

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>

CARBONSÄURE-IMIDSÄURETHIOANHYDRIDE AUS THIOAMIDEN UND CARBONSÄURECHLORIDEN IM ZWEIPHASENSYSTEM FLÜSSIG-FEST

Wolfgang Walter^a; Chantu Ranjan Saha^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, Hamburg, BR Deutschland

To cite this Article Walter, Wolfgang and Saha, Chantu Ranjan(1985) 'CARBONSÄURE-IMIDSÄURETHIOANHYDRIDE AUS THIOAMIDEN UND CARBONSÄURECHLORIDEN IM ZWEIPHASENSYSTEM FLÜSSIG-FEST', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 25: 1, 63 — 77

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508074259

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508074259>

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.

CARBONSÄURE-IMIDSÄURE- THIOANHYDRIDE AUS THIOAMIDEN UND CARBONSÄURECHLORIDEN IM ZWEIPHASENSYSTEM FLÜSSIG-FEST

WOLFGANG WALTER* und CHANTU RANJAN SAHA

*Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, 2000 Hamburg 13, BR Deutschland.*

(Received March 1, 1985)

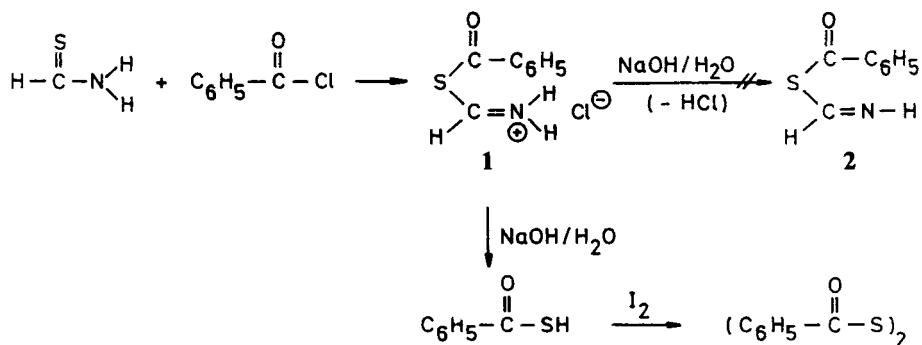
By acylation of thioamides in a two phase system liquid-solid with acetone-NaOH the hitherto unknown *S*-acylderivatives of the thioamides are obtained which may be regarded as Carboxylic acid-imidic acid-thioanhydrides. Some compounds of the new class can be rearranged to the more stable *N*-acylthioamides. By a cross experiment, the rearrangement is shown to be intramolecular; this implies that a reaction is only possible if the Carboxylic acid-imidic acid-thioanhydride can attend the E-configuration. The course of the rearrangement can be observed by ¹H-NMR spectroscopy. The *S*-acyl and *N*-acyl compounds are clearly discriminated by IR and ¹³C-NMR spectroscopy.

Durch Acylierung von Thioamiden in dem Zweiphasensystem flüssig-fest mit Aceton-NaOH erhält man die bisher unbekannten *S*-Acylderivate der Thioamide, die als Carbonsäure-imidsäure-thioanhydride aufzufassen sind. Einige Vertreter der neuen Verbindungsklasse lassen sich in die stabileren *N*-Acylthioamide umlagern. Durch einen Kreuzungsversuch wurde nachgewiesen, daß die Umlagerung intramolekular verläuft; sie ist nur möglich, wenn das Carbonsäure-imidsäure-thioanhydrid die E-Konfiguration einnehmen kann. Die Umlagerung ist durch Beobachtung der ¹H-NMR Spektren zu verfolgen. Durch IR und ¹³C-NMR-Spektroskopie lassen sich die *S*-Acyl- und *N*-Acylverbindungen eindeutig unterscheiden.

EINLEITUNG

Wegen des ambidenten Charakters des Thioamidsystems ist die Acylierung von Thioamiden sowohl am Schwefel-als auch am Stickstoffatom möglich. Bei der Acylierung von primären Thioamiden mit Carbonsäurechloriden wurden im allgemeinen *N*-Acyl-thioamide erhalten.¹⁻³ Die einzige Ausnahme wurde von H. Bredereck und Mitarbeitern⁴ bei der Umsetzung von Thioformamid mit Benzoylchlorid beobachtet. Bei dieser Umsetzung entstand das Benzoesäure-formimidäure-thioanhydrid-hydrochlorid (**1**). Dieses Hydrochlorid zerfiel mit Alkali in Thiobenzoesäure, die mit Iod zum Dibenzoyldisulfid oxydiert wurde (Schema 1). Das freie Benzoesäure-formimidäure-thioanhydrid (**2**) konnte aber aus dem Hydrochlorid **1** nicht isoliert werden. In der Regel führt auch die Acylierung von sekundären Thioamiden zu den *N*-Acyl-thioamiden.⁵⁻¹¹ Jedoch bestehen in der älteren Literatur Unklarheiten über diese Reaktion. Während G. S. Jamieson⁵ das bei der Umsetzung

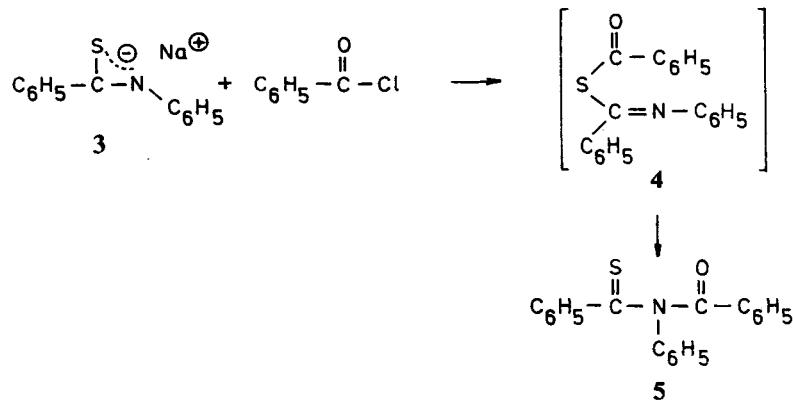
*Author to whom all correspondence should be addressed.



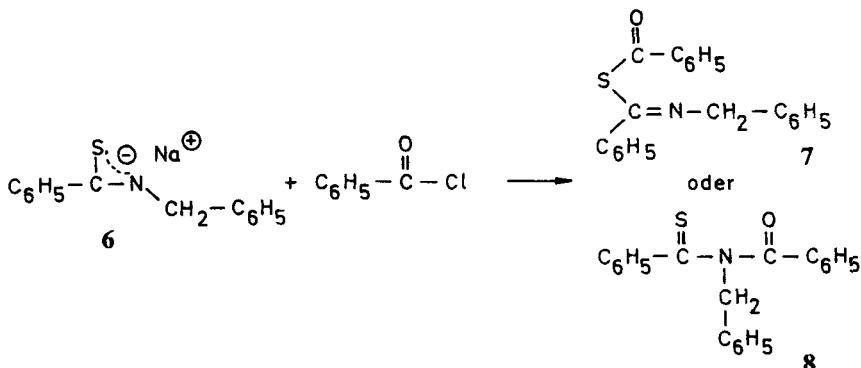
SCHEMA 1

des Natriumsalzes von Thiobenzanilid (3) mit Benzoylchlorid erhaltene Produkt als *N*-Benzoyl-thiobenzoësäureanilid (5) charakterisierte, seine Bildung aus dem *S*-Acylprodukt 4 aber vermutete, hatten H. Rivier und Ch. Schneider¹² das gleiche Produkt als *S*-acyl-substituierte Verbindung 4 formuliert (Schema 2); obwohl die beiden Autoren identische Angaben über den Schmelzpunkt (Schmp. = 108–109°C) und über die Farbe (hellrot) des Produkts, wie Jamieson, machten. Außer diesen beiden Angaben waren keine weiteren Gründe zugunsten der jeweiligen Strukturzuordnung angeführt worden. Ein ähnlicher Fall findet sich in einer Veröffentlichung von R. Boudet.¹³ Ein bei der Reaktion des Natriumsalzes von *N*-Benzylthiobenzamid (6) mit Benzoylchlorid erhaltenes Produkt wurde von diesem Autor als *S*-acylsubstituierte Verbindung 7 angesehen (Schema 3). Auch hier wurden nur der Schmelzpunkt (Schmp. = 106.3–106.5°C) und die Farbe (orangerot) des Produktes als Identifikationsmerkmale angegeben. H. Busse⁹ hatte bei der Umsetzung von *N*-Benzyl-thiobenzamid mit Benzoylchlorid in Toluol unter Zusatz von Pyridin ein rotes Produkt mit dem Schmelzpunkt von 106.5°C erhalten, das er im Gegensatz zu R. Boudet als *N*-acylsubstituierte Verbindung 8 formulierte.

Wir haben die beiden Reaktionen von H. Rivier¹² und R. Boudet¹³—Umsetzung des Natriumsalzes von Thiobenzanilid **3** und *N*-Benzylthiobenzamid **6** mit Benz-



SCHEMA 2



SCHEMA 3

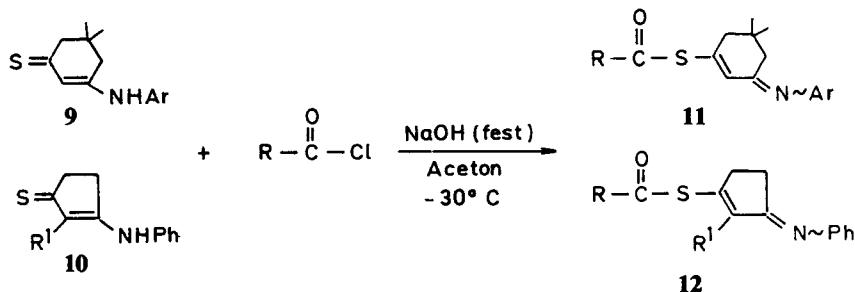
ylchlorid-wiederholt. Der Schmelzpunkt und die Farbe der dabei erhaltenen Produkte stimmen mit den jeweiligen Literaturangaben^{12,13} überein. Die Befunde der ¹³C-NMR-Spektroskopie beider Verbindungen erweisen sie entgegen den Formulierungen von H. Rivier¹² und R. Boudet¹³ eindeutig als *N*-Acyl-thioamide 5 und 8. Über die ¹³C-NMR-Untersuchungen wird später ausführlich berichtet. Von einigen Autoren^{1,5,14} wurde angenommen, daß bei der Acylierung von Thioamiden der elektrophile Angriff des Acylrestes zunächst am Schwefelatom stattfindet und nach einer *S* → *N*-Umlagerung die *N*-Acyl-thioamide entstehen. Dies konnte bisher nicht unmittelbar nachgewiesen werden. Andererseits sind solche *S* → *N*-Umlagerungen der Acylgruppe bei ähnlichen Systemen wie Thioharnstoffen^{15,16} und Thiazolidin-2-thionen¹⁷ schon beobachtet worden.

Nachdem wir mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie feststellen konnten, daß es sich bei den von H. Rivier¹² und R. Boudet¹³ hergestellten Verbindungen nicht um die *S*-acylsubstituierten Verbindungen 4 und 7 handelte, sondern lediglich um *N*-Acyl-thioamide 5 und 8, ergab sich, daß freie Carbonsäure-imidsäure-thioanhydride 14 unbekannt sind. In der vorliegenden Arbeit soll über die Darstellung der Carbonsäure-imidsäure-thioanhydride 14, sowie ihrer Charakterisierung mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie und über die *S* → *N*-Umlagerung einiger dieser Verbindungen zu den *N*-Acyl-thioamiden 15 berichtet werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In einer vorhergehenden Veröffentlichung¹⁸ war gezeigt worden, daß bei der Umsetzung von vinylogen Thioamiden 9, 10 (Enaminothionen) mit Carbonsäurechloriden im Aceton/NaOH(fest)-Zweiphasensystem bei -30°C die *S*-Imino-vinylthioester 11, 12 entstehen (Schema 4). Es zeigte sich nun, daß die sekundären Thioamide 13 mit den Carbonsäurechloriden nach der gleichen Methode zu den Carbonsäure-imidsäure-thioanhydriden 14 reagieren. In der Tabelle I sind die Ergebnisse dieser Reaktion zusammengestellt.

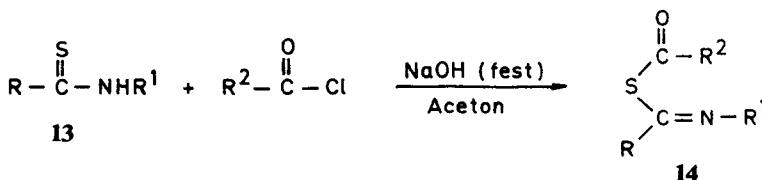
Einige der dargestellten Thioanhydride 14 gehen eine *S* → *N*-Umlagerung ein und bilden dabei die entsprechenden *N*-Acyl-thioamide 15. Diese *S* → *N*-Umlagerung



SCHEMA 4

TABELLE I

Die dargestellten Carbonsäure-imidsäure-thioanhydride 14



13, 14	R	R ¹	R ²	Reaktionsbedingungen		Ausb. [%]
				Temp. [°C]	Dauer [Min]	
a	C ₂ H ₅	CH ₂ —C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-30	2	41
b	i-C ₃ H ₇	CH ₂ —C ₆ H ₅	p- ^t Bu-C ₆ H ₄	-30	2	60
c	^t Bu	CH ₃	C ₆ H ₅	-10	30	47
d	^t Bu	CH ₂ —C ₆ H ₅	p-CH ₃ O—C ₆ H ₄	-10	20	67
e	CH ₃	C ₆ H ₅	^t Bu	-30	2	62
f	C ₂ H ₅	p-Cl—C ₆ H ₄	^t Bu	-30	2	74
g	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	^t Bu	-30	2	69
h	^t Bu	C ₆ H ₅	CH ₃	0	8 ^a	56
i	^t Bu	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-10	10	73
j	^t Bu	C ₆ H ₅	^t Bu	-10	8	67
k	^t Bu	p-Cl—C ₆ H ₄	CH ₃	+20	30 ^a	46
l	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	-30	2	40
m	C ₆ H ₅	CH ₂ —C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-30	2	42
n	C ₆ H ₅	CH ₂ —C ₆ H ₅	p- ^t Bu-C ₆ H ₄	-30	2	62
o	o-Cl—C ₆ H ₄	i-C ₃ H ₇	p-CH ₃ —C ₆ H ₄	-30	2	56
p	o-Cl—C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇	p- ^t Bu-C ₆ H ₄	-30	2	56
q	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	^t Bu	-30	2	71

^a Obwohl nach dieser Reaktionszeit noch Ausgangsprodukt vorhanden war, wurde die Reaktion unterbrochen, weil sonst die Menge des Ausgangsprodukts wieder zunimmt.

kann ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt werden; Abbildung 1 zeigt ein Beispiel (**14n** → **15n**). Die S → N-Umlagerung bzw. die Stabilität der Thioanhydride **14** ist von dem am Thiocarbonylkohlenstoffatom des Thioamids **13** befindlichen Substituenten R und von dem Substituenten R² des Säurechloridrestes abhängig. Während die Thioanhydride **14c**–**14k** und **14q** bei längerem Kochen unter Rückfluß in Lösungsmitteln, wie Chloroform, Toluol, Acetonitril keine Umlagerung zeigen

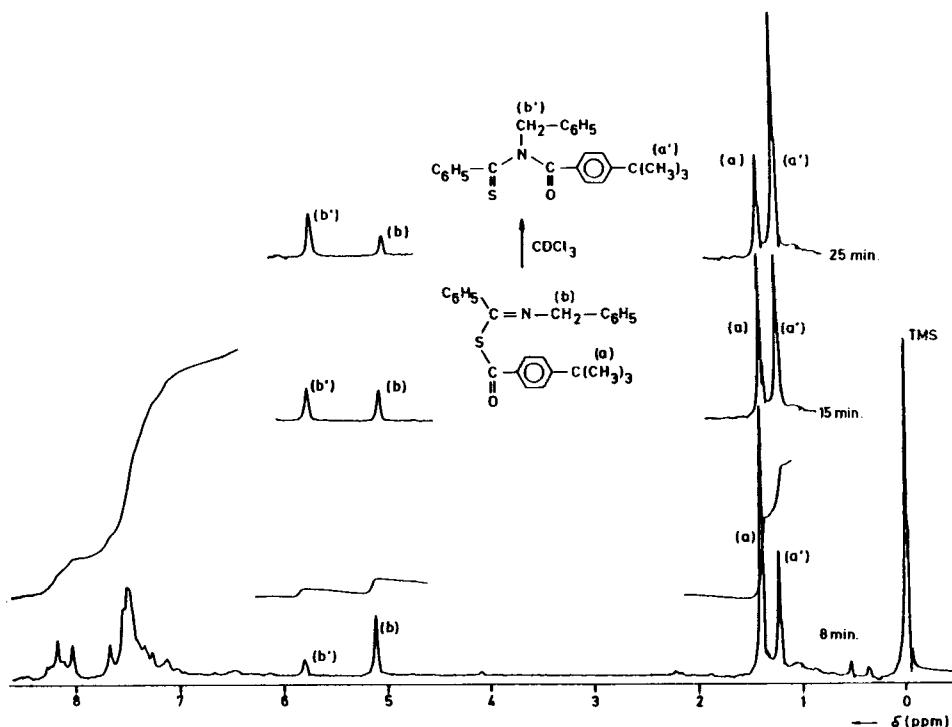
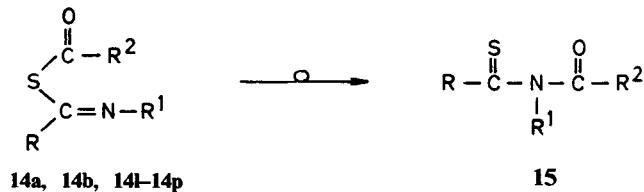
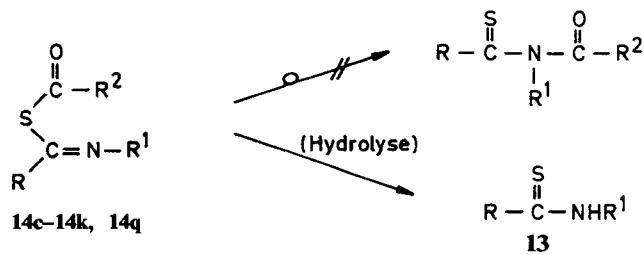


ABBILDUNG 1 ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der $S \rightarrow N$ -Umlagerung von **14n** zu **15n**.

und vermutlich durch Hydrolyse¹⁹ zu den entsprechenden Ausgangsthioamiden **13**, abgebaut werden, findet bei den Thioanhydriden **14a**, **14b** und **14l–14p** in den oben erwähnten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur ($+20^\circ\text{C}$) eine spontane $S \rightarrow N$ -Umlagerung statt (Schema 5*). Bei den Reaktionen der Thioamide **13g**, **13q**, **13t** und **13u** mit Benzoylchlorid bzw. Acetylchlorid bei -30°C konnten keine S -acylsubstituierten Verbindungen isoliert werden, sondern nur die N -Acyl-thioamide **15r–15v** (Schema 6*).

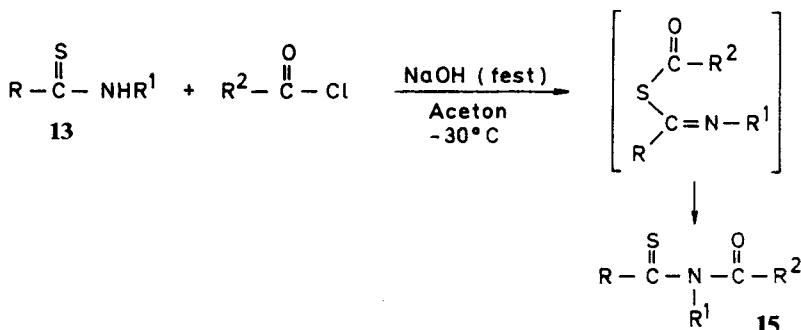
Mit Hilfe des folgenden Versuchs konnte festgestellt werden, daß in diesen Fällen auch primär die S -acyl-substituierten Produkte gebildet werden, diese sich aber schon bei tieferer Temperatur zu den N -Acyl-thioamiden **15r–15v** umlagern: Thiobenzanilid (**13q**) wurde mit Benzoylchlorid in Aceton bei -55°C umgesetzt. Nach dem Eintragen von NaOH (Pulver) in die hellgelbe Lösung von Thiobenzanilid und Benzoylchlorid wurde der Ansatz farblos. Die Reaktion wurde dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Nach 2 Minuten hatte sich das Ausgangsprodukt vollständig umgesetzt. Nach 10 Minuten Reaktionszeit bei -55°C blieb der Reaktionsansatz farblos. Danach wurde die Reaktionstemperatur innerhalb von 15 Minuten auf -30°C erhöht, wobei sich die Reaktionsmischung rot verfärbte. Dies deutet darauf hin, daß bei der Temperaturerhöhung von -55°C auf -30°C aus der entsprechen-

* Die in Schema 5 und 6 erwähnten Verbindungen **15m** und **15s** sind jeweils mit den in der Einleitung erwähnten Verbindungen **8** und **5** identisch.



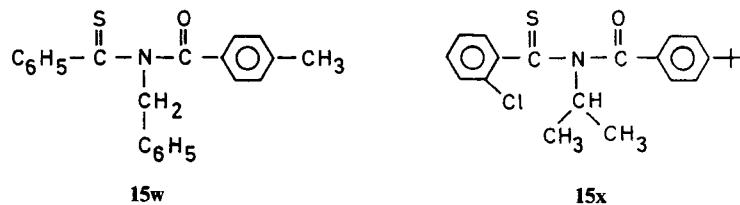
15	R	R ¹	R ²
a	C ₂ H ₅	CH ₂ -C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b	i-C ₃ H ₇	CH ₂ -C ₆ H ₅	p-tBu-C ₆ H ₄
c	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅
d	C ₆ H ₅	CH ₂ -C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
e	C ₆ H ₅	CH ₂ -C ₆ H ₅	p-tBu-C ₆ H ₄
f	o-Cl-C ₆ H ₄	i-C ₃ H ₇	p-CH ₃ -C ₆ H ₄
g	o-Cl-C ₆ H ₄	i-C ₃ H ₇	p-tBu-C ₆ H ₄

SCHEMA 5



13	R	R ¹	15	R	R ¹	R ²
g	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	r	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
q	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	s	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
t	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	CH ₃	t	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃
u	CH ₃	C ₂ H ₅	u	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	CH ₃	C ₆ H ₅
v	CH ₃		v	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅

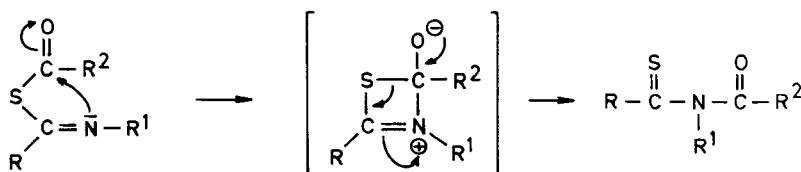
SCHEMA 6



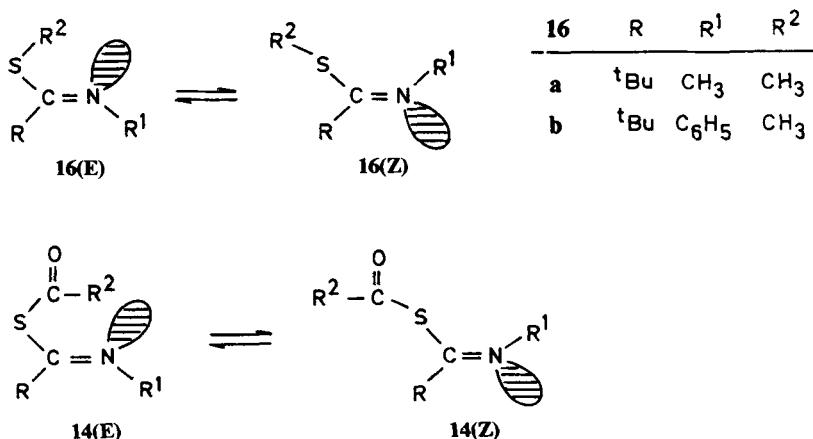
den S-acylsubstituierten Verbindung das *N*-Acyl-thiobenzanilid **15s** entstanden ist. Die meisten Carbonsäure-imidsäure-thioanhydride **14** sind farblos, einige sind hell-gelb, dagegen sind die meisten *N*-Acyl-thioamide **15** orangerot.

Zur Aufklärung des Mechanismus der $S \rightarrow N$ -Umlagerung wurde ein Kreuzungsversuch mit den Verbindungen **14n** und **14o** in Toluol durchgeführt. Dabei entstanden die *N*-Acyl-thioamide **15n** und **15o**, die auch bei der getrennten $S \rightarrow N$ -Umlagerung der Verbindungen **14n** und **14o** jeweils erhalten werden (Schema 5), aber nicht die gekreuzten Verbindungen **15w** und/oder **15x**. Dieses Ergebnis stützt die von Goerdeler und Horstmann¹ gemachte Annahme, daß die Umlagerung intramolekular über einen Vierring verläuft (Schema 7).

Die Substituentenabhängigkeit der $S \rightarrow N$ -Umlagerung von Thioanhydriden 14 erhärtet den Befund des Kreuzungsversuchs. Die aus Thiopivalinsäureamiden (13; $R = ^1\text{Bu}$) dargestellten Thioanhydride 14c, 14d, 14h–14k gehen keine $S \rightarrow N$ -Umlagerung ein. Dies ist folgendermaßen zu erklären: Analog zu den Thioimidsäureestern 16²⁰ ist bei den Carbonsäure-imidsäure-thioanhydriden 14 durch die Inversion am Iminostickstoffatom eine Konfigurationsisomerie möglich (Schema 8). Bei den Thioimidsäureestern 16 konnte festgestellt werden, daß das (E/Z)-Verhältnis der Isomeren dieser Verbindungen von der Größe der Reste R und R^1 abhängig ist. Je grösser die Raumerfüllung des Restes R wird, desto mehr nimmt die Z-Konfiguration 16(Z) im Gleichgewicht zu. Wenn der Rest R eine tert-Butylgruppe (16a, 16b) ist, liegen die Verbindungen ausschließlich in Z-Konfiguration vor²⁰. Die Carbonsäure-pivalimidsäure-thioanhydride 14c, 14d, 14h–14k sollten analog zu den Thioimidsäureestern 16a, 16b ebenfalls in der Z-Konfiguration vorliegen. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen 14c, 14d, 14h–14k beobachtet man nur ein Signal für jede Protonengruppe, d.h. die Verbindungen liegen in einer Konfiguration vor. In der Z-Konfiguration der Verbindungen 14 ist ein intramolekularer Angriff der Carbonylgruppe am freien Elektronenpaar des Iminostickstoffatoms aus sterischen Gründen nicht möglich. Daher ist es verständlich, warum die Thioanhydride 14c, 14d, 14h–14k keine $S \rightarrow N$ -Umlagerung zeigen. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß von Pivalinsäure-imidsäure-thioanhydriden (14; $R^2 = ^1\text{Bu}$) nur die Verbindung 14e E-Z Isomere zeigt; in CDCl_3 -Lösung



SCHEMA 7



SCHEMA 8

dieser Verbindung wird ca. 23% E- und 77% Z-Isomeres beobachtet, (berechnet aus dem Integralverhältnis des $\text{N}-\text{CH}_3$ -Signals in ^1H -NMR-Spektrum), dennoch wird eine $S \rightarrow N$ -Umlagerung von **14e** nicht beobachtet. Dies könnte daran liegen, daß in der E-Konfiguration der Verbindung **14e** das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms durch die tert-Butylgruppe sterisch abgeschirmt ist, wodurch ein Angriff der Carbonylgruppe am Stickstoffatom unterbunden wird.

Mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie ist eine eindeutige Unterscheidung zwischen den *S*-acylsubstituierten Verbindungen **14** und den *N*-acylsubstituierten Verbindungen **15** möglich. In den ^{13}C -NMR-Spektren der *N*-acylsubstituierten Verbindungen ist ein Signal für das Thiocarbonylkohlenstoffatom (δ $\text{C}=\text{S}$) in dem ppm-Bereich der Resonanzlage der $\text{C}=\text{S}$ -Gruppe der Thioamide **13** zu erwarten. Die $\text{C}=\text{S}$ -Resonanzen der hier angewendeten Thioamide **13** liegen bei 198 ppm–210 ppm (Tabelle II). Weil die ^{13}C -NMR-Daten der umgesetzten Thioamide weitgehend

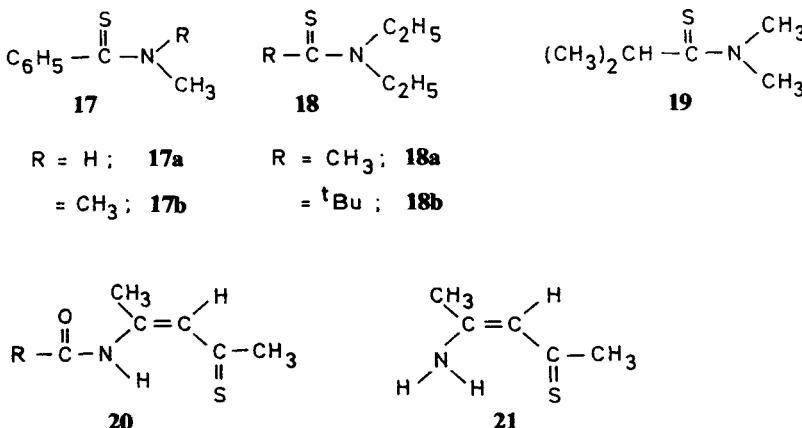


TABELLE II

¹³C-NMR-chemische Verschiebungen des Thiocarbonylkohlenstoffatoms der Thioamide **13**, **17-21** und der *N*-Acyl-thioamide **15**

Verbindung	δ C=S	Lit.	Verbindung	δ C=S
13a	206.7	21)	15a	213.4
13q	198.2	21)	15s^a	210.2
17a	199.78	22)	15m^a	209.6
17b	200.97	22)	15n	209.3
18a	198.2	23)	15v	204.9
13e	200.2/ 203.7	21)		
19	210.0	24)	15r	220.49
20	223-225	25)		
21	209.2	26)		

^a¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **15s** und **15m** sind mit den Spektren der Verbindungen **5** und **8** identisch.

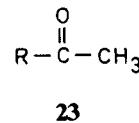
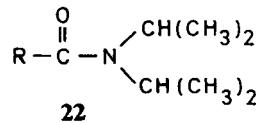
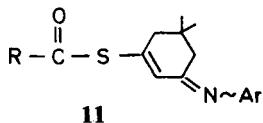
unbekannt sind, wurden die Modellverbindungen **17**, **18** und **19** eingeführt. In den ¹³C-NMR-Spektren der *N*-Acyl-thioamide **15** wird ein Tieffeld Signal bis δ = 205-220 ppm beobachtet; dieses ist dem Thiocarbonylkohlenstoffatom (δ C=S) der *N*-Acyl-thioamide zuzuordnen (Tabelle II). Die C=S-Resonanz der *N*-Acyl-thioamide **15** zeigt eine Tieffeldverschiebung um 6-12 ppm, verglichen mit der C=S-Resonanzlage der entsprechenden Thioamide. Eine derartige Tieffeldverschiebung wurde auch bei den *N*-Acyl-enaminothionen **20** gegenüber dem Enaminothion **21** beobachtet. Diese Tieffeldverschiebung kann dadurch erklärt werden, daß die Elektronendichte am Thiocarbonylkohlenstoffatom der *N*-Acyl-thioamide wegen der Delokalisierungsmöglichkeit des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom auch mit der Carbonylgruppe geringer ist, als die Elektronendichte am Thiocarbonylkohlenstoffatom der Thioamide.

Die Carbonylgruppe der *N*-Acyl-thioamide **15** ist auch Teil einer Amidstruktur, daher sollte in den ¹³C-NMR-Spektren dieser Verbindungen analog zu den Amiden^{22,27} eine C=O-Resonanz bei 169-176 ppm auftreten. Dagegen gehört die Carbonylgruppe der Carbonsäure-imidsäure-thioanhydride **14** zu einer Thiolesterstruktur. Die chemische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms der Thiolester tritt im allgemeinen bei 193-203 ppm auf.²⁸ Außer der C=O-Resonanz der Thiolesterfunktion (S—CO—) sollte bei den Verbindungen **14** eine C=N-Resonanz zu beobachten sein. In der Literatur wird für die chemischen Verschiebungen des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms in Verbindungen mit C=N-Doppelbindung ein Bereich von 150-180 ppm angegeben.^{29,30} Die C=N-Resonanzen der Thioimidsäureester **16**³¹ und der S-Imino-vinylthioester **11**, **12**,¹⁸ die eine strukturelle Ähnlichkeit mit den Carbonsäure-imidsäure-thioanhydriden **14** besitzen, liegen im Bereich von 161-167 ppm. Wie aus der Tabelle III zu entnehmen ist, liegen die C=O- und C=N-Resonanzen der Thioanhydride **14** und die C=O-Resonanzen der *N*-Acyl-thioamide **15** im erwarteten ppm-Bereich. Die einzige Ausnahme wird bei der Verbindung **14o** beobachtet. Die Hochfeldverschiebung der C=N-Resonanz der Verbindung **14o** kann nicht erklärt werden.

TABELLE III

¹³C-NMR-chemische Verschiebungen des Carbonylkohlenstoffatoms und des Iminokohlenstoffatoms der Thioanhydride **14** und C=O-Resonanzen der *N*-Acyl-thioamide **15**

Verbindung	δ C=O	δ C=N	Verbindung	δ C=O
14a	187.46	154.83	15a	174.0
14c	186.92	160.68	15v	173.99
14f	202.0	160.4		
14g	202.2	162.8	15r	172.99
14h	190.3	162.4		
14i	187.3	162.5		
14j	200.62	163.88		
14m	186.15	151.66	15m	174.8
14n	185.7	157.4	15n	174.8
14o	186.62	146.39		
14q	201.01	154.57	15s	173.28



$R = {^t}\text{Bu} ; \quad \mathbf{11a}, \quad \mathbf{22a}, \quad \mathbf{23a}$

$\text{CH}_3 ; \quad \mathbf{11b}, \quad \mathbf{22b}, \quad \mathbf{23b}$

$\text{C}_6\text{H}_5 : \quad \mathbf{11c}, \quad \mathbf{22c}, \quad \mathbf{23c}$

Die Tieffeldverschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms der *S*-pivalylsubstituierten Verbindungen **14f**, **14g**, **14j**, **14q** um 13–16 ppm gegenüber der *S*-acetyl- bzw. den *S*-aroxy-substituierten Verbindungen **14h** und **14i**, **14m–14o**, **14c**, **14a** scheint ein allgemeiner Effekt des verzweigten Alkylrestes am benachbarten Carbonyl-(Thiocarbonyl)-kohlenstoffatom zu sein; denn ähnliche Tieffeldverschiebungen wurden auch bei *S*-Imino-vinyl-thioestern **11**, Thioamiden **17**, **18**, Amiden **22** und Ketonen **23** beobachtet (Tabelle IV).

Das IR-Spektrum bietet eine weitere Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen den *N*-acylsubstituierten Verbindungen **15** und den *S*-acylsubstituierten Verbindungen **14**. Die C=O-Valenzschwingung der Thioesterfunktion (S—C=O) der Carbonsäure-imidsäure-thioanhydride **14** tritt im allgemeinen bei niedrigerer Wellenzahl (etwa 8–40 cm^{-1}) auf, als die C=O-Valenzschwingung der Amidfunktion (N—C=O) der *N*-Acyl-thioamide **15** (Tabelle V). Die C=O-Banden (Amid-I-Banden) aller untersuchten *N*-Acyl-thioamide **15** treten im Bereich zwischen 1670 und 1718 cm^{-1} auf. Dies ist im Einklang mit den in der Literatur^{2,3} angegebenen Absorptionsbereichen der C=O-Bande (Amid-I-Bande) der *N*-Acyl-thioamide. In den IR-Spektren der Thioanhydride **14** wird neben der C=O-Bande eine C=N-Bande beobachtet (Tabelle V).

TABELLE IV

 δ C=O bzw. δ C=S der Verbindungen 11, 17, 18, 22, 23

Verbindung	δ C=O	δ C=S	Lit.
11a	204.1/ 203.5	—	18
11b	192.6/ 192.1	—	18
11c	189.6/ 189.2	—	18
18b	—	210.6	24
18a	—	198.2	23
17b	—	200.97	22
22a	176.49	—	22
22b	169.67	—	22
22c	171.39	—	22
23a	212.8	—	32
23b	206.7	—	32
23c	197.6	—	33

TABELLE V

IR-Daten (sh = Schulter) der Verbindungen 14 und 15

Verbindung	ν C=N	ν C=O	Verbindung	ν C=O
14a	1645	1670	15a	1690
14b	1635	1662	15b	1670/1660 (sh)
14c	1635	1667	15r	1690
14d	1640	1665/1680 (sh)	15s	1688
14e	1650	1685	15t	1700/1718 (sh)
14f	1648	1690	15u	1685
14g	1647	1692	15v	1695
14h	1640	1705		
14i	1640	1660/1675 (sh)		
14j	1630	1685		
14k	1638	1698		
14l	1614	1665	15l	1693
14m	1612	1665	15m	1670
14n	1615	1662	15n	1680
14o	1623	1650	15o	1693
14p	1625	1650	15p	1682
14q	1618	1685		

EXPERIMENTELLER TEIL

¹³C-NMR-Spektren: Gerät WM 400 (100.65 MHz) der Fa.Bruker. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich auf das zentrale Signal des CDCl_3 -Triplets oder des Toluol-d₈-Multiplets bei $\delta = 77$ ppm bzw. 20.4 ppm. Die Carbonsäure-imidsäure-thioanhydride (14a, 14b, 14l-14p), die eine spontane $S \rightarrow N$ -Umlagerung eingehen, wurden zunächst mit flüssiger Luft ca. 30 Min. gefroren, danach bei möglichst tiefer Temperatur in Toluol-d₈ gelöst und bei -40°C vermessen, die übrigen Verbindungen in CDCl_3 bei RT (20°C). ¹H-NMR-Spektren: Gerät T 60 (60 MHz) der Fa. Varian. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich auf TMS als internen Standard bei $\delta = 0$ ppm. Wie bei den ¹³C-NMR-Messungen wurden bei den ¹H-NMR-Messungen auch die Verbindungen 14a, 14b, 14l-14p zunächst gefroren, danach in CDCl_3 gelöst und bei der Gerätetemperatur (37°C) möglichst schnell vermessen. Während der Vermessung dieser Verbindungen entstanden in

geringer Menge die entsprechenden *N*-Acyl-thioamide (**15a**, **15b**, **15l-15p**). Die ^1H -NMR-Spektren der übrigen Verbindungen wurden in CDCl_3 bei der Gerätetemperatur aufgenommen. IR-Spektren: Gerät 399 der Fa. Perkin-Elmer. Die Aufnahme der Spektren erfolgte als KBr-Pressling (feste Verbindung) oder Film (ölige Verbindungen). Alle Absorptionen sind in cm^{-1} angegeben. Schmelzpunkte: Gerät Leitz-Heiztischmikroskop, unkorrigiert.

Die als Ausgangsverbindungen verwendeten Thioamide **13** sind bekannt und wurden nach der jeweiligen Literaturvorschrift hergestellt.

Carbonsäure-imidsäure-thioanhydride 14

Allgemeine Vorschrift. 3 mmol Thioamid werden in einem mit CaCl_2 -Rohr versehenen Rundkolben in 15 ml absol. Aceton bei Raumtemperatur ($+20^\circ\text{C}$) gelöst. Bei der jeweiligen Reaktionstemperatur ($-30^\circ\text{C} \rightarrow +20^\circ\text{C}$, siehe Tabelle I) werden zu der Lösung zunächst 3.15 mmol Carbonsäurechlorid, verdünnt mit 2 ml Aceton (absol.) und gleich danach 9 mmol fein gepulvertes Natriumhydroxid hinzugefügt; die Lösung wird stark gerührt. Nach Abschluß der Reaktion (Reaktionszeit in der Tabelle I) wird das Lösungsmittel bei der jeweiligen Reaktionstemperatur im Vakuum (Ölpumpe) innerhalb von 7-12 Minuten abgezogen. Zu dem Rückstand werden 30 ml über Molekularsieb getrockneter Petrolether (30-50) gegeben und 5-10 Minuten stark gerührt. Nach der Filtration wird die Lösung mit 10 ml Eiswasser gewaschen und über MgSO_4 ca. 10 Minuten lang getrocknet, nach der Filtration wird der Petrolether im Vakuum abgezogen. Alle Aufarbeitungsoperationen (ausgenommen das Waschen mit Eiswasser für die Reaktionen, deren Reaktionstemperatur unter 0°C liegt) werden bei der jeweiligen Reaktionstemperatur durchgeführt. Bis auf die Verbindungen **14a**, **14h**, **14k** sind die so isolierten Carbonsäure-imidsäure-thioanhydride **14** analysenrein. Die Verbindungen **14a**, **14h**, **14k** wurden säulenchromatographisch (Kieselgel, Laufmittel-Ether: Petrolether 1:1) gereinigt.

Benzoësäure-(N-benzyl) propionimidsäure-thioanhydrid (14a). Farblos, Öl, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NOS}$ (283.39). Ber: C, 72.05; H, 6.05; N, 4.94; S, 11.31. Gef: C, 71.78; H, 6.02; N, 5.08; S, 11.36. ^1H -NMR (CDCl_3): 1.23 (t, CH_3), 2.73 (q, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{N}$), 4.67 (s, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{Ph}$). ^{13}C -NMR (Toluol-d₈): 11.33 ($\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}=\text{N}$), 37.78 ($\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}=\text{N}$), 59.33 ($\text{N}-\text{C}=\text{Ph}$), 154.83 (C=N), 187.46 (CO-S).

4-tert-Butylbenzoësäure-(N-benzyl) isobutyrimidsäure-thioanhydrid (14b). Hellgelb, Öl, $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NOS}$ (353.53). Ber: C, 74.74; H, 7.70; N, 3.96; S, 9.07. Gef: C, 75.11; H, 7.72; N, 4.0; S, 8.95. ^1H -NMR (CDCl_3): 1.27 (d, $(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.1 (m, $\text{CH}-\text{C}=\text{N}$), 4.73 (s, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{Ph}$).

Benzoësäure-(N-methyl) pivalimidsäure-thioanhydrid (14c). Farblos, Öl, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NOS}$ (235.35). Ber: C, 66.35; H, 7.28; N, 5.95; S, 13.62. Gef: C, 66.21; H, 7.38; N, 5.92; S, 13.18. ^1H -NMR (CDCl_3): 1.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.3 (s, $\text{N}-\text{CH}_3$), 7.43 (m, 3 H Aromat.), 7.9 (m, 2 H Aromat.). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 27.35 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}=\text{C}=\text{N}$), 30.0 ($\text{CH}_3-\text{N}=\text{C}$), 42.32 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}=\text{C}=\text{N}$), 160.68 (C=N), 186.92 (CO-S).

4-Methoxybenzoësäure-(N-benzyl) pivalimidsäure-thioanhydrid (14d). Farblos, Öl, $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NOS}$ (325.47). Ber: C, 73.81; H, 7.12; N, 4.30; S, 9.85. Gef: C, 73.42; H, 7.18; N, 4.07; S, 9.38. ^1H -NMR (CDCl_3): 1.26 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.66 (s, CH_3-O), 4.61 (s, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{Ph}$), 6.73 (d, 2 H Aromat.), 7.11 (m, 5 H Aromat.), 7.78 (d, 2 H Aromat.).

Pivalinsäure-(N-phenyl) acetimidsäure-thioanhydrid (14e). Hellgelb, Öl, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NOS}$ (235.35). Ber: C, 66.35; H, 7.28; N, 5.95; S, 13.62. Gef: C, 66.21; H, 7.26; N, 6.01; S, 13.27. ^1H -NMR (CDCl_3): 1.09 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, Z), 1.26 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, E), 2.33 (s, $\text{N}-\text{CH}_3$, E), 2.56 (s, $\text{N}-\text{CH}_3$, Z).

Pivalinsäure-(N-4-chlorphenyl) propionimidsäure-thioanhydrid (14f). Hellgelb, Öl, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ClNOS}$ (283.82). Ber: C, 59.25; H, 6.39; N, 4.94; S, 11.30. Gef: C, 59.37; H, 6.35; N, 4.98; S, 10.98. ^1H -NMR (CDCl_3): 1.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.26 (t, CH_3), 2.82 (q, CH_2), 6.66 (d, 2 H Aromat.), 7.23 (d, 2 H Aromat.). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 10.96 (CH_3-C), 27.01 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}$), 37.05 ($\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}=\text{N}$), 47.68 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}$), 148.67 (N-C, Aromat.), 160.45 (C=N), 202.02 (CO-S).

Pivalinsäure-(N-phenyl) isobutyrimidsäure-thioanhydrid (14g). Hellgelb, Öl, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NOS}$ (263.40). Ber: C, 68.40; H, 8.04; N, 5.32; S, 12.17. Gef: C, 68.29; H, 8.0; N, 5.28; S, 12.28. ^1H -NMR (CDCl_3): 1.03 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.27 (d, $(\text{CH}_3)_2$), 2.89 (m, $\text{CH}-\text{C}=\text{N}$), 6.66 (m, 2 H Aromat.), 7.14 (m, 3 H Aromat.). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 20.0 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 27.07 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}$), 42.01 (CH-C=N), 47.56 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}$), 150.19 (N-C, Aromat.), 162.84 (C=N), 202.23 (CO-S).

Essigsäure-(N-phenyl) pivalimidsäure-thioanhydrid (14h). Farblos, Öl, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NOS}$ (235.35). Ber: C, 66.35; H, 7.28; N, 5.95; S, 13.62. Gef: C, 66.21; H, 7.18; N, 5.98; S, 13.21. ^1H -NMR (CDCl_3): 1.28 (s,

$\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 2.05 (s, CH_3-CO), 6.61 (m, 2 H Aromat.), 7.14 (m, 3 H Aromat.). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 27.41 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 30.49 ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{S}$), 43.86 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}$), 150.04 (N— C , Aromat.), 162.47 (C=N), 190.30 (CO—S).

Benzoesäure-(N-phenyl)pivalimidsäure-thioanhydrid (14i). Farblos, fest, Schmp. 64–65°C, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NOS}$ (297.42). Ber: C, 72.69; H, 6.44; N, 4.71; S, 10.78. Gef: C, 72.76; H, 6.63; N, 4.44; S, 10.59. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.31 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.59–7.69 (m, 10 H Aromat.). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 27.61 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 44.19 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}$), 150.07 (N— C , Aromat.), 162.48 (C=N), 187.35 (CO—S).

Pivalinsäure-(N-phenyl)pivalimidsäure-thioanhydrid (14j). Farblos, fest, Schmp. 21–24°C, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NOS}$ (277.43). Ber: C, 69.27; H, 8.36; N, 5.05; S, 11.56. Gef: C, 69.48; H, 8.32; N, 5.29; S, 11.72. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.91 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}$), 1.28 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}$), 6.64 (m, 2 H Aromat.), 7.14 (m, 3 H Aromat.), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 26.97 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}$), 27.35 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}$), 43.73 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}$), 47.29 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}$), 150.12 (N— C , Aromat.), 163.88 (C=N), 200.62 (CO—S).

Essigsäure-(N-4-chlorphenyl)pivalimidsäure-thioanhydrid (14k). Farblos, fest, Schmp. 45–46°C, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ClNOS}$ (269.79). Ber.: C, 57.88; H, 5.98; N, 5.19; S, 11.88. Gef.: C, 58.91; H, 6.05; N, 5.05; S, 11.72. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.21 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.03 (s, CH_3-CO), 6.46 (d, 2 H Aromat.), 7.0 (d, 2 H Aromat.).

Benzoesäure-(N-methyl)benzimidsäure-thioanhydrid (14l). Farblos, fest, Schmp. 35–36°C, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NOS}$ (255.34). Ber: C, 70.56; H, 5.13; N, 5.49; S, 12.56. Gef: 70.52; H, 5.19; N, 5.30; S, 12.71. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.54 (s, N— CH_3).

Benzoesäure-(N-benzyl)benzimidsäure-thioanhydrid (14m). Farblos, fest, Schmp. 37–38°C, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NOS}$ (331.44). Ber: C, 76.10; H, 5.17; N, 4.23; S, 9.67. Gef: C, 76.02; H, 5.16; N, 4.21; S, 9.33. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 5.0 (N— CH_2-Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol-d₈): 60.21 ($\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}$), 151.66 (C=N), 186.51 (CO—S).

4-tert-Butylbenzoësäure-(N-benzyl)benzimidsäure-thioanhydrid (14n). Farblos, fest, Schmp. 61–62°C, $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NOS}$ (387.54). Ber: C, 77.48; H, 6.50; N, 3.61; S, 8.27. Gef: C, 77.32; H, 6.56; N, 3.73; S, 8.31. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.36 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.03 (s, N— CH_2-Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol-d₈): 30.72 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34.90 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 60.24 ($\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}$), 157.84 (C=N), 185.71 (CO—S).

4-Methylbenzoësäure-2-Chlor-(N-isopropyl)benzimidsäure-thioanhydrid (14o). Farblos, fest, Schmp. 46–48°C, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ClNOS}$ (331.86). Ber: C, 65.15; H, 5.47; N, 4.22. Gef: C, 66.03; H, 5.74; N, 4.26. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.30 (d, $(\text{CH}_3)_2$), 2.36 (s, $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$), 4.14 (m, N—CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (Toluol-d₈): 21.17 ($\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$), 23.34 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N}$), 57.69 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N}$), 146.39 (C=N), 186.62 (CO—S).

4-tert-Butylbenzoësäure-2-chlor-(N-isopropyl)benzimidsäure-thioanhydrid (14p). Farblos, Öl, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{ClNOS}$ (373.94). Ber: C, 67.45; H, 6.47; N, 4.28. Gef: C, 67.82; H, 6.63; N, 3.89. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.21 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.24 (d, $(\text{CH}_3)_2$), 4.2 (m, N—CH).

Pivalinsäure-(N-phenyl)benzimidsäure-thianhydrid (14q). Farblos, fest, Schmp. 44–45°C, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NOS}$ (297.42). Ber: C, 72.69; H, 6.44; N, 4.71; S, 10.78. Gef: C, 72.47; H, 6.64; N, 4.79; S, 10.56. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.03 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.59–7.36 (m, 8 H Aromat.), 7.94 (m, 2 H Aromat.). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 26.94 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}$), 47.67 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}$), 150.63 (N— C , Aromat.), 154.57 (C=N), 201.01 (CO—S).

N-Acyl-thioamide 15r–15v. Allgemeine Vorschrift: Analog zu den Carbonsäure-imidsäure-thioanhydride 14. Alle Reaktionen werden bei –30°C durchgeführt und die Reaktionszeit liegt zwischen 5 bis 8 Min. Die N-Acyl-thioamide sind in Petrolether schlecht löslich. Deshalb wurde im Gegensatz zu den Thioanhydriden 14 bei der Aufarbeitung absolut Ether benutzt. Die Verbindungen 15r–15u wurden aus Ethanol umkristallisiert.

N-Benzoyl-thioisobuttersäureanilid (15r). Gelb, fest, Schmp. 70–74°C, Ausb. 74%, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NOS}$ (283.39). Ber: C, 72.05; H, 6.05; N, 4.94; S, 11.31. Gef: C, 72.07; H, 6.29; N, 4.67; S, 11.45. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.29 (d, $(\text{CH}_3)_2$), 3.21 (m, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 23.63 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 40.47 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 172.99 (CO—N), 220.49 (C=S).

N-Benzoyl-thiobenzoësäureanilid (15s). Orangerot, fest, Schmp. 109°C, Ausb. 65%, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NOS}$ (317.41). Ber: C, 75.68; H, 4.76; N, 4.41; S, 10.10. Gef: C, 75.43; H, 4.76; N, 4.54; S, 10.01. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 173.28 (CO—N), 210.20 (C=S).

N-Acetyl-thiobenzoësäureanilid (15t). Orangerot, fest, Schmp. 87°C, Ausb. 46%, $C_{15}H_{13}NOS$ (255.34). Ber: C, 70.56; H, 5.13; N, 5.49; S, 12.56. Gef: C, 70.69; H, 5.17; N, 5.70; S, 12.70. 1H -NMR ($CDCl_3$): 2.11 (s, CH_3 —CO).

N-Benzoyl-N-methyl-4-nitrothiobenzoësäureamid (15u). Orangerot, fest, Schmp. 119–122°C, Ausb. 57%, $C_{15}H_{12}N_2O_3S$ (300.33). Ber: C, 59.99; H, 4.03; N, 9.33; S, 10.68. Gef: C, 59.91; H, 4.11; N, 9.08; S, 10.59. 1H -NMR ($CDCl_3$): 3.80 (s, N— CH_3).

N-Benzoyl-N-propyl-thioessigsäureamid (15v). Gelb, Öl, Ausb. 61%, $C_{11}H_{13}NOS$ (207.29). Ber: C, 63.74; H, 6.32; N, 6.76; S, 15.47. Gef: C, 63.81; H, 6.29; N, 6.86; S, 15.23. 1H -NMR ($CDCl_3$): 1.26 (t, CH_3), 4.21 (q, N— CH_2), 2.5 (CH_3 —C=S). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 12.51 (CH_3 —C—N), 35.47 (CH_3 —C=S), 47.66 (CH_2 —N), 173.99 (CO—N), 204.9 (C=S).

S → N-Umlagerung der Carbonsäure-imidsäure-thioanhydride 14a, 14b, 14l–14p. Allgemeine Vorschrift: 1 mmol Thioanhydrid 14 werden in 10 ml Chloroform gelöst und eine Stunde bei 20°C gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen. Danach wird der Rest in 2 ml Ether gelöst und 10 ml Petrolether hinzugefügt. Die Lösung wird 2–3 Tage in der Tiefkühltruhe (bei –20°C) stehen gelassen. In den meisten Fällen wurden die *N*-Acyl-thioamiden kristallin erhalten; sie wurden durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt. Die Umlagerung läuft nahezu quantitativ ab.

N-Benzoyl-N-benzyl-thiopropionsäureamid (15a). Gelb, fest, Schmp. 77°C, $C_{17}H_{17}NOS$ (283.39). Ber: C, 72.05; H, 6.05; N, 4.94; S, 11.31. Gef: C, 71.90; H, 5.95; N, 5.07; S, 11.42. 1H -NMR ($CDCl_3$): 1.15 (t, CH_3), 2.62 (q, CH_2 —C=S), 5.43 (s, N— CH_2 —ph). ^{13}C -NMR (Toluol-d₈): 14.82 (CH_3 —C—C=S), 40.44 (CH_3 —C=C=S), 55.37 (N—C—Ph), 174.0 (CO—N), 213.4 (C=S).

N-(4-tert-Butylbenzoyl)-N-benzyl-thioisobuttersäureamid (15b). Gelb, fest, Schmp. 47–50°C, $C_{22}H_{27}NOS$ (353.53). Ber: C, 74.74; H, 7.70; N, 3.96; S, 9.07. Gef: 75.08; H, 7.78; N, 3.95; S, 8.92. 1H -NMR ($CDCl_3$): 1.11 (d, $(CH_3)_2$), 1.30 (s, C(CH_3)₃), 3.0 (m, CH—C=S), 5.44 (s, N— CH_2 —Ph).

N-Benzoyl-N-methyl-thiobenzoësäureamid (15l). Orangerot, fest, Schmp. 66–67°C, $C_{15}H_{13}NOS$ (255.34). Ber: C, 70.56; H, 5.13; N, 5.49; S, 12.56. Gef: C, 70.47; H, 5.24; N, 5.24; S, 12.65. 1H -NMR ($CDCl_3$): 3.83 (s, N— CH_3)

N-Benzoyl-N-benzyl-thiobenzoësäureamid (15m). Orangerot, fest, Schmp. 106.5°C, $C_{21}H_{17}NOS$ (331.44). Ber: C, 76.10; H, 5.17; N, 4.23; S, 9.69. Gef: C, 75.52; H, 5.20; N, 4.21; S, 9.33. 1H -NMR ($CDCl_3$): 5.56 (s, N— CH_2 —Ph). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 56.67 (N—C—ph), 174.81 (CO—N), 209.62 (C=S).

N-(4-tert-Butylbenzoyl)-N-benzyl-thiobenzoësäureamid (15n). Gelb, fest, Schmp. 102–103°C, $C_{25}H_{25}NOS$ (387.54). Ber: C, 77.48 H, 6.50; N, 3.61; S, 8.27. Gef: C, 77.48; H, 6.50; N, 3.59; S, 8.30. 1H -NMR ($CDCl_3$): 1.18 (s, C(CH_3)₃), 5.68 (s, N— CH_2 —ph). ^{13}C -NMR (Toluol-d₈): 30.72 ((CH_3)₃C), 34.67 ((CH_3)₃C), 56.54 (N—C—ph), 174.46 (CO—N), 209.38 (C=S).

N-(4-Methylbenzoyl)-N-isopropyl-2-chlorthiobenzoësäureamid (15o). Gelb, fest, Schmp. 104°C, $C_{11}H_{18}ClNOS$ (331.86). Ber: C, 65.15; H, 5.47; N, 4.22; S, 9.66; Cl, 10.68. Gef: C, 65.57; H, 5.70; N, 4.26; S, 9.87; Cl, 10.56. 1H -NMR ($CDCl_3$): 1.50 (d, $(CH_3)_2$), 2.31 (s, CH_3 —C₆H₄), 5.36 (m, N—CH).

N-(4-tert-Butylbenzoyl)-N-isopropyl-2-chlorthiobenzoësäureamid (15p). Tiefgelb, fest, Schmp. 125°C, $C_{21}H_{24}ClNOS$ (373.94). Ber: C, 67.45; H, 6.47; N, 3.75; S, 8.57; Cl, 9.48. Gef: C, 67.42; H, 6.48; N, 4.03; S, 8.76; Cl, 9.39. 1H -NMR ($CDCl_3$): 1.18 (s, C(CH_3)₃), 1.43 (d, $(CH_3)_2$), 5.44 (m, N—CH).

KREUZUNGSVERSUCH

Je 1 mmol der Carbonsäure-imidsäure-thioanhydride 14n und 14o werden bei –30°C gefroren und in 20 ml absol. Toluol gelöst. Die Versuchstemperatur wird langsam auf +20°C erhöht und die Lösung bei dieser Temperatur noch eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird stark eingeengt. Die entstandenen Produkte werden säulenchromatographisch (Kieselgel, Laufmittel-Ether: PE 1:1) getrennt.

LITERATUR

1. J. Goerdeler und H. Horstmann, *Chem. Ber.*, **93**, 663 (1960).
2. J. Goerdeler und K. Stadelbauer, *Chem. Ber.*, **98**, 1556 (1965).

3. W. Walter und J. Krohn, *Liebigs Ann. Chem.*, **1973**, 476.
4. H. Bredereck, R. Gompper und H. Seiz, *Chem. Ber.*, **90**, 1837 (1957).
5. G. S. Jameson, *J. Am. Chem. Soc.*, **26**, 177 (1904).
6. A. Reißert und K. Brüggemann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **57**, 981 (1924).
7. L. Musajo und V. Amoruso, *Gazz. Chim. Ital.*, **67**, 301 (1937).
8. N. Stojanac und V. Hahn; *Chimia*, **20**, 175 (1966).
9. H. Busse, Dissertation, Universität Hamburg, **1966**, 50.
10. H. Böhme, R. Matusch, und E. Tippmann, *Arch. Pharm.*, **309**, 761 (1976).
11. K. Friedrich und M. Zamkanei, *Tetrahedron Letters*, **1977**, 2139.
12. H. Rivier und Ch. Schneider, *Helv. Chim. Acta*, **3**, 115 (1920).
13. R. Boudet, *Bull. Soc. Chim. France*, **1951**, 377.
14. W. Walter, J. Voss, Chemistry of Thioamides in "Chemistry of Amide group", Herausgeber J. Zabicky, Wiley, London, 1970.
15. M. J. Janssen und J. Spoelstra, *Z. Chem.*, **10**, 391 (1970).
16. L. Beyer, J. Hartung und R. Widera, *Tetrahedron*, **40**, 405 (1984).
17. L. P. J. Burton und J. D. White; *Tetrahedron Letters*, **1980**, 3147.
18. W. Walter und C. R. Saha, *Phosphorus und Sulfur*, **20**, 149 (1984).
19. G. J. Martin und N. Naulet, *Tetrahedron Letters*, **1976**, 357.
20. W. Walter und C.-O. Meese; *Chem. Ber.*, **109**, 922 (1976) und dort zitierte Literatur.
21. S. Scheibye, B. S. Pedersen und S.-O. Lawesson *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **87**, 229 (1978).
22. I. D. Rae, *Aust. J. Chem.*, **32**, 567 (1979).
23. H. Fritz, P. Hwg, S.-O. Lawesson, E. Logemann, B. S. Pedersen, H. Sauter, S. Scheibye und T. Winkler, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **87**, 525 (1978).
24. H.-Oy Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1984) Kap. 3, S. 170.
25. R. Shabana, J. B. Rasmussen und S.-O. Lawesson, *Tetrahedron*, **37**, 1819 (1981).
26. W. Walter und T. Proll, *Synthesis*, **1979**, 941.
27. W. Bremser, L. Ernst, B. Franke und R. Gerhards, A. Hardt, Carbon-13 NMR spectral data. (Verl. Chemie, Weinheim, Deerfield Beach/Florida, Basel, 3. Aufl. 1981).
28. C. M. Hall, *J. Org. Chem.*, **42**, 2118 (1977).
29. siehe 24. Kap. 3, S. 220.
30. N. Naulet, M. L. Filleux, G. J. Martin und J. Pernet, *Org. Mag. Res.*, **7**, 326 (1975).
31. W. Walter, W. Ruback und C.-O. Meese, *Org. Mag. Res.*, **11**, 612 (1978).
32. L. M. Jackman und D. P. Kelly, *J. Chem. Soc. (B)*, **1970**, 102.
33. L. F. Johnson und Fw. e. Jankowski, Carbon-13 NMR Spectra. (Wiley Interscience Publishers, New York, London, Syndney, Toronto, 1972).