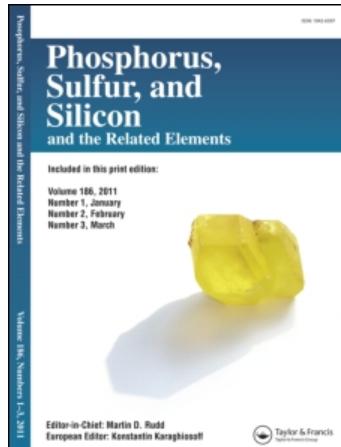


This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



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>

DARSTELLUNG VON S-IMINOVINYLTIOLESTERN (ACYL(AROYL)-THIOENIMINEN) AUS CYCLISCHEN ENAMINOTHIONEN UND SÄURECHLORIDEN

Wolfgang Walter^a; Chantu Ranjan Saha^a

^a Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, Hamburg 13

To cite this Article Walter, Wolfgang and Saha, Chantu Ranjan(1984) 'DARSTELLUNG VON S-IMINOVINYLTIOLESTERN (ACYL(AROYL)-THIOENIMINEN) AUS CYCLISCHEN ENAMINOTHIONEN UND SÄURECHLORIDEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 20: 2, 149 — 160

To link to this Article: DOI: [10.1080/03086648408077623](https://doi.org/10.1080/03086648408077623)

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077623>

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.

DARSTELLUNG VON S-IMINOVINYLTIOLESTERN (ACYL(AROYL)-THIOENIMINEN) AUS CYCLISCHEN ENAMINOThIONEN UND SÄURECHLORIDEN

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 March 7, 1984)

N-substituted 3-amino-5,5-dimethyl-cyclo-2-hexenthiones and 3-amino-cyclo-2-pententhiones undergo acylation on the sulfur and give the respective *S*-iminovinylthioates, whose structures are elucidated by IR- and NMR-spectra.

Durch Acylierung von *N*-substituierten 3-Amino-5,5-dimethyl-cyclo-2-hexenthionen und 3-Amino-cyclo-2-pententhionen wurden unter ausschließlicher *S*-Acylierung die entsprechenden *S*-Imino-vinylthioester erhalten, deren Struktur durch IR- und NMR-Spektroskopie klargestellt wird.

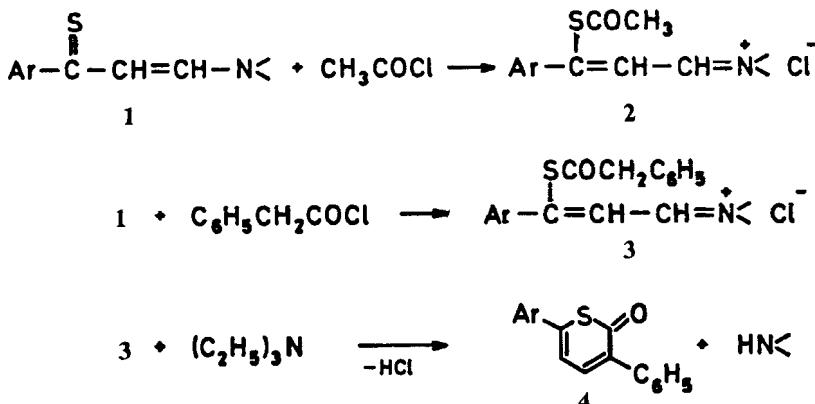
EINFÜHRUNG

Obwohl im letzten Jahrzehnt zahlreiche Reaktionen von Enaminothionen mit verschiedenen Reagenzien ausführlich untersucht worden sind, sind unserer Kenntnis nach lediglich zwei Acylierungsreaktionen offenkettiger Enaminothione **1** mit Acetylchlorid¹ und Phenylsäurechlorid^{1,2} bekannt, während über derartige Reaktionen mit cyclischen Enaminothionen **10, 11** noch keine Publikation vorliegt. Bei der Reaktion von **1** mit Acetylchlorid war die Entstehung des *S*-Acylthioeniminiumsalzes **2** vermutet worden, das seiner Labilität wegen nicht näher charakterisiert werden konnte. In gleicher Weise reagiert das Phenylsäurechlorid zu dem Salz **3**, dessen Konstitution aus der Reaktion folgt, die bei seiner Umsetzung mit Triethylamin eintritt. Dabei erfolgt Ringschluss zum Thiopyran-2-on **4** (Schema 1).² Wenn man statt des tertiären vinylogen Thioamides **1**, die sekundären Enaminothione **5** mit Säurechlorid umsetzt und die daraus entstehenden Salze **6** mit einer Base behandelt, sind in Analogie zu den Alkylthioeniminiumsalzen **8^{3,4}** die in der Literatur unbekannten *S*-Iminovinylthioester (Acyl(Aroyl)thioenimine) **7** zu erwarten (Schema 2). Im folgenden wird über die Darstellung der *S*-Iminovinylthioester (Acyl(Aroyl)thioenimine) in einer Eintopf-Reaktion aus Enaminothionen und Säurechloriden berichtet und die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen diskutiert.

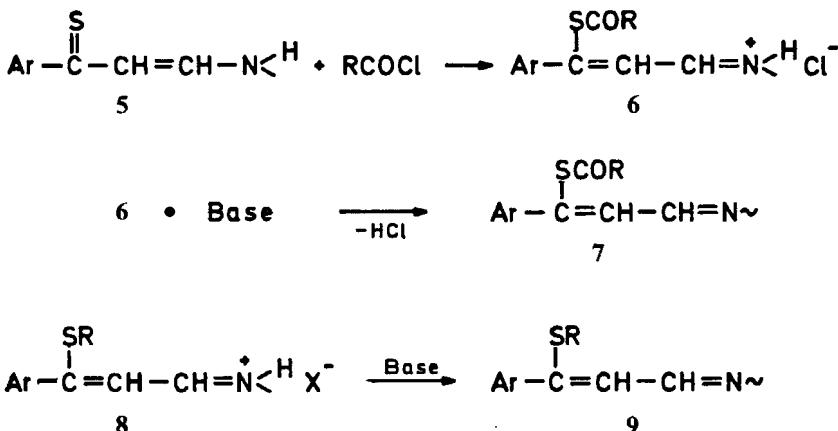
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In einer vorhergehenden Veröffentlichung⁵ haben wir über die Darstellung der Alkyl(Aryl)thioenimine **9** aus Enaminothionen **8** und Alkylhalogeniden berichtet.

*Author to whom all correspondence should be addressed.



SCHEMA 1



SCHEMA 2

Nach der gleichen Methode—Umsetzung von Enaminothionen **10**, **11** mit Säurechloriden in Aceton unter Zusatz von fein gepulvertem Natriumhydroxid im zweifachen Überschuß bei -30°C (Reaktion (1a), (1b))—gelang die Darstellung der entsprechenden *S*-Iminovinylthioester (Acyl(Aroyl)thioenimine) **12–16** in guter bis befriedigender Ausbeute. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengestellt. Testversuche zeigten, daß die Anwendung einer organischen Base z.B. Triethylamin statt Natriumhydroxid zu den gleichen Ergebnissen führt.

Von den dargestellten *S*-Iminovinylthioestern haben sich die Cyclohexenanaloga **12a–e**, **13a–c** und **14a–c** als sehr stabil erwiesen. Nach etwa vier Monaten Lagerzeit bei tiefer Temperatur (-20°C) wurde in keinem Fall eine Veränderung beobachtet. Hingegen sind die Cyclopentenanaloga, vor allem die am C-2 Atom unsubstituierten ($\text{^1R} = \text{H}$) Verbindungen **15b, c** und die Verbindung **16c**, thermolabil und gegen Luft

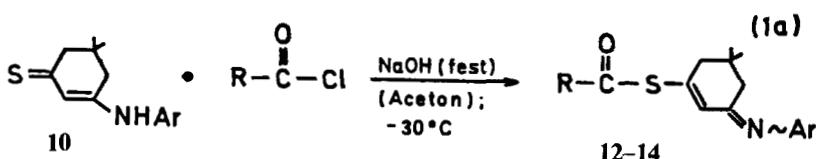
TABELLE I

S-Iminovinyltiolester **12–16^a**, sowie deren C=O und C=N-Valenzschwingungen in den IR-Spektren (KBr-Pressling^b/Film^c) und Elementaranalysen^d

Nr.	R		Ausb. [%]	Schmp. [°C]	$\nu\text{C=O}/\nu\text{C=N}$ [cm ⁻¹]	Summenformel (Mol-Masse)	Analysen ^e				
							C	H	N	S	
12a	CH ₃	Thiolessigsäure-3-(N-4-chlorphenyl)-imino-5,5-dimethyl-cyclohexenylester	39	64–65	1700/1632	C ₁₆ H ₁₈ CINOS (307.84)	Ber.	62.43	5.89	4.55	10.42
12b	(CH ₃) ₃ C	Thiolpivalinsäure-3-(N-4-chlorphenyl)-imino-5,5-dimethyl-cyclohexenylester	36	78–79	1690/1621	C ₁₉ H ₂₄ CINOS (349.92)	Ber.	65.22	6.91	4.00	9.16
12c	C ₆ H ₅	Thiobenzoësäure-3-(N-4-chlorphenyl)-imino-5,5-dimethyl-cyclohexenylester	42	67–72	1663/1622	C ₂₁ H ₂₀ CINOS (369.91)	Ber.	68.19	5.45	3.79	8.67
12d	(CH ₃) ₃ C—CH ₂	Thiol-tert-butyl-essigsäure-3-(N-4-chlorphenyl)imino-5,5-dimethyl-cyclohexenylester	72	77–81	1690/1620	C ₂₀ H ₂₆ CINOS (363.95)	Ber.	66.00	7.20	3.85	8.81
12e	C ₆ H ₅ —CH ₂	Thiolphenylessigsäure-3-(N-4-chlorphenyl)-imino-5,5-dimethyl-cyclohexenylester	40	Öl	1695/1618	C ₂₂ H ₂₂ CINOS (383.97)	Ber.	68.82	5.78	3.65	8.35
13a	CH ₃	Thiolessigsäure-5,5-dimethyl-3-(N-4-tolyl)imino-cyclohexenylester	46	Öl	1700/1619	C ₁₇ H ₂₁ NOS (287.42)	Ber.	71.04	7.37	4.87	11.16
13b	(CH ₃) ₃ C	Thiolpivalinsäure-5,5-dimethyl-3-(N-4-tolyl)imino-cyclohexenylester	36	59	1693/1625	C ₂₀ H ₂₇ NOS (329.49)	Ber.	72.91	8.26	4.24	9.73
13c	C ₆ H ₅	Thiobenzoësäure-5,5-dimethyl-3-(N-4-tolyl)imino-cyclohexenylester	49	Öl	1670/1620	C ₂₂ H ₂₃ NOS (349.48)	Ber.	75.61	6.63	4.00	9.17
14a	CH ₃	Thiolessigsäure-5,5-dimethyl-3-(N-phenyl)imino-cyclohexenylester	67	Öl	1702/1620	C ₁₆ H ₁₉ NOS (273.39)	Ber.	70.30	7.00	5.12	11.73
14b	(CH ₃) ₃ C	Thiolpivalinsäure-5,5-dimethyl-3-(N-phenyl)imino-cyclohexenylester	48	80–81	1680/1628	C ₁₉ H ₂₃ NOS (315.47)	Ber.	72.34	7.99	4.44	10.16
							Gef.	72.51	7.97	4.49	9.88

Nr.	R	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	$\nu_{\text{C=O}}/\nu_{\text{C=N}}$ [cm ⁻¹]	Summenformel (Mol-Masse)	Analysen ^e				
						C	H	N	S	
14c	C ₆ H ₅	Thiobenzoësäure-5,5-dimethyl-3-(N-phenyl)imino-cyclohexenyl-ester	62	Öl	1675/1620 (335.46)	C ₂₁ H ₂₁ NOS (335.46)	Ber. 75.19 Gef. 75.08	6.31 6.52	4.18 4.12	9.56 9.62
15b	(CH ₃) ₃ C	Thiolpivalinsäure-3-(N-phenyl)-imino-cyclopentenylester	48	Öl	1690/1640 (261.38)	C ₁₅ H ₁₉ NOS (261.38)				
15c	C ₆ H ₅	Thiolbenzoësäure-3-(N-phenyl)-imino-cyclopentenylester	32	68-69	1670/1635 (293.38)	C ₁₈ H ₁₅ NOS (293.38)				
16a	CH ₃	Thioessigsäure-2-methyl-3-(N-phenyl)-imino-cyclopentenylester	54	Öl	1702/1640 (241.32)	C ₁₄ H ₁₅ NOS (241.32)	Ber. 68.03 Gef. 67.52	6.27 6.20	5.86 5.21	13.29 13.52
16b	(CH ₃) ₃ C	Thiolpivalinsäure-2-methyl-3-(N-phenyl)-imino-cyclopentenylester	62	60-63	1681/1638 (287.42)	C ₁₇ H ₂₁ NOS (287.42)				
16c	C ₆ H ₅	Thiolbenzoësäure-2-methyl-3-(N-phenyl)-imino-cyclopentenylester	46	82-84	1668/1635 (307.40)	C ₁₉ H ₁₇ NOS (307.40)				
12a	Ber. 11.52 Gef. 11.12	12b	Ber. 10.13 Gef. 10.48	12c	Ber. 9.58 Gef. 9.83	12d	Ber. 9.74 Gef. 9.29	12e	Ber. 9.23 Gef. 9.02	

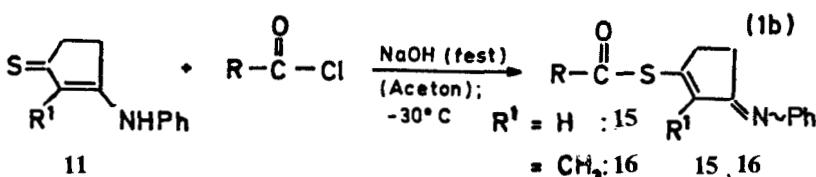
^aZur Struktur der Verbindungen vgl. Reaktionen (1a), (1b).^bFeststoffe.^cÖlformige Verbindungen.^dWegen der Instabilität der Verbindungen **15b**, **c**, **16b**, **c** konnte keine Elementaranalyse angefertigt werden.^eCl-Werte der Verbindungen **12a-e**



Ar = $-C_6H_4-4-Cl$: 12

= $-C_6H_4-4-CH_3$: 13

= $-C_6H_5$: 14



empfindlich. Bei tiefer Temperatur sind sie nur einige Stunden haltbar. Die hellgelben bis farblosen Verbindungen (**15b, c; 16c**) werden nach der Zersetzung tiefviolettfarben. Wegen ihrer Labilität konnte die Verbindung **15a** ($R = CH_3$) weder in ausreichender Reinheit isoliert noch analysiert werden.

Die Reaktionen (1a), (1b) führen zu den *S*-Acylverbindungen **12-16**. Daß es sich hierbei um die *S*-Iminovinylthiolester, und nicht wie bei den ähnlichen Acylierungsreaktionen der Thioamide,⁶ um die *N*-acylierten Verbindungen handelt, konnte durch ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen **12-14**, **16** eindeutig belegt werden. Im Falle der *N*-Acylierung wären aus den Enaminothionen **10** die *N*-acylierten Enaminothione **17** zu erwarten gewesen. In der Literatur⁷ sind die ¹³C-NMR-Daten der offenkettigen *N*-Acyl-enaminothione, 4-Acylaminopent-3-en-2-thione **18** beschrieben. Die ¹³C-NMR-Spektren dieser

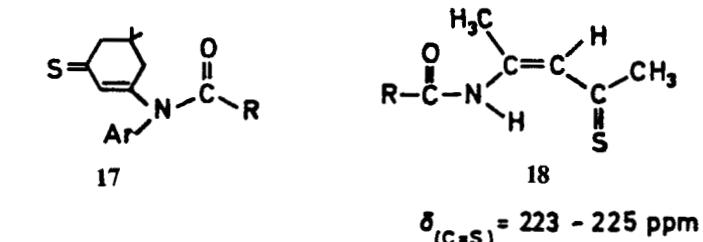
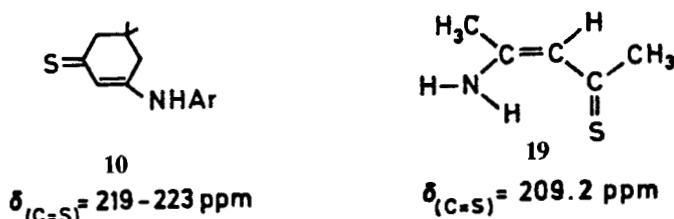
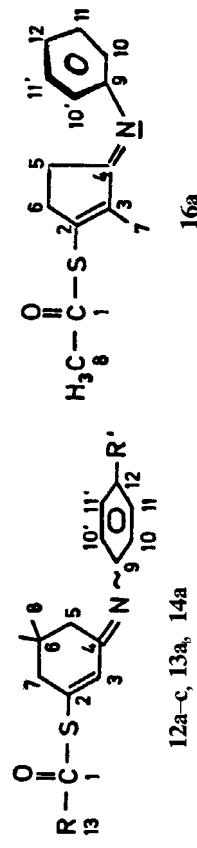


TABELLE II

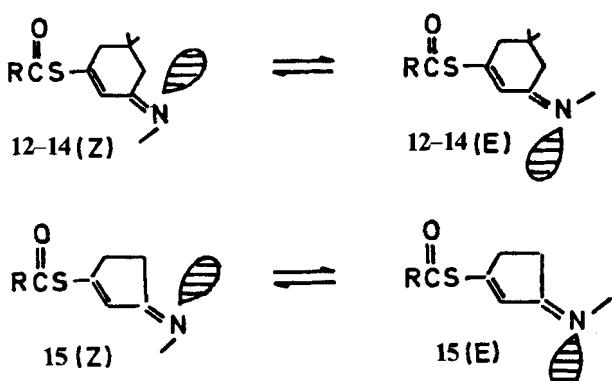
¹³C-Chemische Verschiebung (δ -Werte [ppm], in CDCl_3 bei 100.60 MHz) einiger ausgewählter S-Iminovinylliester

$\frac{\text{R}}{\text{R'}}$	12a CH_3 Cl			12b $\text{C}(\text{C}'\text{H}_3)_3$ Cl			12c C_6H_5 Cl			13a CH_3 CH_3			14a CH_3 H			16a —		
	E	Z	E	Z	E	Z	E	Z	E	Z	E	Z	E	Z	E	Z		
C-1	192.6	192.1	204.1	203.5	189.6	189.2	192.7	192.2	192.7	192.2	192.7	192.2	191.0	191.0	191.0	191.0		
C-2	141.4	144.1	142.0	145.0	141.5	144.4	140.4	142.9	140.7	142.9	140.7	143.3	143.3	145.4	145.4	145.4		
C-3	136.2	126.4	137.3	127.4	137.6	127.7	136.7	126.9	136.5	126.7	136.5	126.7	126.7	126.7	126.7	126.7		
C-4	166.2	164.2	166.4	164.5	166.4	164.4	165.4	163.3	165.4	163.3	165.4	163.4	163.4	163.4	163.4	163.4		
C-5	40.9	47.4	41.2	47.7	41.2	47.7	40.7	47.4	40.7	47.4	40.7	47.3	47.3	47.3	47.3	47.3		
C-6	32.8	33.1	33.0	33.3	33.2	33.5	32.7	33.0	32.7	33.0	32.7	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0		
C-7	45.4	46.0	45.9	46.4	45.9	46.4	45.4	46.0	45.4	46.0	45.4	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9		
C-8	27.8/ 27.7	27.8/ 27.7	28.0/ 27.9	27.9	28.0/ 27.9	27.9	28.0/ 27.7	27.7	28.0/ 27.7	27.7	28.0/ 27.7	27.7	27.7	27.7	27.7	27.7		
C-9	149.0	148.5	149.3	148.8	149.1	148.6	147.7	147.3	147.7	147.3	150.4	149.9	151.9	151.9	151.9	151.9		
C-10, 10'	128.8/ 128.4	128.8/ 128.4	129.0/ 128.9	128.9	129.0/ 128.9	128.9	129.2/ 129.1	129.2/ 129.1	129.2/ 129.1	129.2/ 129.1	128.6/ 128.5	128.6/ 128.5	128.6/ 128.5	128.6/ 128.5	128.6/ 128.5	128.6/ 128.5		
C-11, 11'	121.7/ 120.6	121.7/ 120.6	121.9/ 120.8	121.9/ 120.8	a	a	120.2	120.2	120.2	120.2	120.2	120.2	120.2	120.2	120.2	120.2		
C-12	128.7	128.7	129.1	129.1	a	a	119.2	119.2	119.2	119.2	119.2	119.2	119.2	119.2	119.2	119.2		
R (13)	30.5	(C") 47.4 (C") 27.3/ 27.2	30.5	(C") 47.4 (C") 27.3/ 27.2	a	a	132.6	132.6	132.6	132.6	132.6	132.6	132.6	132.6	132.6	132.6		
							30.5	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5		
							(R') 20.6	(R') 20.6	(R') 20.6	(R') 20.6	(R') 20.6	(R') 20.6	(R') 20.6	(R') 20.6	(R') 20.6	(R') 20.6		

a120.8; 121.8; 127.5; 128.8; 128.9; 129.0; 133.7; 133.8 ppm konnten wegen der Signalüberlappung nicht eindeutig zugeordnet werden.

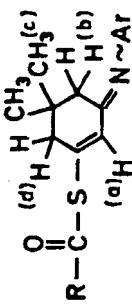
Verbindungen (**18**) zeigen die C=S-Resonanz bei $\delta = 223\text{--}225$ ppm, während das am Stickstoffatom nicht acylierte Enaminothion **19** die C=S-Resonanz bei 209.2 ppm zeigt.⁸ Im N-Acylierungsfall ist in den ^{13}C -NMR-Spektren der untersuchten Verbindungen (**12**–**14**) also ein Signal für das C-Atom der Thiocarbonylgruppe (C=S) bei tieferem Feld als die Resonanzlage des entsprechenden C-Atoms der Ausgangsverbindungen **10** ($\delta(\text{C=S}) = 219\text{--}223$ ppm) zu erwarten. Wie aus der Tabelle II hervorgeht, erscheint jedoch die erste Resonanz im ^{13}C -NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen erst bei wesentlich höherem Feld ($\delta = 193$ ppm bei **12a–c**, **13a**, **14a** und $\delta = 204.1$ ppm bei **16a**). Damit ist eine N-Acylierung auszuschliessen. Zwischen einer S-Acyl- und N-Acylgruppe kann unterschieden werden, wenn man die Resonanzlage des Carbonylkohlenstoffatoms der Thiolester mit der des Carbonylkohlenstoffatoms der entsprechenden Amide vergleicht. Eine ausführliche ^{13}C -NMR-Untersuchung von zahlreichen Thioestern ist von C. M. Hall⁹ vorgenommen worden, mit dem Ergebnis, daß die chemische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms der Thiolester im allgemeinen bei 193–203 ppm auftritt. Dagegen wird die chemische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms der entsprechenden Amide bzw. Anilide bei ca. 169–173 ppm beobachtet.¹⁰ Auf dieser Grundlage können die im Bereich von 189.2 ppm bis 204.1 ppm auftretenden Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren der von uns untersuchten Verbindungen **12**–**14**, **16** zu den Carbonylkohlenstoffatomen der S-Acylgruppen bzw. der S-Iminovinylthiolester zugeordnet werden. Die Zuordnung der bei 163.5–166 ppm auftretenden Signale zu den Iminokohlenstoffatomen (C=N) steht mit der in der Literatur¹¹ vorhandenen ^{13}C -NMR-Daten der C=N-Gruppe von ähnlichen Verbindungen im Einklang. Die Tieffeldverschiebung des Iminokohlenstoffatoms des Cyclopentenderivates **16a** um ca. 10 ppm ist nicht überraschend, da derartige Tieffeldverschiebungen bei der Ringverkleinerung oft beobachtet worden sind. Z.B. findet man beim Übergang vom Cyclohexanoxim zum Cyclopantanoxim eine Tieffeldverschiebung des Iminokohlenstoffatoms von 160.4 ppm zu 167.1 ppm.¹²

Bis auf die Verbindungen **16a–c** tritt in den bei Raumtemperatur (20°C) aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren der S-Iminovinylthiolester, genau wie in den ^{13}C -NMR-Spektren ein doppelter Signalsatz auf, verursacht durch die Isomerisierung des Arylrestes am Iminostickstoffatom im Sinne des Schemas 3.



SCHEMA 3

TABELLE IIIa

Chemische Verschiebungen (δ -Werte [ppm]) der S-Liminovinylthiolester **12a-e**, **13a-c**, **14a-c****12 - 14**

Nr.	Lösungsmittel	R	CH ^(a)	CH ₂ ^(b)	CH ₂ ^(d)	(CH ₃) ₂ ^(c)	Ar-H
		E	Z	E	Z	E	Z
12a	CDCl ₃	CH ₃	2.34	2.28 ${}^4J = 1.8 \text{ Hz}$	6.57 (t) 6.30 (t)	2.09 ${}^4J = 1.8 \text{ Hz}$	2.43 ${}^4J = 1.8 \text{ Hz}$
	C ₆ D ₆		1.75	1.67 ${}^4J = 1.8 \text{ Hz}$	6.87 (t) 6.50 (t)	1.79 ${}^4J = 1.8 \text{ Hz}$	2.30 ${}^4J = 1.8 \text{ Hz}$
12b	CDCl ₃	C(CH ₃) ₃	1.29	1.23 ${}^4J = 1.8 \text{ Hz}$	6.61 (t) 6.33 (t)	2.14 ${}^4J = 1.8 \text{ Hz}$	2.45 ${}^4J = 1.8 \text{ Hz}$
12c	CDCl ₃	C ₆ H ₅	—	— ${}^4J = 1.8 \text{ Hz}$	6.73 (t) 6.49 (t)	2.18 ${}^4J = 1.8 \text{ Hz}$	2.50 ${}^4J = 1.8 \text{ Hz}$
12d	CDCl ₃	CH ₂ —C(CH ₃) ₃	2.46	2.42 1.04	6.58 (t) 1.01	6.29 (t) ${}^4J = 1.8 \text{ Hz}$	2.12 ${}^4J = 1.8 \text{ Hz}$
12e	CDCl ₃	CH ₂ —C ₆ H ₅	3.84	3.75 ${}^4J = 1.8 \text{ Hz}$	6.58 (t) ${}^4J = 1.8 \text{ Hz}$	6.33 (t) ${}^4J = 1.8 \text{ Hz}$	2.09 ${}^4J = 1.8 \text{ Hz}$

Nr.	Lösungsmittel	R	CH ^(a)	CH ₂ ^(b)	CH ₂ ^(d)	(CH ₃) ₂ ^(c)	Ar—H				
13a	CDCl ₃	CH ₃	2.37	2.30	6.60 (t) 6.40 (t)	2.16 2.44 ⁴ J = 1.8 Hz	2.43 (d) 2.45 (d)	0.98	1.10	6.64 (m) 2 H 7.10 (m) 2 H 2.32 (S)	
13b	CDCl ₃	C(CH ₃) ₃	1.27	1.21	6.61 (t) 6.39 (t)	2.18 2.44 ⁴ J = 1.8 Hz	2.40 (d) 2.43 (d)	1.0	1.12	6.66 (m) 2 H 7.12 (m) 2 H 2.33 (S) Ar—CH ₃	
13c	CDCl ₃	C ₆ H ₅	—	—	6.80	6.62 (t) ⁴ J = 1.4 Hz	2.22 2.58 ⁴ J = 1.8 Hz	2.53 (d) 2.56 (d)	1.0	1.13	6.68 (d)/6.79 (d) 2 H 7.13 (m) 2 H 7.42–7.63 (m) 3 H 7.86–8.10 (m) 2 H 2.31 (s) Ar—CH ₃
14a	CDCl ₃	CH ₃	2.35	2.28	6.62 (t) ⁴ J = 1.4 Hz	6.37 (t) ⁴ J = 1.4 Hz	2.14 2.45 ⁴ J = 1.8 Hz	2.43 (d) 2.45 (d)	0.97	1.10	6.74 (m) 2 H 7.07 (m) 1 H 7.31 (m) 2 H
14b	CDCl ₃	C(CH ₃) ₃	1.25	1.21	6.61 (t) 6.37 (t)	2.13 ⁴ J = 1.8 Hz	2.45 2.40 (d) ⁴ J = 1.8 Hz	2.43 (d) 2.45 (d)	0.99	1.11	6.74 (m) 2 H 7.07 (m) 1 H 7.31 (m) 2 H
14c	CDCl ₃	C ₆ H ₅	—	—	6.90 (t)	6.74 (t)	2.26 2.74 ⁴ J = 1.8 Hz	2.59 (d) 2.62 (d)	1.06	1.18	6.82 (d)/7.01 (d) 2 H 7.12–7.24 (m) 1 H 7.36 (m) 2 H 7.42–7.66 (m) 3 H 7.87–8.15 (m) 2 H
C ₆ D ₆	—	—	—	b	6.82 (t)	2.05 ⁴ J = 1.8 Hz	2.57 2.34 (d)	2.36 (d)	0.72	0.90	6.89–7.32 (m) 8 H 7.76–7.94 (m) 2 H

^a(E)- und (Z)-Signale der CH₂^(d)-Gruppe fallen zusammen.^bCH^(a)-Signale überlappen sich mit denen der aromatischen Protonen.

TABELLE IIIb
Chemische Verschiebungen der Verbindungen **15b, c; 16a-c**



Nr.	Lösungsmittel	R	CH ₂ ^(a)				CH ₂ ^(b)	CH ₂ ^(c)	=C—CH ₃	Ar—H
			E	Z	E	Z				
15d	CDCl ₃	C(CH ₃) ₃	1.30	1.25	6.80 (t) ⁴ J = 1.8 Hz	6.68 (t)	2.50 (m)	2.88 (m)	2.88 (m)	—
										6.86 (m) 2 H
										7.07 (m) 1 H
										7.30 (m) 2 H
16a	C ₆ D ₆	0.97	0.92	^a	—	1.97 (m)	2.42 (m)	2.42 (m)	—	6.78 (m) ^b 1 H
										6.86 (m) ^b 2 H
										7.12 (m) 2 H
15c	Pyridin-d ₅ ^c	C ₆ H ₅	—	—	^d	6.99	2.46 (m)	2.81 (m)	2.89 (m)	2.96 (m)
										—
16b	CDCl ₃	CH ₃	2.34	—	—	—	2.47 (m)	—	2.82 (m)	—
										⁵ J = 2.2 Hz
										1.96 (t)
										6.82 (m) 2 H
										7.06 (m) 1 H
										7.30 (m) 2 H
16c	Pyridin-d ₅	C ₆ H ₅	—	—	—	—	2.45 (m)	—	2.90 (m)	—
										⁵ J = 2.2 Hz
										1.97 (t)
										6.84 (m) 2 H
										7.06 (m) 1 H
										7.36 (m) 2 H

^aDie CH^(a)-Signale überlappen mit denen der aromatischen Protonen vgl. b).

^bIn diesem Multipletts sind CH^(a)-Signale enthalten.

^cIn CDCl₃ und C₆D₆ zerstellt sich die Verbindung **15c** sehr rasch.

^dDas CH^(a) (E)-Signal überlappt sich mit dem der aromatischen Protonen.

Die Zuordnung der ^1H -Signale zur E- bzw. Z-Konfiguration der Verbindungen **12a–e**, **13a–c**, **14a–c** und **15b, c** konnte analog zu den Alkyl(Aryl)thioeniminens⁵ durch Ausnutzung des Anisotropie-Effektes des am Iminostickstoffatom vorhandenen aromatischen Ringes und des ASIS-Effektes vorgenommen werden, wie aus der Tabelle IIIa und IIIb zu entnehmen ist. Die ^{13}C -Signale sind dann analog zu den ^1H -Signalen zugeordnet worden (Tabelle II). Im Gegensatz zu den Spektren der Verbindungen **12–15** tritt in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **16a–c** sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tieferen Temperaturen (bis –60°C) nur ein Signalsatz auf. Daraus folgt, daß die Verbindungen **16a–c** nur in einer isomeren Form vorliegen. Wahrscheinlich sind dafür sterische Gründe bestimmd. Wegen des Methylrestes am C-2 Atom des Cyclopentenringes der Verbindungen **16a–c** ist die Z-Konfiguration sterisch ungünstig, daher sollten diese Verbindungen in E-Konfiguration vorliegen. Der Vergleich der Resonanzlagen von $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{CH}_2^{(b)}$ der Verbindungen **15b** und **16b** bzw. von $\text{CH}_2^{(b)}$ und $\text{CH}_2^{(c)}$ der Verbindungen **15c** und **16c** stützt diese Feststellung. In den Spektren von **16a–c** findet man nur einen Signalsatz, der mit den Tieffeldsignalen der E-Konfiguration von **15b, c** korrespondiert.

EXPERIMENTELLER TEIL

^1H -NMR-Spektren: Gerät WH270 (270 MHz) der Fa. Bruker. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich auf TMS als internen Standard bei $\delta = 0$ ppm. ^{13}C -NMR-Spektren: Gerät WM400 (100.65 MHz) der Fa. Bruker. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich auf TMS oder das zentrale Signal des CDCl_3 -Triplets bei 0 bzw. 77 ppm als internen Standard. IR-Spektren: Geräte 297 und 399 der Fa. Perkin-Elmer. Die Aufnahme der Spektren erfolgte als KBr-Pressling oder Film. Schmelzpunkte: Gerät Leitz-Heiztischmikroskop, unkorrigiert.

Die als Ausgangsverbindungen verwendeten Enaminothione **10,11** wurden nach literaturbekannten Vorschriften⁸ hergestellt. Jedoch gelang die Darstellung des in der Literatur unbekannten Enaminothions, 3-(*N*-Phenyl)amino-2-cyclopententhion **11a** ($^1\text{R} = \text{H}$) unter Anwendung der in der Literatur⁸ angegebenen Reaktionsbedingungen nicht. Es wurde wie folgt dargestellt: 8.65 g (0.05 mol) 3-(*N*-Phenyl)amino-2-cyclopentenon werden in 80 ml HMPT bei 50°C gelöst und mit 12 g (0.03 mol) 2,4-Bis(4-methoxybenzyl)-2,4-dithioxo-P^V, P^V1,3,2,4-dithiadiphosphetan unter Rühren bei der gleichen Temperatur versetzt. Nach ca. 25 Minuten ist die Reaktion beendet. Die gelbe Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und in 250 ml Eiswasser gegossen; nach der Neutralisierung mit Natriumhydroxidlösung (0.1 n) wird mit Ether (3 × 100 ml) extrahiert. Der Extrakt wird mit je 250 ml Wasser fünfmal gewaschen, um die Lösung von HMPT zu Befreien. Nach dem Trocknen mit MgSO_4 wird die etherische Lösung eingeengt, das Rohprodukt in CH_2Cl_2 gelöst und kurz mit Aktivkohle behandelt. Nach der Filtration wird die Lösung mit Petrolether (60–70) versetzt, dabei fallen Kristalle von 3-(*N*-Phenyl)amino-2-cyclopententhion **11a** aus. Um ein reines Produkt zu erhalten, sollte diese Operation dreimal wiederholt werden. Ausb. 38% (analyseieren); Schmp. 142°C; IR (KBr): 3270 (ν_{NH}) 1080 ($\nu_{\text{C=S}}$); ^1H -NMR (CDCl_3): 2.95 (m) 4 H, 6.47 (s) 1 H, 7.25 (m) Ar—H, 8.61 NH (b); $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N S}$ (189); Ber.: C, 69.84; H, 5.82; N, 7.40; S, 16.93, Gef.: C, 68.32, H, 5.90; N, 7.77; S, 16.57.

Darstellung von S-Iminovinyltiolestern

*S-[3-(*N*-Aryl)imino]-cyclohexenylthiolester* **12a–e**, **13a–c**, **14a–c** und *Thioessigsäure-2-methyl-3-(*N*-phenyl)imino-cyclopentylester* **16a**. Allgemeine Vorschrift: 1.5 mmol Enaminothion werden in 20 ml absol. Aceton bei Raumtemperatur gelöst und die Lösung auf –30°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden zu der Lösung zunächst 1.65 mmol Säurechlorid, verdünnt mit 2 ml Aceton (absol.), und dann sofort 3 mmol fein gepulvertes Natriumhydroxid unter starkem Rühren hinzugefügt. Die Reaktion dauert im Falle der Verbindung **13a** 10 Minuten, in den übrigen Fällen 4–5 Minuten. Nach Abschluß der Reaktion wird das Lösungsmittel bei –30°C bis –25°C im Vakuum abgezogen, zu dem Rückstand 40 ml absol. Petrolether (30–50) gegeben und 15 Minuten bei –5°C–0°C gerührt. Nach der Filtration wird die Lösung mit 15 ml Eiswasser schnell gewaschen und über Na_2SO_4 bei –20°C ca. 15 Minuten lang getrocknet, wieder filtriert und im Vakuum bei der gleichen Temperatur eingeengt. Die so isolierten S-Iminovinyltiolester sind analysenrein.

*S-[3-(*N*-Phenyl)imino]-cyclopentenylthiolester* **15b, c** und *S-[2-Methyl-3-(*N*-Phenyl)imino]-cyclopentenylthiolester* **16b, c**. Diese Reaktionen laufen im Gegensatz zu den **12a–e**, **13a–c**, **14a–c** und **16a** liefernden momentan ab. Nachdem man Säurechlorid und Natriumhydroxid zu der Enaminothionlösung hinzugefügt hat, soll das Lösungsmittel innerhalb von ca. 7–8 Minuten bei der Reaktionstemperatur (-30°C) abgezogen werden, anderenfalls beginnt die Zersetzung des *S*-Iminovinylthioesters. Um dies zu verhindern, wurde die Lösungsmittelmenge von 20 auf 12 ml reduziert und alle Aufarbeitungsoperationen (ausgenommen das Waschen mit Eiswasser) bei -30°C durchgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

1. H. Quiniou, *Phosphorus and Sulfur*, **10**, 1 (1981).
2. J. C. Meslien und H. Quiniou, *C.R. Acad. Sci. Fr.*, **273**(C), 148 (1971).
3. F. Clesse und H. Quiniou, *C.R. Acad. Sci. Fr.*, **272**(C) 326 (1971).
4. T. Proll, Dissertation, Hamburg (1981).
5. W. Walter und C. R. Saha, *Phosphorus and Sulfur*, **17**, 367 (1983).
6. (a) J. Goerdeler und K. Stadelbauer, *Chem. Ber.*, **98**, 1556 (1965); (b) J. Goerdeler und H. Horstmann, *Ibid.*, **93**, 663 (1960); (c) W. Walter und J. Krohn, *Liebigs Ann. Chim.*, **1973** 473.
7. R. Shabana, J. B. Rasmussen und S.-O. Lawesson, *Tetrahedron*, **37**, 1819 (1981).
8. W. Walter und T. Proll, *Synthesis*, **1979**, 941.
9. C. M. Hall, *J. Org. Chem.*, **42**, No. 12, 2118 (1977).
10. W. Bremser, L. Ernst, B. Franke, R. Gerdards und A. Hardt, "Carbon-13 NMR spectral data". Verl. Chemie, Weinheim, Deerfield Beach/Florida, Basel. 3. Aufl. 1981.
11. (a) W. Walter, W. Ruback und C.-O. Meese, *Org. Mag. Res.*, **11**, No. 12, 613 (1978). (b) W. Walter und T. Proll, *Chem. Ber.*, **116**, 1564 (1983).
12. G. E. Hawkes, K. Herwig und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.*, **39**, 1017 (1974).