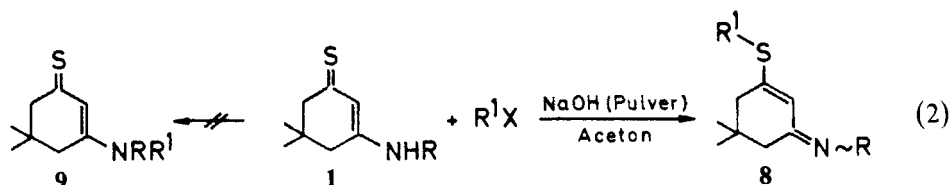
TABELLE I

Alkylierung von Enaminothionen 1 zu Thioeniminen 8a bis 8u



Nr.	R	R <sup>1</sup>	Alkylierungsmittel	Reak. temp. [°C]	Dauer d. Reak. [min]	Ausb. <sup>a</sup> [% d. Th.]	Zustand des Produkts <sup>c</sup>
8a <sup>d</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> J	-15	5	58	Öl
8b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J	0	7	52	Fest
8c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HCl	20	45	49	Fest
8d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> Br	0	5	52	Fest
8e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> Br	-15	5	69	Öl
8f <sup>d</sup>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> J	-15	5	42	Fest
8g	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J	0	10	53	Fest
8h	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HCl	20	55	60	Fest
8i	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> Br	0	5	37	Fest
8j	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> Br	-15	7	63	Fest
8k	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> J	-15	5	54	Fest
8l	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J	0	5	48	Öl
8m	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HCl	20	40	46	Öl
8n	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> Br	0	5	49	Öl
8o	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> Br	-15	5	54	Öl
8p	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J	0	7	30	Öl
8q	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HCl	20	30	39	Öl
8r	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J	0	7	40	Öl
8s	CH <sub>3</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HCl	20	30	24	Öl
8t <sup>b</sup>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> J	-15	5	< 5	Öl
8u <sup>b</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> J	-15	5	< 5	Öl

<sup>a</sup>Analysenrein.<sup>b</sup>Wegen sehr geringer Ausbeuten werden die Verbindungen 8t und 8u nicht weiter untersucht.<sup>c</sup>Schmelzpunkt siehe Tabelle VII.<sup>d</sup>8a und 8f sind bereits bekannt.<sup>6</sup>

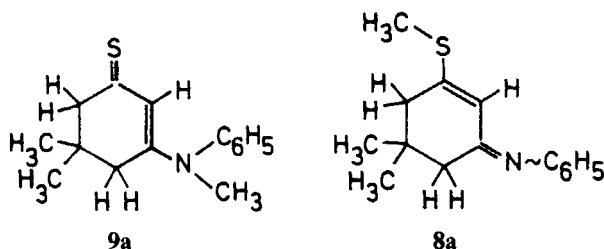


Bei der Umsetzung von 5,5-Dimethyl-3-[*N*-benzyl]amino-2-cyclohexenthion, **1a** ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$ ) beziehungsweise 5,5-Dimethyl-3-[*N*-methyl]amino-2-cyclohexenthion, **1b** ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) mit Methyljodid entstanden als Hauptprodukte die Enaminone **3**. Die Ausbeute an den entsprechenden Thioenimininen **8t**, **8u** liegt in beiden Fällen unter 5%.

Die Enaminone **3a**, **3b** entstehen offenbar aus den instabilen Alkylthioenimininen (**8t**, **8u**), die sich unter den Reaktionsbedingungen rasch in die Enaminone verwandeln (Schema 2). Dafür spricht die Beobachtung, dass aus der Chloroformlösung von *S*-ethylierten Thioenimininen **8p**, **8r**, die wesentlich stabiler als die Verbindungen **8t**, **8u** sind, nach einiger Zeit Kristalle ausfallen, die als Enaminone **3** ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{CH}_3$ ) identifiziert wurden.

Wie bei der Alkylierung von Thioamiden unter Zusatz von Basen ( $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder Pyridin) beobachtet wurde,<sup>8,9</sup> besteht bei der Reaktion (2) grundsätzlich die Möglichkeit der *N*-Alkylierung zu *N*-disubstituierten Enaminothionen **9**. Anhand folgender Kriterien kann eindeutig entschieden werden, dass Verbindungen vom Typ **9** bei dieser Reaktion nicht entstehen:

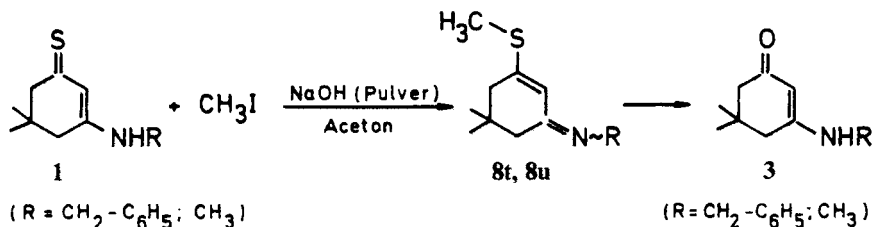
(a) Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) der Verbindung **9a**<sup>10</sup> wird für das Vinylproton ( $\text{—CH=}$ ) ein Singulett bei  $\delta = 6.82$  beobachtet. Bei der Verbindung **8a** treten dagegen für das Vinylproton ( $\text{=CH—}$ ) wegen der Aufhebung der Anisotropie der Thiocarbonylgruppe ( $\text{C=S}$ ) sowie der Isomerisierung am Iminostickstoffatom zwei hochfeldverschobene Singulets bei  $\delta = 6.04$  und  $\delta = 5.77$  auf (Tabelle IIIa).



(b) Alle *N*-substituierten Thioenimine **8a** bis **8s** zeigen in den IR-Spektren die für Imine charakteristische<sup>11,12</sup>  $\text{C=N}$ -Valenzschwingung um  $1600\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$  (Tabelle VII). Bei der Verbindung **9a** ist diese Absorptionsbande nicht zu beobachten, hingegen tritt bei  $1305\text{ cm}^{-1}$  eine Bande auf, die sich als gekoppelte  $\text{C=C—N}$ -Schwingung<sup>7</sup> deuten lässt.

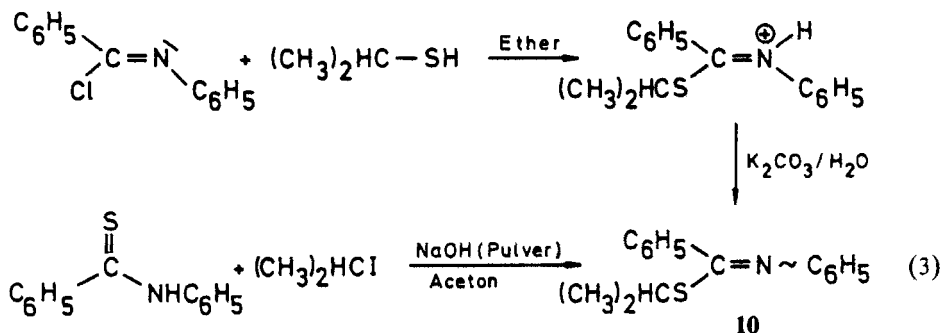
(c) Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **8a** wird kein Tieffeldsignal bei  $\delta = 212\text{--}217$  beobachtet, daher ist die Anwesenheit einer Thiocarbonylgruppe ausgeschlossen.

Nach dieser Methode sind nicht nur die cyclischen sondern auch die offenkettigen Thioenimine einschliesslich der Verbindungen **6**, **7** direkt aus den entsprechenden



SCHEMA 2

Enaminothionen darstellbar. Sie werden in einer späteren Arbeit behandelt. Darüber hinaus ist die Methode auf Thioamide zur Darstellung der Alkylthioimidsäureester übertragbar. Als Beispiel sei *N*-Phenylthiobenzimidisäureisopropylester **10** erwähnt, der im Rahmen einer früheren Untersuchung<sup>14a</sup> nach der Chapman-Methode<sup>13</sup> (Reaktion (3)) mit der Ausbeute von 25% hergestellt worden ist. Analog zur Reaktion (2) konnten wir **10** nunmehr mit einer Ausbeute von 83% aus Thiobenzanilid darstellen.



### <sup>1</sup>H-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

In den bei Raumtemperatur (20°C) aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **8a–8s** in CDCl<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> treten für jede Protonengruppe zwei Signalsätze auf, wie Abbildung 1 am Beispiel von 3-Allylthio-5,5-dimethyl-*N*-[4-methyl]-phenyl-2-cyclohexenimin, **8o** zeigt. Wegen der C=N-Bindung in den thioenimininen **8a–8u** ist bei diesen Verbindungen eine Isomerisierung am Iminostickstoffatom möglich, daher ist das Auftreten von E/Z-Isomeren zu erwarten (Schema 3).

#### Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale

Die Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale zur E- bzw. Z-Konfiguration von **8a–8s** kann auf mehreren Wegen erfolgen.

(a) Anisotropie: Wenn für den Phenylring von *N*-arylsubstituierten Thioenimininen **8a–8o**, analog zu den Iminen **11**<sup>15</sup> und Thioimidsäureestern **12**,<sup>14a–c</sup> eine zu der Imin-Ebene senkrechte Anordnung angenommen wird, dann ist zu erwarten, dass die Protonen der CH<sub>2</sub>—C=N-Gruppe (H<sup>(a)</sup>) in der E-Konfiguration, infolge der

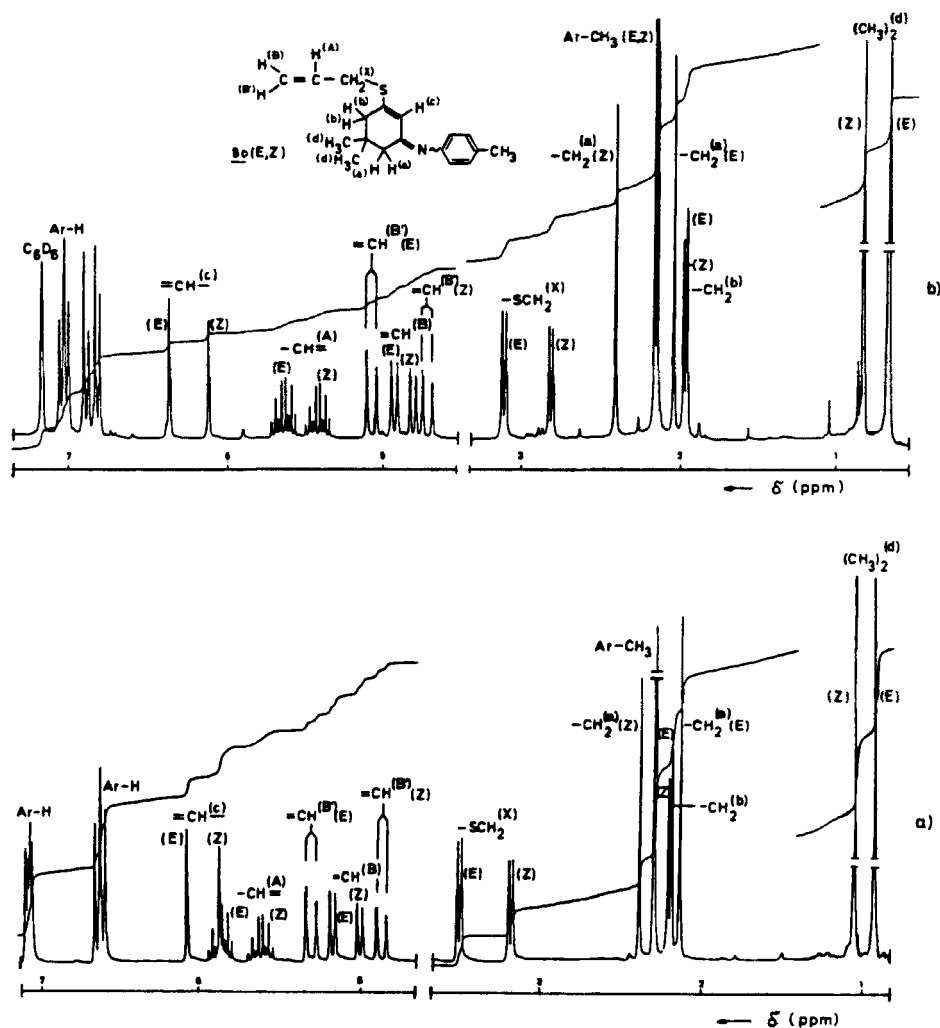
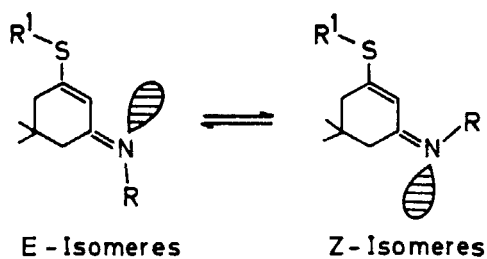
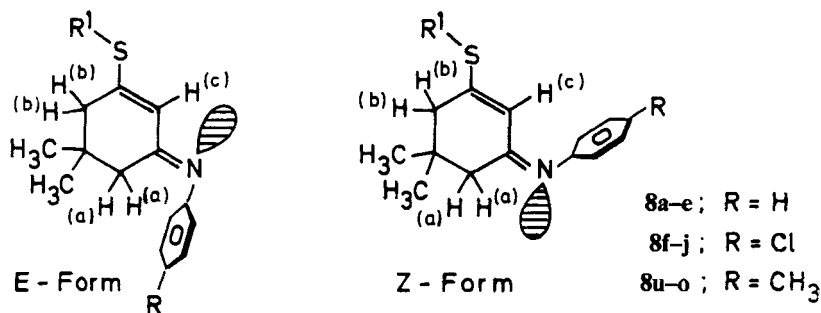


ABBILDUNG 1 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (270 MHz) der Verbindung **80** bei 20°C in (a) CDCl<sub>3</sub> und (b) C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.



SCHEMA 3



magnetischen Abschirmung durch den aromatischen Ringstrom des *N*-Phenylrings, bei höherem Feld Resonanz zeigen als in der *Z*-Konfiguration. Entsprechend wird das Signal des Vinylprotons ( $H^{(c)}$ ) in der *E*-Form bei niedrigerem Feld beobachtet als in der *Z*-Form. Da sich die Protonen ( $H^{(b)}$ ) der  $CH_2-C\equiv C$ -Gruppe in grösserer Entfernung zum *N*-Phenylring befinden, sollte die Resonanzlage dieser Protonen in der *E*- bzw. *Z*-Form durch die Anisotropie des Phenylringes wenig beeinflusst werden. In der Tat tritt in dem  $^1H$ -NMR-Spektrum der Verbindungen **8d**, **8h**, **8i** und **8n** in  $C_6D_6$  (**8d** auch in  $CDCl_3$ ) nur ein Signal für die Protonen ( $H^{(b)}$ ) der *E*- und *Z*-Konfiguration auf. Bei den übrigen *N*-arylsubstituierten Verbindungen werden für Protonen ( $H^{(b)}$ ) zwei Signale beobachtet, jedoch ist die Differenz in der chemischen Verschiebung sehr gering ( $\Delta\nu = 5.5-9$  Hz bei 270 MHz) (Tabelle IIIa). Die auf anderem Wege-z.B. ( $^1H$ ,  $^1H$ )-Fernkopplungen,<sup>14a,16</sup> konfigurationsspezifische Pseudokontaktverschiebungen durch Lanthanid-Komplexe<sup>14a</sup> und ASIS-Effektegetroffene Zuordnung der  $^1H$ -NMR-Signale zu den *E*- bzw. *Z*-Isomeren von *N*-phenylsubstituierten Iminen **11**, Thioimidsäureestern **12** und *N*-Alkylthioformaniliden **13** bestätigt das Konzept der intramolekularen Anisotropiebetrachtung (Tabelle II).

TABELLE II

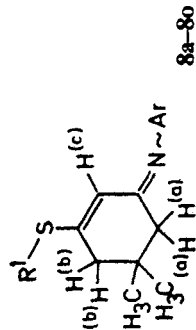
Chemische Verschiebungen von **11**, **12** und **13** in  $CCl_4^a$  und  $CDCl_3^b$ 

	Nr.	R	$\delta$ -Werte (ppm)	Lit.
 11 (E)	11	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N=C-CH <sub>3</sub> 1.70 (E) <sup>a</sup>	15
 11 (Z)		CH <sub>3</sub>	2.08 (Z) 1.68 (E) <sup>a</sup> 2.08 (Z)	
 12 (E)	12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N=C-CH <sub>3</sub> 2.0 (E) <sup>b</sup>	17
 12 (Z)		CH <sub>3</sub>	2.48 (Z) 1.99 (E) <sup>b</sup> 2.31 (Z)	
 13 (E)	13	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH 9.38 (E) <sup>a</sup>	16
 13 (Z)		CH <sub>3</sub>	9.51 (Z) 9.64 (E) <sup>a</sup>	



TABELLE IIIa

Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte (ppm))<sup>a</sup> und E/Z-Verhältnisse der N-arylsubstituierten Thioenimine **8a-8o** bei 20°C (gemessen bei 270 MHz)



Nr.	Lösungs- mittel	$=CH^{(c)}$		$CH_2^{(a)}-C=N$		$CH_2^{(b)}-C=C$		$C(CH_3)_2$		S-R <sup>1</sup>	E	Z	E : Z Gleichgewicht
		E	Z	E	Z	E	Z	E	Z				
<b>8a</b>	CDCl <sub>3</sub>	6.04	5.77	2.16	2.46	2.24 (d)	2.27 (d)	0.97	1.09	CH <sub>3</sub>	2.39	2.08	63 : 37
<b>8b</b>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	6.19	5.90	2.01	2.42	1.97	2.0	0.67	0.85	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1.81	1.48	61 : 39
	CDCl <sub>3</sub>	6.09	5.80	2.15	2.43	2.21 (d)	2.25 (d)	0.97	1.09	CH <sub>2</sub>	2.91 (q)	2.56 (q)	59 : 41
						$^4J = 1.18$ Hz					$^3J = 7.25$ Hz		
<b>8c</b>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	6.30	5.99	2.02	2.43	1.98	2.0	0.69	0.85	CH <sub>3</sub>	1.36 (t)	1.16 (t)	58 : 42
	CDCl <sub>3</sub>	6.12	5.82	2.15	2.43	2.19 (d)	2.23 (d)	0.97	1.06	CH <sub>2</sub>	2.41 (q)	2.11 (q)	59 : 41
						$^4J = 1.20$ Hz				CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.96 (t)	0.76 (t)	
<b>8d</b>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	6.41	6.06	2.04	2.45	1.99	2.01	0.69	0.86	CH	3.49 (m)	3.06 (m)	56 : 44
	CDCl <sub>3</sub>	6.19	5.88	2.14	2.40	2.22	(E,Z) <sup>b</sup>	0.97	1.06	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.37 (d)	1.18 (d)	46 : 54
										CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.12 (m)	2.77 (m)	
<b>8e</b>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	6.42	6.09	1.99	2.33	1.94	(E,Z) <sup>b</sup>	0.65	0.81	CH <sub>2</sub>	1.09 (d)	0.91 (d)	53 : 47
	CDCl <sub>3</sub>	6.10	5.84	2.12	2.42	2.21 (d)	2.22 (d)	0.96	1.07	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	4.12	3.73	52 : 48
						$^4J = 1.20$ Hz				CH <sub>2</sub> <sup>c</sup>	3.52 (d)	3.19 (d)	
										CH	$^3J = 7.0$ Hz		
										CH <sub>2</sub> (cis)	5.90 (m)	5.61 (m)	
										CH <sub>2</sub> (trans)	5.19 (d)	4.98 (d)	
											$^3J_{cis} = 10$ Hz		
											5.31 (d)	4.82 (d)	
											$^3J_{trans} = 16.08$ Hz		

TABELLE IIIa (continued)

Nr.	Lösungs- mittel	$\text{=CH}^{(e)}$		$\text{CH}_2^{(a)}$ -C=N		$\text{CH}_2^{(b)}$ -C=C		$\text{C}(\text{CH}_3)_2$		S-R <sup>1</sup>	E	Z	E:Z Gleichgewicht
		E	Z	E	Z	E	Z	E	Z				
8f	$\text{C}_6\text{D}_6$	6.33	6.03	2.01	2.40	1.96 (d)	1.99 (d)	0.67	0.86	$\text{CH}_2^c$	2.79 (d)	3.10 (d)	52:48
										$\text{CH}^c$	5.62 (m)	5.40 (m)	
										$\text{CH}_2$ (cis)	4.93 (d)	4.80 (d)	
										$\text{CH}_2$ (trans)	5.06	4.77 (d)	
8g	$\text{CDCl}_3$	6.01	5.73	2.15	2.43	2.25 (d)	2.28 (d)	0.99	1.09	$\text{CH}_3$	2.40	2.12	61:39
						$^4J = 1.12 \text{ Hz}$							
		6.13	5.76	1.91	2.37	1.96 (d)	1.97 (d)	0.67	0.82	$\text{CH}_2\text{--CH}_3$	1.78	1.46	
		6.07	5.76	2.13	2.43	2.23 (d)	2.26 (d)	0.97	1.09	$\text{CH}_2$	2.91 (q)	2.59 (q)	
8h	$\text{C}_6\text{D}_6$	6.25	5.86	1.93	2.39	1.99 (d)	1.98 (d)	0.68	0.84	$\text{CH}_3$	$^3J = 8.5 \text{ Hz}$		56:44
										$\text{CH}_2$	1.37 (t)	1.19 (t)	
										$\text{CH}_3$	2.40 (q)	2.10 (q)	
										$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0.97 (t)	0.76 (t)	
8i	$\text{CDCl}_3$	6.10	5.79	2.13	2.43	2.21 (d)	2.25 (d)	0.97	1.09	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3.49 (m)	3.10 (m)	57:43
						$^4J = 1.20 \text{ Hz}$				$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.40 (d)	1.22 (d)	
										$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$^3J = 7.65 \text{ Hz}$		
										$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3.09 (m)	2.73 (m)	
8j	$\text{C}_6\text{D}_6$	6.34	5.93	1.91	2.37	1.98	(E,Z) <sup>b</sup>	0.68	0.83	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1.08 (d)	0.89 (d)	57:43
										$\text{CH}_2\text{--C}_6\text{H}_5$			
		6.15	5.78	2.11	2.37	2.22 (d)	2.24 (d)	0.96	1.04	$\text{CH}_2$	4.11	3.79	
		6.35	5.90	1.86	2.27	$^4J = 1.16 \text{ Hz}$		0.64	0.87	$\text{CH}_2$	3.69	3.37	
8k	$\text{CDCl}_3$	6.07	5.79	2.10	2.40	2.21 (d)	2.24 (d)	0.96	1.07	$\text{CH}_2\text{--CH=CH}_2$	3.52 (d)	3.22 (d)	51:49
						$^4J = 1.20 \text{ Hz}$				$\text{CH}_2^c$	$^3J = 6.6 \text{ Hz}$		
										$\text{CH}_2$ (cis)	5.89 (m)	5.64 (m)	
										$\text{CH}_2$ (trans)	5.19 (d)	5.03 (d)	
8l	$\text{C}_6\text{D}_6$	6.29	5.91	1.89	2.35	1.96	(E,Z) <sup>b</sup>	0.67	0.82	$\text{CH}_2$ (trans)	$^3J_{\text{cis}} = 10 \text{ Hz}$	4.90 (d)	51:49
										$\text{CH}_2$ (trans)	$^3J_{\text{trans}} = 17 \text{ Hz}$		
										$\text{CH}_2^c$	3.06 (d)	2.76 (d)	
										$\text{CH}_2$ (cis)	5.61 (m)	5.37 (m)	
8m	$\text{CDCl}_3$	6.0	5.81	2.15	2.41	2.21 (d)	2.24 (d)	0.94	1.06	$\text{CH}_2$ (trans)	4.93 (d)	4.79 (d)	70:30
						$^4J = 1.12 \text{ Hz}$				$\text{CH}_2$ (trans)	5.09 (d)	4.66 (d)	
										$\text{CH}_3$	2.36	2.07	
										$\text{CH}_2\text{--CH}_3$	1.81	1.51	
8n	$\text{C}_6\text{D}_6$	6.21	6.0	2.06	2.43	1.97 (d)	2.0 (d)	0.69	0.85	$\text{CH}_2$	2.88 (q)	2.57 (q)	60:40
		6.06	5.84	2.15	2.41	2.19 (d)	2.23 (d)	0.95	1.06	$\text{CH}_2$	$^3J = 7.4 \text{ Hz}$		
						$^4J = 1.22 \text{ Hz}$				$\text{CH}_3$	1.34 (t)	1.16 (t)	
										$\text{CH}_2$	2.43 (q)	2.14 (q)	
8o	$\text{CDCl}_3$	6.33	6.09	2.08	2.46	2.00 (d)	2.03 (d)	0.72	0.88	$\text{CH}_3$	1.0 (t)	0.79 (t)	59:41
										$\text{CH}_2$			
										$\text{CH}_3$			
										$\text{CH}_3$			

TABELLE IIIa (continued)

Nr.	Lösungs- mittel	$=CH^{(a)}-$		$CH_2^{(a)}-C\equiv N$		$CH_2^{(b)}-C=C$		$C(CH_3)_2$		S-R <sup>1</sup>	E	Z	E : Z Gleichgewicht
		E	Z	E	Z	E	Z	E	Z				
8m	CDCl <sub>3</sub>	6.11	5.86	2.15	2.42	2.18 (d) <sup>4</sup> J = 1.17 Hz	2.23 (d)	0.96	1.07	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.48 (m) 1.38 (d) <sup>3</sup> J = 6.7 Hz	3.07 (m) 1.18 (d)	60 : 40
		6.43	6.16	2.10	2.48	2.02 (d)	2.05 (d)	0.75	0.90	CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.15 (m) 1.13 (d)	2.81 (m) 0.95 (d)	
8n	CDCl <sub>3</sub>	6.25	5.94	2.18	2.42	2.22 (d) <sup>4</sup> J = 1.12 Hz	2.24 (d)	0.96	1.06	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	4.12 3.83	3.79 3.44	57 : 43
		6.60 6.08	6.18 5.88	2.06 2.13	2.33 2.39	2.0 2.18 (d) <sup>4</sup> J = 1.20 Hz	(E,Z) <sup>b</sup> 2.21 (d)	0.74 0.94	0.88 1.05	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>c</sup>	3.51 (d) <sup>3</sup> J = 6.6 Hz	3.18 (d) <sup>3</sup> J = 6.6 Hz	52 : 48
8o	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>									CH CH <sub>2</sub> (cis)	5.87 (m) 5.16 (d)	5.63 (m) 4.99 (d)	46 : 54 54 : 46
										CH <sub>2</sub> (trans)	5.30 (d) <sup>3</sup> J <sub>trans</sub> = 17 Hz	4.85 (d) <sup>3</sup> J <sub>trans</sub> = 17 Hz	
		6.21	6.12	2.04	2.42	1.96 (d)	1.99 (d)	0.67	0.84	CH <sub>2</sub> <sup>c</sup> CH	3.10 (d) 5.64 (m)	2.82 (d) 5.43 (m)	
										CH <sub>2</sub> (cis) CH <sub>2</sub> (trans)	4.93 (d) 4.07 (d)	4.81 (d) 5.72 (d)	

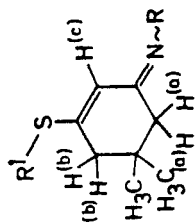
<sup>a</sup>δ-Werte [ppm] der Ar-CH<sub>3</sub>-Gruppe:

8k	δ = 2.31 (in CDCl <sub>3</sub> ) = 2.17 (in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	8l	δ = 2.33 (in CDCl <sub>3</sub> ) = 2.16 (in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	8m	δ = 2.33 (in CDCl <sub>3</sub> ) = 2.19 (in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	8n	δ = 2.30 = 2.32 (in CDCl <sub>3</sub> ) = 2.17 = 2.20 (in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	8o	δ = 2.31 (in CDCl <sub>3</sub> ) = 2.15 (in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
----	--	----	--	----	--	----	--	----	--

<sup>b</sup>Die beiden Resonanzen der CH<sub>2</sub>-C=C(E,Z)-Gruppe überlappen sich.  
<sup>c</sup>Allylkopplung wurde nicht berücksichtigt.

TABELLE IIIb

Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte [ppm]) und E/Z-Verhältnisse<sup>a, b</sup> der N-aralkyl- und N-alkylsubstituierten Thioenimine **8p**, **8q** und **8r**, **8s** bei 20°C (gemessen bei 400 MHz)



Nr.	Lösungs- mittel	=CH <sup>(c)</sup> -		CH <sub>2</sub> <sup>(a)</sup> -C=N		CH <sub>2</sub> <sup>(b)</sup> -C=C		C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		S-R <sup>1</sup>	E	Z	N-R	E	Z	E : Z <sup>a, b</sup>
		E	Z	E	Z	E	Z	E	Z							
<b>8p</b>	CDCl <sub>3</sub>	5.99	6.18	2.12	2.30	2.22	2.13	0.97	(E, Z)	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.70-2.81 (m) 1.21-1.27 (m)	(E, Z) (E, Z)	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	4.54	4.6	68 : 32 <sup>a</sup> 23 : 77 <sup>b</sup>
<b>8q</b>	CDCl <sub>3</sub>	6.04	6.25	2.12	2.31	2.24	2.16	0.97	(E, Z)	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.29-3.45 (m) 1.29 (d)	(E, Z) 1.26 (d)	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	4.55	4.61	67 : 33 <sup>a</sup> 30 : 70 <sup>b</sup>
											<sup>3</sup> J = 6.8 Hz					
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	6.37	6.31	1.90	2.37	1.97	2.0	0.76	0.81	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.96-3.15 (m) 1.06 (d)	(E, Z) 1.02 (d)	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	4.55	4.75	70 : 30 <sup>a</sup> 34 : 66 <sup>b</sup>
<b>8r</b>	CDCl <sub>3</sub>	5.87	6.13	2.10	2.19	2.16	(E, Z)	0.97	0.94	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.76-2.84 (m) 1.25-1.33 (m)	(E, Z) (E, Z)	CH <sub>2</sub>	3.14	(E, Z)	69 : 31 <sup>a</sup> 27 : 73 <sup>b</sup>
<b>8s</b>	CDCl <sub>3</sub>	5.96	6.25	2.12	2.23	2.18	(E, Z)	1.0	0.98	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.36-3.48 (m) 1.31 (d)	(E, Z) 1.35 (d)	CH <sub>3</sub>	3.17	(E, Z)	39 : 61 <sup>b</sup>
											<sup>3</sup> J = 7.1 Hz					
<b>8s</b>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	6.29	6.27	1.87	2.31	1.97	2.0	0.79	0.83	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.96 (m) 1.09 (d)	3.12 (m) (E, Z)	CH <sub>3</sub>	3.15	3.23	70 : 30 <sup>a</sup>

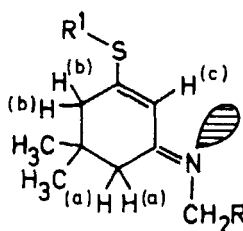
<sup>a</sup> Isomerenverhältnis im Gleichgewicht.

<sup>b</sup> Isomerenverhältnis unmittelbar nach dem Auflösen in Lösungsmitteln.

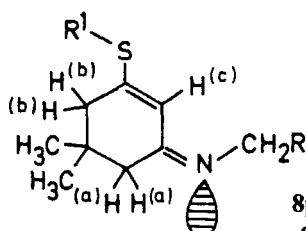
<sup>c</sup> Beim Dehnen wird eine Triplet-Struktur des CH<sub>2</sub><sup>(a)</sup>-C=N(Z)-Signals beobachtet, während das CH<sub>2</sub><sup>(a)</sup>-C=N(E)-Signal nicht auflöst.

<sup>d</sup> Beim Dehnen wird eine Quadruplett-Struktur des CH<sub>2</sub><sup>(b)</sup>-C=N(Z)-Signals beobachtet.

(b) Fernkopplungskonstanten: In der Regel sind die Homoallyl-Kopplungskonstanten von Protonen, die sich in trans-ständigen Substituenten an der C=N-Bindung befinden ( $^5J_{\text{trans}}$ ), grösser als die Kopplungskonstanten  $^5J_{\text{cis}}$ .<sup>18</sup> In den Verbindungen **8p–8s** liegen Imino-*N*-alkyl- und Aralkyl Gruppen vor. Deshalb sind in diesen Fällen Spin-Spin-Fernkopplungen zu erwarten.



E - Konfiguration

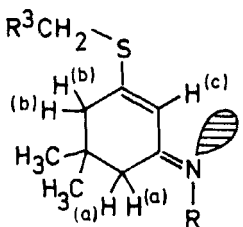


Z - Konfiguration

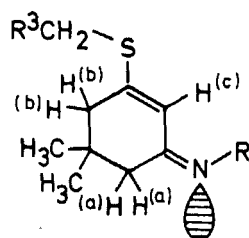
**8p, 8q**; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
**8r, 8s**; R = H

Das bei 400-MHz aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des 3-Isopropylthio-5,5-dimethyl-*N*-methyl-2-cyclohexenimins **8s** in CDCl<sub>3</sub> zeigt (vgl. Abbildung 2) für die Protonen (H<sup>(a)</sup>) der CH<sub>2</sub>—C=N-Gruppe zwei Signale bei  $\delta = 2.12$  und  $\delta = 2.23$ . Beim Dehnen (1 cm = 2 Hz) der beiden Signale wird eine breite Quadruplettstruktur ( $^5J_{\text{CH}_2/\text{NCH}_3} = 1.1$  Hz) des Tieffeldsignals erkennbar, während das Hochfeldsignal keine Aufspaltung zeigt (Abbildung 2). Demzufolge ist das Tieffeldsignal den Protonen der Z-Konfiguration zuzuordnen und entsprechend das Hochfeldsignal den der E-Konfiguration. Die Protonenresonanzen (H<sup>(a)</sup>) der CH<sub>2</sub>—C=N-Gruppe von **8p, 8q** und **8r** wurden in Analogie zu **8s** den E- und Z-Formen zugeordnet. Da im Gleichgewichtsgemisch der Verbindungen **8p–8s** eine Konfiguration überwiegt (Tabelle IIIb), ist aus dem Vergleich der Integrale leicht zu erkennen, welche der übrigen Resonanzen den Protonen der E- und Z-Konfiguration zukommen.

(c) ASIS-Effekte: Die intermolekularen Anisotropieeffekte können sich konfigurationsspezifisch auf die chemische Verschiebung im Protonenresonanzspektrum auswirken.<sup>19,20</sup> Vor allem übt Benzol als magnetisch "aktives" Lösungsmittel starke, charakteristische Verschiebungseffekte aus. Wie bei den Thioimidsäureestern<sup>14a</sup> konnten die "Benzolverchiebungseffekte" (ASIS) bei den Thioeniminen **8a–8s** zur Konfigurationszuordnung angewendet werden. Die Hochfeldverschiebungen der Protonensignale der Verbindungen **8a–8s** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gegenüber CDCl<sub>3</sub> nehmen in der Reihenfolge R<sup>3</sup>CH<sub>2</sub>—S > H<sup>(b)</sup>(CH<sub>2</sub>—C=C) > H<sup>(a)</sup>(CH<sub>2</sub>—C=N) ab, während die Protonensignale H<sup>(c)</sup>(=CH—) eine Tieffeldverschiebung erfahren. Hieraus folgt, dass das Benzolmolekül mit dem örtlichen



E - Konfiguration



Z - Konfiguration

**8a, 8f, 8k**; R<sup>3</sup> = H

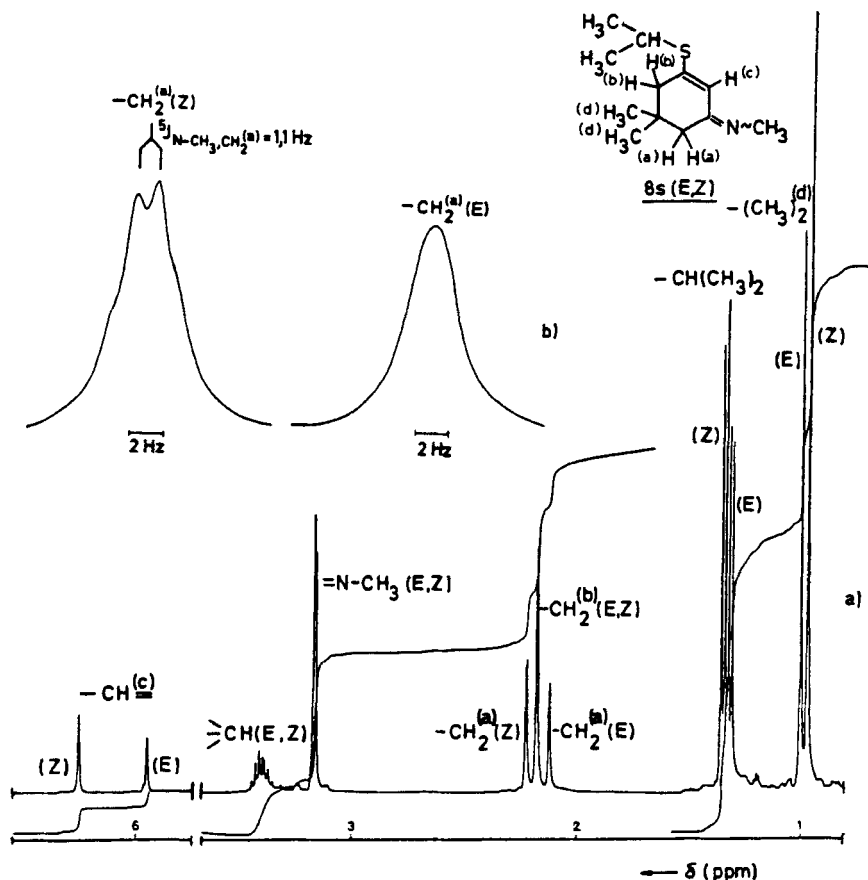


ABBILDUNG 2 (a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **8s** bei  $20^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ . (b) Dehnung der  $\text{CH}_2^{(a)}(\text{Z})$ - und  $\text{CH}_2^{(a)}(\text{E})$ -Signale.

Dipol des  $\text{R}^3\text{CH}_2\text{—S—C=C}$ -Systems in Wechselwirkung tritt und nicht mit dem stark polaren  $\text{C=N—R}$ -System. Nach dem Modell des nichtplanaren Kollisionskomplexes<sup>21,22</sup> soll der Benzolring des Lösungsmittels bei den Z-Isomeren, wegen der  $n\text{—}\pi$ -Abstossungsmöglichkeit zwischen dem freien Elektronenpaar des Iminostickstoffes und dem  $\pi$ -System des Benzolrings, von der  $\text{CH}_2^{(a)}\text{—C=N(Z)}$ - bzw.

$\text{C(CH}_3)_2(\text{Z})$ -Gruppe stärker wegweisen als bei den E-Isomeren. Das hat zur Folge, dass die Protonen der  $\text{CH}_2^{(a)}\text{—C=N-}$  und  $\text{C(CH}_3)_2$ -Gruppe in der Z-Form durch die Anisotropie des Lösungsmittels weniger beeinflusst werden als die entsprechenden Protonen der E-Form, d.h. die ASIS-Beträge der  $\text{CH}_2^{(a)}\text{—C=N(Z)}$ - und  $\text{C(CH}_3)_2(\text{Z})$ -Resonanzen sollten kleiner sein als die ASIS-Beträge der  $\text{CH}_2^{(a)}\text{—C=N(E)}$ - bzw.  $\text{C(CH}_3)_2(\text{E})$ -Resonanzen. Aus den Werten der Tabelle IV ergibt sich, dass dies zutrifft. Die so mit Hilfe der "Benzolverchiebungs-Effekte" getroffene Konfigurationszuordnung wird durch die Tatsache gestützt, dass die  $\text{CH}_2^{(a)}\text{—C=N(Z)}$ -Signale der *N*-aralkyl- und *N*-alkyl-substituierten Thioenimine **8q**, **8s** und der im *N*-Phenylring *p*-methylsubstituierten Verbindungen ausser der Verbindung **8n** in Benzol gegenüber  $\text{CDCl}_3$ , wegen stärkerer  $n\text{—}\pi$ -Abstossung

TABELLE IV

ASIS-Beträge<sup>a</sup> der Thioenimine **8a–8o**; **8q**, **8s**

Nr.	Beobachtete Signale	ASIS-Beträge [Hz]		Nr.	Beobachtete Signale	ASIS-Beträge [Hz]	
		E	Z			E	Z
<b>8a</b>	CH <sub>2</sub> —C=N	40.5	10.8	<b>8i</b>	CH <sub>2</sub> —C=N	67.5	27
	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	81.0	64.8		C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	86.4	45.9
<b>8b</b>	CH <sub>2</sub> —C=N	35.1	0.0	<b>8j</b>	CH <sub>2</sub> —C=N	56.7	13.5
	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	75.6	64.8		C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	78.3	67.5
<b>8c</b>	CH <sub>2</sub> —C=N	29.7	− 5.4	<b>8k</b>	CH <sub>2</sub> —C=N	24.3	− 5.4
	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	75.6	54.0		C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	67.5	56.7
<b>8d</b>	CH <sub>2</sub> —C=N	40.5	18.9	<b>8l</b>	CH <sub>2</sub> —C=N	18.9	− 13.5
	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	86.4	67.5		C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	62.1	48.6
<b>8e</b>	CH <sub>2</sub> —C=N	29.7	5.4	<b>8m</b>	CH <sub>2</sub> —C=N	13.5	− 16.2
	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	78.3	56.7		C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	56.7	45.9
<b>8f</b>	CH <sub>2</sub> —C=N	64.8	16.2	<b>8n</b>	CH <sub>2</sub> —C=N	32.4	24.3
	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	86.4	72.9		C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	59.4	48.6
<b>8g</b>	CH <sub>2</sub> —C=N	54.0	10.8	<b>8o</b>	CH <sub>2</sub> —C=N	24.3	− 8.1
	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	78.3	67.5		C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	72.9	56.7
<b>8h</b>	CH <sub>2</sub> —C=N	59.4	16.2	<b>8q</b>	CH <sub>2</sub> —C=N	59.4	− 16.2
	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	78.3	70.2		C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	56.7	43.2
				<b>8s</b>	CH <sub>2</sub> —C=N	40.5	− 21.6
					C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	56.7	40.5

<sup>a</sup>ASIS-Beträge in Hz, 270-MHz Daten, bei 20°C bei der Verwendung von C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> als Lösungsmittel gegenüber CDCl<sub>3</sub>. Hochfeldverschiebungen zeigen positive ASIS-Beträge und Tieffeldverschiebungen negative ASIS-Beträge an.

zwischen dem freien Elektronenpaar des Iminostickstoffes und dem  $\pi$ -System des Lösungsmittels eine Tieffeldverschiebung (negative ASIS-Werte) zeigen (Tabelle IV). Die Hochfeldverschiebung der CH<sub>2</sub><sup>(a)</sup>—C=N(Z)-Signale bei **8n** wird durch die Wechselwirkung zwischen dem S-Benzylsubstituenten und dem am Kollisionskomplex beteiligten Benzolring verursacht. Das gleiche trifft für die anderen S-benzylsubstituierten Thioenimine **8d** und **8i** zu.

Die drei oben beschriebenen Wege zur Konfigurationszuordnung lieferten übereinstimmende Ergebnisse.

#### Konfigurationsbestimmung im festen Zustand

Wie aus der Tabelle I hervorgeht, konnten einige *N*-arylsubstituierte Thioenimine (**8b–8d**; **8f–8j** und **8k**) unter den angegebenen Reaktionsbedingungen im festen Zustand isoliert werden. Mit diesen Verbindungen kann auf zwei verschiedenen Wegen die Konfiguration im festen Zustand ermittelt werden:<sup>14a</sup>

(a) Tieftemperaturlösen: Die festen Thioenimine wurden bei *ca.* − 60°C in CDCl<sub>3</sub> gelöst und möglichst schnell im NMR-Spektrometer bei dieser Temperatur gemessen. Die Verbindungen **8d**, **8f**, **8h–8i** und **8k** isomerisieren sich bei der Berührung mit dem Lösungsmittel sehr rasch. Von den restlichen untersuchten Verbindungen liegen **8b**, **8g** und **8j** konfigurationsrein—als E-Konfiguration—vor, **8c** hat die Z-Konfiguration (Tabelle V).

(b) Festkörperprotonierung mit Trifluoressigsäure: Durch Auflösen der festen Thioenimine bei tiefer Temperatur in Trifluoressigsäure lässt sich unter Protonierung die Konfiguration fixieren, in der die betreffenden Verbindungen im festen

TABELLE V

Bestimmung der Konfiguration<sup>a, b</sup> fester Thioenimine

Nr.	Konfiguration im festen Zustand		Nr.	Konfiguration im festen Zustand	
	E	Z		E	Z
<b>8b</b>	100% <sup>a, b</sup>		<b>8h</b>	100% <sup>b</sup>	
<b>8c</b>		100% <sup>a, b</sup>	<b>8i</b>		100% <sup>b</sup>
<b>8d</b>		100% <sup>b</sup>	<b>8j</b>	100% <sup>a, b</sup>	
<b>8f</b>	100% <sup>b</sup>		<b>8k<sup>c</sup></b>	50% <sup>a, b</sup>	50% <sup>a, b</sup>
<b>8g</b>	100% <sup>a, b</sup>				

<sup>a</sup>Durch Tieftemperaturlösen in CDCl<sub>3</sub>.<sup>b</sup>Durch Festkörperprotonierung mit Trifluoressigsäure.<sup>c</sup>Es konnte nicht festgestellt werden, ob bereits im festen Zustand die Verbindung **8k** in einem 1 : 1 E/Z-Verhältnis vorliegt.

Zustand vorliegen. Nach dem Auflösen wird sofort bei  $-10^{\circ}\text{C}$  ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Mit dieser Methode konnten auch die Konfigurationen der Verbindungen im festen Zustand ermittelt werden, die in CDCl<sub>3</sub>-Lösung bei  $-60^{\circ}\text{C}$  rasch isomerisierten. Nur bei der Verbindung **8k**, das einzige im festen Zustand isolierte *p*-methylsubstituierte *N*-Aryl-Derivat, zeigt sich auch bei diesem Verfahren ein E/Z-Verhältnis von *ca.* 1 : 1. Es konnte nicht festgestellt werden, ob bereits im festen Zustand das Isomerengemisch vorliegt oder ob die Isomerisierung erst beim Auflösen in Trifluoressigsäure eintritt.

### E / Z-Isomerenverhältnis

In den E/Z-Gleichgewichten der untersuchten Verbindungen überwiegen bis auf die beiden *S*-benzylsubstituierten Verbindungen **8d**, **8i** in CDCl<sub>3</sub> die E-Isomeren. Die Verbindung **8c** liegt im festen Zustand in der Z-Form vor, während in CDCl<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung die E-Isomeren überwiegen (in CDCl<sub>3</sub> 59%-, in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 55%-E).

Die sterischen Effekte der *S*-Alkylsubstituenten auf die E/Z-Isomerenverhältnisse sind gering. Dagegen wirkt sich der *p*-Methylsubstituent im *N*-Phenylring der Verbindungen **8k–8o** verhältnismässig stark auf die E/Z-Verhältnisse aus. Es ist zu erwarten, dass bei den *p*-methylsubstituierten *N*-Arylthioenimininen **8k–8o** die Z-Isomeren mit wachsender Raumerfüllung des *S*-Alkylrestes ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7$ ) im Gleichgewicht benachteiligt werden, aber es wurde das umgekehrte Verhältnis beobachtet: Die Z-Isomeren nehmen in dieser Reihenfolge  $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7$  zu (30%-, 40%- und 40%-Z). Diese Beobachtungen weisen darauf hin, dass die Isomerenverhältnisse der Thioenimine nicht nur auf sterische sondern auch wie bei den Thioimidsäureestern<sup>23, 24</sup> auf elektrostatische (Dipol-Wechselwirkung) bzw. elektronische Einflüsse zurückzuführen sind. Während sich bei den *N*-arylsubstituierten Verbindungen das Gleichgewicht sehr rasch einstellt, läuft die Isomerisierung der *N*-aralkyl- und *N*-alkyl-substituierten Verbindungen **8p**, **8q** und **8r**, **8s** in Lösungsmitteln wie CDCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> viel langsamer ab. Die nach dem Auflösen der Verbindungen **8p–8s** in CDCl<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> sofort angefertigten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren unterscheiden sich beträchtlich im E/Z-Isomerenverhältnis von den nach der Gleichgewichtseinstellung aufgenommenen Spektren (Tabelle IIIb). Erwar-



tungsgemäss konnte die Isomerisierung durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Bei der Verbindung **8q** stellt sich das E/Z-Gleichgewicht erst nach stufenweiser Temperaturerhöhung der *d*<sub>5</sub>-Nitrobenzol-Lösung bis auf 75°C ein. Das bei dieser Temperatur vorliegende Isomerenverhältnis bleibt nach dem Abkühlen der Probe auf 20°C unverändert.

## MESSUNGEN ZUR INNERMOLEKULAREN BEWEGLICHKEIT

In den Lösungen der Thioenimine **8a–8s** liegen E/Z-Isomeren-Gleichgewichte vor, deren E- und Z-Anteile sich in der Regel um 10–20% unterscheiden. Dieses Verhältnis lässt die Bestimmung der E/Z-Isomerisierungsbarriere mit Hilfe dynamischer NMR-Messungen (D-NMR)<sup>25–27</sup> zu. Mit der Tieftemperatur-Signalaufspaltung  $\Delta\nu$  (in Hz) konnten nach der Näherungsmethode von Gutowsky und Holm<sup>28</sup> und der Eyring-Gleichung ( $k_c = 2.22 \cdot \Delta\nu$ ;  $\Delta G_c^*$  kJ/mol =  $0.019 \cdot T_c (10.32 + \log T_c/k_c)$ ) die in der Tabelle VI zusammengestellten freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G_c^*$  bei der jeweiligen Koaleszenztemperatur  $T_c$  gewonnen werden. Die Koaleszenzphänomene bei den in Tabelle VI enthaltenen Verbindungen sind reversibel. Bei den *N*-Aralkyl- und *N*-Alkyl-Derivaten **8p–8s** konnte D-NMR-spektroskopisch bis zur beginnenden Zersetzung (150–165°C) keine Koaleszenz der E- und Z-Resonanzen gefunden werden. Es ist schon erwähnt worden (Seite 15), dass die Isomerisierung bei *N*-aralkyl- und *N*-alkyl-substituierten Thioeniminen **8p–8s** bei Raumtemperatur viel langsamer abläuft als bei *N*-arylsubstituierten Thioeniminen **8a–8o**. Die Isomerisierungsbarriere der *N*-aralkyl- und *N*-alkyl-substituierten Thioenimine dürfte also wesentlich höher sein als die  $\Delta G_c^*$  — Werte der *N*-Aryl-Derivate.

TABELLE VI

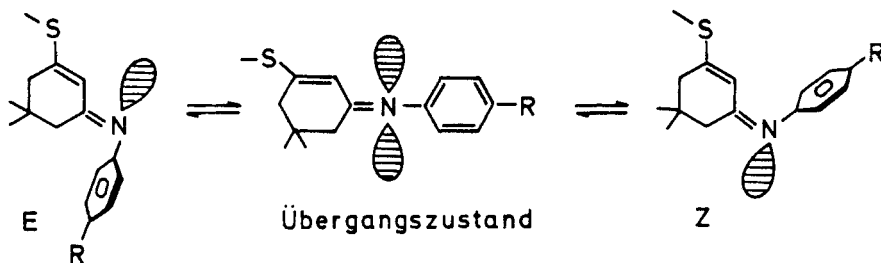
Daten zur Bestimmung<sup>a</sup> der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G_c^*$  bei *N*-arylsubstituierten Thioeniminen

Nr.	Beobachtetes Signal	$\Delta\nu$ [Hz] <sup>b</sup>	$T_c$ [K]	$\Delta G_c^*$ [kJ/mol]
<b>8a</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10.6	395 <sup>c</sup>	87.25
<b>8b</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10.3	396	87.57
<b>8c</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10.0	396	87.67
<b>8d</b>	S—CH <sub>2</sub>	21.5	406.5	87.39
<b>8e</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9.4	393 <sup>c</sup>	87.18
<b>8f</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7.5	384.5	85.95
<b>8g</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7.2	379.5	84.92
<b>8h</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6.8	381	85.45
<b>8i</b>	S—CH <sub>2</sub>	17.5	396	85.83
<b>8j</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6.3	381 <sup>c</sup>	85.69
<b>8k</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9.2	408	90.71
<b>8l</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9.0	408	90.79
<b>8m</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8.7	406.5	90.56
<b>8n</b>	S—CH <sub>2</sub>	21	418	90.15
<b>8o</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8.7	405 <sup>c</sup>	90.21

<sup>a</sup>Lösungsmittel: *d*-Nitrobenzol (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>—NO<sub>2</sub>).

<sup>b</sup>Aufspaltung ( $\Delta\nu$ ) bei 60 MHz.

<sup>c</sup>Teilweise Zersetzung bei der Koaleszenztemperatur ( $T_c$ ).



SCHEMA 4

Die Substituenten am S-Atom haben keinen nennenswerten Einfluss auf die E/Z-Isomerisierungsbarriere, dagegen üben die para-Substituenten im N-Phenylring deutlichen Einfluss aus (Tabelle VI). Die freien Aktivierungsenthalpien ( $\Delta G_c^\ddagger$ ) der *p*-chlorsubstituierten N-Aryl-Derivate **8f–8j** sind durchschnittlich um 1.85 KJ/mol niedriger als die  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte der im N-Phenylring unsubstituierten Verbindungen **8a–8e**, während die  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte der *p*-methylsubstituierten N-Aryl-Derivate **8k–8o** um 3.0 KJ/mol höher sind. Der Grund für die Zunahme der  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte in der Reihe der *p*-methylsubstituierten **8k–8o** gegenüber den unsubstituierten N-Arylthioenimininen **8a–8e** dürfte im +I-Effekt des para-Methylsubstituenten liegen. Die Mesomeriewechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Iminostickstoffatoms und dem N-Phenylring wird durch dessen grössere Elektronendichte erschwert und damit die Aktivierungsenergie des planaren Übergangszustandes (Schema 4) erhöht. Das Umgekehrte gilt für die *p*-Chlor-Verbindungen. Diese Befunde machen einen Inversionsmechanismus<sup>29–31</sup> am Imino-Stickstoffatom der Thioenimine wahrscheinlich, analog zu den Verhältnissen bei den Thioimidsäureestern<sup>14a</sup> und Iminothiokohlensäureestern.<sup>32</sup>

## EXPERIMENTELLER TEIL

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Geräte NV-14 (60 MHz, variable Temperatur) der Fa. Varian, WH 270 (270 MHz, variable Temperatur) und WM 400 (400 MHz) der Fa. Bruker. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich auf TMS als internen Standard bei  $\delta = 0$  ppm. Bei den Temperaturmessungen wurde OMS<sup>7</sup> als interner Standard benutzt. IR-Spektren: Geräte 297 und 399 der Fa. Perkin-Elmer. Die Aufnahme der Spektren erfolgte als KBr-Pressling oder Film. Schmelzpunkte: Leitz-Heiztischmikroskop: unkorrigiert.

Die zur Darstellung der Thioenimine **8** benötigten Enaminothione **1** wurden durch Schwefelung der entsprechenden Enaminone mit 2,4-Bis(4-methoxybenzyl)-2,4-dithio-*P*<sup>v</sup>, *P*<sup>v</sup>-1,3,2,4-dithiadiphosphetan (Lawessons Reagents) dargestellt.<sup>33</sup>

**Thioenimine 8.** Allgemeine Vorschrift: 1.5 mmol Enaminothion werden in einem mit Calciumchlorid-Rohr versehenen 100 ml Rundkolben in 25 ml absol. Aceton bei Raumtemperatur gelöst und die Lösung je nach dem Alkylierungsmittel auf eine bestimmte Temperatur (siehe Tabelle I) abgekühlt. Unter starkem Rühren werden zu dieser Lösung bei der jeweiligen Temperatur zunächst 1.5 mmol Alkylhalogenid und gleich danach 4.5 mmol fein gepulvertes Natriumhydroxid gefügt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Die Reaktionsdauer beträgt 5 bis 55 min (Tabelle I). Nach der Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel bei der Reaktionstemp. i. Vak. abgezogen und der Rückstand in 30 ml absol. Petrolether (30–50°C) 10 min lang weiter gerührt. Nach der Filtration wird die

\*Octamethyl-cyclotetra-siloxan.

TABELLE VII  
Elementaranalysen<sup>a</sup> und die C=N-Valenzschwingungen in den IR-Spektren (KBr-Pressling, <sup>b</sup> Film<sup>c</sup>) der dargestellten Thioenimine **8a-8s**

Nr.	Schmp. [°C]	$\nu_{C=N}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Summenformel (Mol-Masse)	C	H	N	S	Cl
<b>8a</b>		1600 <sup>c</sup> (bb)	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NS (245.36)	73.42	7.80	5.70	13.06	—
<b>8b</b>	46–50 (Zers.)	1600 <sup>b</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NS (259.39)	72.95	7.82	5.43	12.85	—
<b>8c</b>	62	1615 <sup>b</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NS (273.41)	74.08	8.16	5.40	12.36	—
<b>8d</b>	88	1603 <sup>b</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NS (273.41)	74.07	8.48	5.12	11.73	—
<b>8e</b>		1600 <sup>c</sup> (bb)	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NS (271.40)	74.61	8.45	4.76	11.02	—
<b>8f</b>	95–98 (Zers.)	1607 <sup>b</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> CINS (279.80)	75.23	7.20	3.86	9.68	—
<b>8g</b>	47	1610 <sup>b</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> CINS (293.83)	74.76	7.77	4.80	11.32	—
<b>8h</b>	60	1605 <sup>b</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> CINS (307.86)	66.32	7.20	4.55	10.41	12.67
<b>8i</b>	74	1600 <sup>b</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> CINS (307.86)	66.31	7.33	4.21	9.20	11.08
<b>8j</b>	46	1602 <sup>b</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> CINS (305.84)	71.28	6.42	3.94	9.0	9.96
<b>8k</b>	62.5	1612 <sup>b</sup> (bb)	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NS (259.39)	66.76	6.59	4.58	10.48	11.59
<b>8l</b>		1600 <sup>c</sup> (bb)	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NS (273.41)	66.54	6.64	4.50	10.19	11.53
<b>8m</b>		1605 <sup>c</sup> (bb)	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> NS (287.44)	74.08	8.16	5.40	12.36	—
<b>8n</b>		1600 <sup>c</sup> (bb)	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> NS (335.48)	73.92	8.24	5.29	12.52	—
<b>8o</b>		1600 <sup>c</sup> (bb)	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NS (285.42)	74.67	8.48	5.12	11.73	—
<b>8p</b>		1612 <sup>c</sup> (bb)	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NS (273.41)	74.51	8.66	4.97	11.82	—
<b>8q</b>		1612 <sup>c</sup> (bb)	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> NS (287.44)	75.21	8.77	4.87	11.15	—
<b>8r</b>		1610 <sup>c</sup> (bb)	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> NS (335.48)	74.85	8.79	4.81	11.54	—
<b>8s</b>		1615 <sup>c</sup> (bb)	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NS (285.42)	78.75	7.51	4.17	9.56	—
				78.12	7.71	4.01	10.17	—
				75.74	8.12	4.90	11.23	—
				75.11	7.93	4.97	11.98	—

<sup>a</sup>Wegen der Instabilität der Verbindungen **8p-8s** konnte keine Elementaranalyse gemacht werden.

schwach alkalische Lösung schnell mit 10 ml Eiswasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  ca. 15 min getrocknet, wieder filtriert und i. Vak. eingengt. Beim Trocknen und Einengen soll die jeweilige Reaktionstemperatur nicht überschritten werden. Die so isolierten Thioenimine sind analysenrein. Die *N*-aralkyl- bzw. *N*-alkyl-substituierten Thioenimine **8p–8s** sind sehr oxidationsempfindlich und zersetzen sich innerhalb kürzester Zeit unter Schwarzfärbung, daher ist bei diesen Verbindungen zügige Aufarbeitung erforderlich. Die Daten der isolierten Verbindungen finden sich in Tabelle VII.

*N*-Phenylthiobenzimidsäureisopropylester **10**. 6 mmol Thiobenzanilid werden mit 6.5 mmol Isopropylidid und 18 mmol fein gepulvertem Natriumhydroxid in 60 ml absol. Aceton bei 20°C analog zu den Thioenimininen umgesetzt. Nach 2 Stunden ist die Reaktion beendet. Die für die Thioenimine beschriebene Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab kein analysenreines Produkt, so dass eine Chromatographie am basischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Laufmittel: Ether/Petrolether (30/50°C) = 3 : 1) erforderlich war (Ausb. 83%).

$\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1606 \text{ cm}^{-1}$  (Film),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 38°C):  $(\text{CH}_3)_2 \delta = 1.25 \text{ ppm}$  (d, b 7 Hz);  $\text{CH} \delta = 3.7 \text{ ppm}$  (m, b). Die freie Aktivierungsenthalpie für die Isomerisierung dieser Verbindung ist gering ( $\Delta G_r^\circ = 59 \text{ KJ/mol}$ ), daher werden bei 38°C breite Protonensignale beobachtet, die bei  $-40$  bis  $-45^\circ\text{C}$  schärfer werden.  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NS}$ (255.36): Ber.: C, 75.25; H, 6.71; N, 5.48; S, 12.55. Gef.: C, 75.79; H, 6.92; N, 5.56; S, 12.40.

## LITERATURVERZEICHNIS

- VI. Mitteil., W. Walter, W. Ruback und C. O. Meese, *Chem. Ber.*, **113**, 171 (1980).
- F. Clesse und H. Quiniou, *C.R. Acad. Sci. Fr.*, **272c**, 326 (1971).
- J. C. Merslin und H. Quiniou, *C.R. Acad. Sci. Fr.*, **273c**, 148 (1971).
- G. Duguay, *C.R. Acad. Sci. Fr.*, **281c**, 1077 (1975).
- J. B. Rasmussen, R. Shabana und S.-O. Lawesson, *Tetrahedron*, **37**, 197 (1981).
- T. Proll, Dissertation, Hamburg (1981).
- H. Quiniou, *Phosphorus and Sulfur*, **10**, 1 (1981).
- H. Bredereck, R. Gompper und D. Bitzer, *Chem. Ber.*, **92**, 1139 (1959).
- W. Walter und J. Krohn, *Chem. Ber.*, **102**, 3786 (1969).
- Verbindung **9a** wurde für den Vergleich mit **8a** bzw. anderen Thioenimininen hergestellt:  $^1\text{H-NMR}$ :  $(\text{CH}_3)_2 \delta = 1.05 \text{ ppm}$ ;  $\text{CH}_2 \delta = 2.38$ ;  $\text{CH}_2\text{CS} \delta = 2.73$ ; (**9a**)  $\text{CH} \delta = 6.82$ ;  $\text{Ar-H} \delta = 7.33$  (m).
- L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules," J. Wiley and Sons, Inc., New York (1960), S. 267.
- R. W. Layer, *Chem. Reviews*, **63**, 489 (1963).
- A. W. Chapman, *J. Chem. Soc.*, **128**, 2296 (1926).
- W. Walter und C. O. Meese: (a) *Chem. Ber.*, **109**, 922 (1976); (b) *Chem. Ber.*, **110**, 2463 (1977); (c) *Chem. Ber.*, **113**, 171 (1980).
- D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, *Liebigs Ann. Chem.*, **708**, 36 (1967).
- W. Walter und R. F. Becker, *Tetrahedron*, **28**, 1705 (1972).
- C. O. Meese, Dissertation, Hamburg (1978), 137.
- Lit. 14a und dort angegebene Literaturen 21–27.
- A. D. Buckingham, T. Schaeffer und W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1064 (1961).
- C. Reichardt, *Angew. Chem.*, **77**, 30 (1965); "Solvent Effects in Organic Chemistry," Verlag Chemie, Weinheim, New York (1979), Monographs in Modern Chemistry; Vol. 3, S. 221.
- J. Ronayne und D. H. Williams, *Chem. Commun.*, **1966**, 712.
- T. Ledaale, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 1683.
- W. Walter, H. Hühnerfuß und H. P. Kubersky, *Spectrochimica Acta*, **26A**, 1155 (1970).
- W. Walter und H. Hühnerfuß, *J. Mol. Structure*, **4**, 435 (1969).
- H. Kessler, *Angew. Chem.*, **82**, 237 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9**, 219 (1970).
- H. Shanan-Atidi und K. H. Bar-Eli, *J. Phys. Chem.*, **74**, 961 (1970).
- H. O. Kalinowski und H. Kessler, "Topics in Stereochemistry, (Herausgeber N. C. Allinger und E. L. Eliel, Wiley-Interscience, New York, London, 1972), Bd. 7, S. 295 ff.
- H. S. Gutowsky und C. H. Holm, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1228 (1956).
- H. Kessler, *Tetrahedron*, **30**, 1861 (1974).
- M. Raban, *Chem. Commun.*, **1970**, 1415.
- J. M. Lehn und B. Munsch, *Theoret. Chem. Acta (Berlin)*, **12**, 91 (1968); *Chem. Commun.*, **1970**, 1062.
- F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, *Liebigs Ann. Chem.*, **708**, 51 (1967).
- W. Walter und T. Proll, *Synthesis*, **1979**, 941.