

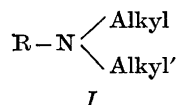
Die Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren einiger N,N -Dialkylsulfonamide — ^1H - ^{13}C -Kopp- lungskonstanten bei N,N -Dimethylsulfenamiden, -sulfonamiden und -sulfonamiden

HANS JØRGEN JAKOBSEN, ALEXANDER SENNING
und SVEND KAAE*

Chemisches Institut der Universität Aarhus, DK-8000 Århus C, Dänemark

Eine Reihe von N,N -Dialkylsulfonamiden *II* wurde im Temperaturbereich bis -80° auf das Auftreten temperaturabhängiger kernmagnetischer Nichtäquivalenz der Alkylgruppen untersucht. Solche Effekte wurden bei *II* ($R = \text{Br}, \text{Cl}, \text{CCl}_3$ und CCl_2F) gefunden. Die unter anderem als Mass für den Einfluss des Restes R auf die Positivierung und Hybridisierung des Stickstoffatoms in *I* interessanten ^1H - ^{13}C -Kopplungskonstanten der Methylgruppen einer Reihe von N,N -Dimethylsulfenamiden, -sulfonamiden und -sulfonamiden fielen in den Bereich von 134,7 bis 141,9 Hz. Die temperaturabhängige kernmagnetische Nichtäquivalenz der Alkylgruppen in *II*, die wir als behinderte Rotation um die Schwefel-Stickstoff-Bindung deuten, tritt nach unseren Erfahrungen im untersuchten Temperaturbereich dann auf, wenn die ^1H - ^{13}C -Kopplungskonstante ein Minimum überschreitet, das zwischen 138,8 und 139,6 Hz liegt und die Raumerfüllung der Gruppe R ein gewisses Mindestmass übersteigt.

Temperaturabhängige kernmagnetische Nichtäquivalenz zweier an Stickstoff gebundener Alkylgruppen lässt sich (bei geeigneten Symmetrieeigenschaften des Restes R) dann beobachten, wenn in *I* eine Rotationsbarriere für die $R-N$ -Bindung² oder eine N -Inversionsbarriere¹ von 5–25 kcal/mol vorliegt.



Die Höhe solcher Barrieren kann der Substituent R in folgender Weise beeinflussen:

* Neue Anschrift: A/S Grindstedværket, DK-8200 Århus N, Dänemark.

- 1) durch die Elektronegativität von R,
- 2) durch die Anwesenheit freier Elektronenpaare in R in unmittelbarer Nachbarschaft des Stickstoffatoms,
- 3) durch die Einbeziehung von *p*-Elektronen des Stickstoffs (im Übergangszustand der N-Inversion) in ein in R vorhandenes mesomeriefähiges π -Elektronensystem,
- 4) durch die Raumerfüllung von R.

Im allgemeinen werden sich bei einer systematischen Abwandlung von R 1) und 2) nicht unabhängig voneinander variieren lassen, so dass sich die Einflüsse dieser beiden Effekte auf die Energiebarrieren schlecht voneinander trennen lassen.

Trotz des inzwischen recht umfangreichen Versuchsmaterials zum Thema der temperaturabhängigen NMR-Spektren bereitet die strenge Beweisführung dafür, ob es sich um Rotations- oder Inversionsphänomene handelt, noch immer Schwierigkeiten.^{1,2} Die zur Zeit möglichen Interpretationen kommen noch immer nicht ohne intuitive Annahmen aus. Als solche „vernünftige“ Annahmen gelten,¹ dass

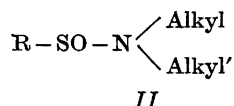
a) sperrige Gruppen R (vgl. Punkt 4)) bei *I* im Falle der N-Inversion den Grundzustand destabilisieren bzw. die N-Pyramide verflachen und damit die N-Inversionsbarriere erniedrigen,

b) sperrige Gruppen R (vgl. Punkt 4)) bei *I* im Falle der behinderten Rotation um die R–N-Bindung den Übergangszustand destabilisieren und damit die Rotationsbarriere erhöhen,

c) π -mesomeriefähige Gruppen R (vgl. Punkt 3)) bei *I* im Falle der behinderten N-Inversion den Übergangszustand stabilisieren und damit die N-Inversionsbarriere erniedrigen, und

d) π -mesomeriefähige Gruppen R (vgl. Punkt 3)) bei *I* im Falle der behinderten Rotation um die R–N-Bindung den Übergangszustand destabilisieren und damit die Rotationsbarriere erhöhen.

Zu Beginn unserer Untersuchungen lag eine Arbeit von Moriarty³ vor, nach der bei einer Reihe von *N,N*-Dialkylsulfonamiden *II* auch bei tiefen



Temperaturen keine temperaturabhängige Aufspaltung der NMR-Signale der *N*-Alkylgruppen zu beobachten ist.

Wir nahmen uns vor, den Einfluss stark elektronegativer Substituenten R auf die NMR-Parameter der Sulfonamide *II* zu untersuchen, da wir bei solchen Verbindungen eine erhöhte Rotations- bzw. Inversionsbarriere erwarteten. An *II a* (R = CCl₃, Alkyl = Alkyl' = CH₃) beobachteten wir in der Tat eine Aufspaltung der Methylsignale bei tiefer Temperatur und schrieben dies dem Vorhandensein einer Rotationsbarriere von 8,1 kcal/mol zu.⁴ Diese Interpretation fusste im wesentlichen darauf, dass nach Punkt a) und c) eine niedrige Inversionsbarriere zu erwarten war. Raban⁵ kritisierte diese Deutung und schlug vor, dass es sich bei *II a* um eine *N*-Inversionsbarriere handelt. In einer

Tabelle 1. *N,N*-Dialkylsulfonamide II.

Nr.	R	Alkyl	Alkyl'	Ausbeute, %	Kp./mmHg (Fp.)	Analyse
<i>I a</i> ⁷	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	CH ₃	—	—	—
<i>I vgl.</i> ¹²	F	CH ₃	CH ₃	26	77°/105	— <i>a</i>
<i>I c</i> ⁸	Cl	CH ₃	CH ₃	—	—	—
<i>I d</i> ⁹	Br	CH ₃	CH ₃	—	—	—
<i>I e</i> ¹⁰	CH ₃	CH ₃	CH ₃	—	—	—
<i>I f</i>	CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	68	51°/1,0	Gef. C 25,53; H 5,99; Cl 25,03 Ber. C 25,45; H 5,69; Cl 25,04
<i>I g</i>	CHCl ₂	CH ₃	CH ₃	37	74–76°/0,6	Gef. Cl 38,88 Ber. Cl 40,27
<i>I h</i>	CCl ₃	CH ₃	CH ₃	85	76–77°/0,5	Gef. Cl 50,36; N 6,91; S 14,68 Ber. Cl 50,53; N 6,66; S 15,24
<i>I i</i>	CCl ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	46	52–54° (aus Petroläther)	Gef. C 37,60; H 3,60; N 4,70 Ber. C 37,71; H 3,52; N 4,89
<i>I j</i>	CCl ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	17	73–75° (aus Petroläther)	Gef. Cl 30,10; N 3,71; S 8,64 Ber. Cl 29,33; N 3,86; S 8,84
<i>I k</i>	CCl ₂ F	CH ₃	CH ₃	37	42–44°/0,3	Gef. F 9,38 Ber. F 9,79
<i>I l</i> ¹¹	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	—	—	—

^a Da die Elementaranalyse aus technischen Gründen erst nach mehreren Tagen ausgeführt wurde, fiel der uorwert zu niedrig aus, vermutlich wegen Reaktion der Verbindung mit dem Glas der Ampulle.

späteren Arbeit ⁶ modifizierte Raban diese Auffassung wesentlich und nach dem gegenwärtigen Stand der Dinge (die noch sehr im Fluss sind) lässt man die endgültige Entscheidung zwischen S–N-Rotationshemmung und N-Inversionshemmung in Sulfinamiden offen, hält aber die erste für wahrscheinlicher.^{1,2,6} Als Asymmetriezentrum spielt das Schwefelatom der Sulfinamide II eine wichtige Rolle und in diesem Zusammenhang interessiert ebenfalls die Frage nach der S-Inversion. Wie aus unseren eigenen und anderen Arbeiten ¹ hervorgeht, ist die S-Pyramide im hier interessierenden Temperaturbereich konfigurationsstabil, so dass unsere NMR-Studien nicht durch S-Inversion kompliziert werden.

Die Konfigurationsstabilität des Schwefelatoms in II geht aus dem NMR-Spektrum (bei Zimmertemperatur, 60 MHz, TMS, Konz. 7 Gew.-% in CS₂) von II *i* (R = CCl₃, Alkyl = CH₃, Alkyl' = C₆H₅CH₂) hervor. Die Methylengruppe erscheint als AB-System ($\nu_A = 281,1$ Hz, $\nu_B = 251,1$ Hz, $J_{AB} = 14,6$ Hz) und die Methylgruppe als scharfes Singulett bei $\nu_{CH_3} = 165,0$ Hz. Beim Abkühlen der

Tabelle 2. NMR-Parameter der *N,N*-Dimethylsulfonamide *II* (Alkyl=Alkyl' = CH₃) (gemessen bei 60 MHz).

Nr.	R	Konz. (%, V/V)	$\nu_{(\text{CH}_3-\text{N})}$ (Hz, $\pm 0,1$)	$^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ (Hz, $\pm 0,1$)	$\Delta\nu_{\text{CH}_3}$ (Hz, $\pm 0,1$; bei -70°C)	T_c ($^\circ\text{C}$, ± 2)	$\Delta F T_c \neq$ (kcal/mol, $\pm 0,2$)	Andere Parameter (Hz, $\pm 0,1$)
<i>II d</i>	Br	50, CH ₂ Cl ₂	165,0	141,7	3,2 ^a	-27	13,3	—
<i>II c</i>	Cl	50, CH ₂ Cl ₂	173,9	141,4	3,6 ^a	-35	12,8	—
<i>II h</i>	CCl ₃	50, CDCl ₃	179,6	139,7	19,5 ^b	-46	11,9	—
<i>II k</i>	CCl ₂ F	100	176,4	139,6	18,8 ^c	-59	10,8	⁵ $J_{\text{CH}_3-\text{F}} = 1,3$
<i>II b</i>	F	50, CH ₂ Cl ₂	168,9	139,7	—	—	—	⁴ $J_{\text{CH}_3-\text{F}} = 5,0$
<i>II g</i>	CHCl ₂	50, CDCl ₃	173,5	138,8	—	—	—	—
<i>II f</i>	CH ₂ Cl	50, CDCl ₃	168,3	138,1	—	—	—	⁴ $J_{\text{CH}_3, \text{CH}_3} \approx 0,4$
<i>II l</i>	C ₆ H ₅	50, CDCl ₃	159,5	137,4	—	—	—	⁴ $J_{\text{CH}_3, \text{CH}_3} < 0,3$
<i>II e</i>	CH ₃	50, CDCl ₃	161,4	137,2	—	—	—	⁴ $J_{\text{CH}_3, \text{CH}_3} \approx 0,3$
<i>II a</i>	(CH ₃) ₂ N	50, CDCl ₃	155,7	136,9	—	—	—	⁴ $J_{\text{CH}_3, \text{CH}_3} \approx 0,3$

^a 17 % V/V in CH₂Cl₂.^b 11 % V/V in CS₂.^c 17 % V/V in CDBr₃.

Probe auf -65°C werden zwei Rotamere, *II i'* und *II i''*, ausgefroren und zwar im Molverhältnis 3 : 2 (*II i'*: $\nu_{\text{A}}' = 310,3$ Hz, $\nu_{\text{B}}' = 209,7$ Hz, $J_{\text{AB}}' = 15,2$ Hz, $\nu_{\text{CH}_3}' = 170,5$ Hz. *II i''*: $\nu_{\text{A}}'' = 247,7$ Hz, $\nu_{\text{B}}'' = 289,9$ Hz, $J_{\text{AB}}'' = 15,6$ Hz, $\nu_{\text{CH}_3}'' = 155,7$ Hz). Der Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen in *II i* ($\Delta\nu_{\text{AB}} = 100,6$ Hz bei 60 MHz bzw. $\Delta\delta_{\text{AB}} = 1,68$ ppm) ist bemerkenswert gross. Unseres Wissens gehört dieser Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen zu den grössten, die jemals für an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Protonen in acyclischen Verbindungen beobachtet worden sind.

Auch bei *II j* (R = CCl₃, Alkyl = Alkyl' = C₆H₅CH₂) lassen sich bei tiefen Temperaturen (bis -100°C , 100 MHz, Lösungsmittel: CS₂ + CH₃OH (1 : 1)) zwei AB-Quartette beobachten.²³

Seit dem Erscheinen unserer ersten Arbeit⁴ haben wir uns bemüht, die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren der Sulfonamide *II* in Abhängigkeit von R noch näher zu untersuchen und neigen (mit den nötigen Vorbehalten) nach wie vor dazu, die beobachteten Energiebarrieren der Sulfonamide *II* der behinderten Rotation um die N-S-Bindung zuzuschreiben.

Die spektroskopischen Daten der Tabelle 2 zeigen, dass das Auftreten kernmagnetischer Nichtäquivalenz der *N*-Methylgruppen im untersuchten Temperaturbereich daran gebunden ist, dass R stark elektronegativer ist und gleichzeitig ein gewisses Mindestvolumen besitzt. So lassen sich z.B. bei *II d* und *II c* temperaturabhängige Spektren beobachten, nicht aber bei *II b*.

Die Zahlen der Tabelle 2 zeigen ebenfalls, dass der Rest R die ^1H - ^{13}C -Kopplungskonstanten der *N*-Methylgruppen und die freie Aktivierungsenergie des temperaturabhängigen Prozesses im gleichen Sinne beeinflusst.

Tabelle 3. NMR-Parameter der *N,N*-Dimethylsulfenamide III (gemessen bei 60 MHz).

Nr.	R	Konz. (% _{v/v})	$\nu_{(\text{CH}_3-\text{N})}$ (Hz, $\pm 0,1$)	$^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ (Hz, $\pm 0,1$)	Andere Parameter (Hz, $\pm 0,1$)
III a ¹³	Cl	50, CDCl_3	186,9	138,7	—
III b ¹⁴	CH_3	100	161,3	134,7	$\nu_{(\text{CH}_3-\text{S})} = 132,3$ $^4J_{\text{CH}_3\text{NCH}_3} = 0,4 - 0,5$
III c ¹⁵	CCl_3	100	194,0	137,2	$^4J_{\text{CH}_3\text{CH}_3} = 0,4 - 0,6$
III d ¹⁶	C_6H_5	50, CDCl_3	161,6	135,5	$^4J_{\text{CH}_3\text{CH}_3} = 0,4$

Tabelle 4. NMR-Parameter der *N,N*-Dimethylsulfonamide IV (gemessen bei 60 MHz).

Nr.	R	Konz. (% _{v/v})	$\nu_{(\text{CH}_3-\text{N})}$ (Hz, $\pm 0,1$)	$^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ (Hz, $\pm 0,1$)	Andere Parameter (Hz, $\pm 0,1$)
IV a ¹⁷	Cl	50, CH_2Cl_2	176,8	141,9	—
IV b ¹⁸	CH_3	50, CDCl_3	168,4	139,0	$\nu_{(\text{CH}_3-\text{SO}_2)} = 165,5$ $^4J_{\text{CH}_3\text{NCH}_3} = 0,4$ $^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}(\text{CH}_3-\text{SO}_2)} = 137,4$
IV c ^a	CH_2Cl	50, CH_2Cl_2	140,0	—	—
IV d ¹⁹	C_6H_5	50, CDCl_3	159,9	139,1	$^4J_{\text{CH}_3\text{CH}_3} = 0,4$

^a Dargestellt aus $\text{CH}_2\text{ClSO}_2\text{Cl}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ in Äther; Ausbeute 41 %; F: 45–46,5°C (aus Äther); gef. C 23,10; H 5,12. Ber. für $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClNO}_2\text{S}$: C 22,86; H 5,12.

Bei einem Vergleich der Tabellen, 2, 3 und 4 stellt man fest, dass die ^1H - ^{13}C -Kopplungskonstanten z.B. von III d (135,5 Hz) über II l (137,4 Hz) zu IV d (139,1 Hz) erwartungsgemäss steigen. Bei den extrem elektronegativ substituierten Verbindungen III a (138,7 Hz), II c (141,4 Hz) und IV a (141,9 Hz) ist vom Sulfinamid ab offenbar schon eine gewisse Sättigung eingetreten, so dass hier bereits der Grenzwert für derartige Kopplungskonstanten erreicht ist.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die neuen Verbindungen II f, II g, II h, II i, II j, II k und IV c wurden durch Umsetzung der entsprechenden Säurechloride mit 2 Mol des entsprechenden Amins in Äther (bei Zimmertemperatur) dargestellt. Die festen Verbindungen II i, II j und IV c wurden vor der Umkristallisation zur Entfernung anhaftender Salze mit Wasser digeriert.

II b wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Goehring und Voigt¹² bei -70°C aus Thionylfluorid und Dimethylamin erhalten.

Chlormethansulfinylchlorid wurde auf folgende Weise erhalten: Chlormethansulfonylchlorid, 28,8 g (0,20 Mol) wurden bei 40°C unter Rühren zu einer Lösung von 25,2 g (0,20 Mol) Natriumsulfit in 100 ml Wasser getropft, wobei durch Zusatz von 2 N NaOH ein pH von 7,5 bis 8,0 eingehalten wurde.²⁰ Nachdem alles Sulfonylchlorid verbraucht war, wurde das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht (man erhält so ein Gemisch von Natriumchlormethansulfinat und Natriumchlorid) und mit 50 ml Thionylchlorid und 100 ml Äther 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Abfiltrieren der Salze lieferte die Vakuumdestillation 10,4 g (39 %) rohes Chlormethansulfinylchlorid, Kp. $52-54^{\circ}/10$ mm. Wegen seiner Unbeständigkeit wurde das rohe Sulfinylchlorid sofort weiter zu *II f* umgesetzt.

Dichlormethansulfinylchlorid wurde analog der obigen Vorschrift aus Dichlormethansulfonylchlorid²¹ erhalten. Kp. $48-49^{\circ}/5,0$ mm, Ausbeute 22 %. Das rohe Sulfinylchlorid wurde wegen seiner Unbeständigkeit sofort weiter zu *II g* umgesetzt.

Dichlorfluormethansulfinylchlorid wurde analog der Vorschrift für Trichlormethansulfinylchlorid²² aus Dichlorfluormethansulfonylchlorid erhalten. Kp. $43^{\circ}/40$ mm, Ausbeute 17 %. Auch hier wurde das rohe Sulfinylchlorid sofort zu *II k* verarbeitet.

Der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Deutschland) sind wir für grosszügige Chemikalienspenden zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

1. Rauk, A., Allen, L. C. und Mislow, K. *Angew. Chem.* **82** (1970) 453.
2. Kessler, H. *Angew. Chem.* **82** (1970) 237.
3. Moriarty, R. M. *J. Org. Chem.* **30** (1965) 600.
4. Jakobsen, H. J. und Senning, A. *Chem. Commun.* **1967** 617.
5. Raban, M. *Chem. Commun.* **1967** 1017.
6. Raban, M., Kenney, Jr., G. W. J. und Freeman, Jr., B. J. *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 6677.
7. Dorlars, A. *Houben-Weyl* **11/2** (1958) 737.
8. Dorlars, A. *Houben-Weyl* **11/2** (1958) 734.
9. Senning, A., Kaae, S., Jacobsen, C. und Kelly, P. *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 3256.
10. Moriarty, R. M. *Tetrahedron Letters* **1964** 509.
11. von Braun, J. und Kaiser, W. *Ber.* **56** (1923) 549.
12. Goehring, M. und Voigt, G. *Chem. Ber.* **89** (1956) 1050.
13. Farbenfabriken Bayer AG (Lorenz, W. und Schrader, G.), Deutsches Pat. 820001 (1951); *Chem. Abstr.* **47** (1953) 3332.
14. Nöth, H. und Mikulaschek, G. *Chem. Ber.* **94** (1961) 634.
15. Argyle, C. S. und Dyson, G. M. *J. Chem. Soc.* **1937** 1629.
16. Lecher, H., Holschneider, F., Köberle, K., Speer, W. und Stöcklin, P. *Ber.* **58** (1925) 409.
17. Heap, R. und Saunders, B. C. *J. Chem. Soc.* **1948** 1313.
18. Eisleb, O. (I. G. Farbenindustrie AG), Deutsches Pat. 735866 (1943); *Chem. Abstr.* **38** (1944) 4101.
19. Jones, L. W. und Whalen, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **47** (1925) 1343.
20. Pütter, R. *Privatmitteilung*.
21. Goldwhite, H., Gibson, M. S. und Harris, C. *Tetrahedron* **20** (1964) 1613.
22. Schöllkopf, U. und Hilbert, P. *Angew. Chem.* **74** (1962) 431.
23. Naegle, W., Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen. *Privatmitteilung*.

Eingegangen am 28. Januar 1971.