

WALTER OTTING und FRANZ ALFRED NEUGEBAUER

Infrarotspektren von *S*-Oxyden und *S*-Dioxyden cyclischer Mercaptole

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie

(Eingegangen am 31. Juli 1961)

Bei den *S*-Oxyden und *S*-Dioxyden von 2.2-disubstituierten 1.3-Dithiolanen und 1.3-Dithianen wurden für die SO-Banden folgende Frequenzbereiche [cm⁻¹] gefunden:

	Festschubstanz	Lösung in Chloroform
$\nu(\text{SO})$	1037–1085	1026–1082
$\nu_s(\text{SO}_2)$	1129–1149	1133–1156
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	1285–1339	1316–1353
$\delta(\text{SO}_2)$	523–583	527–579 (je 2 Banden)

Auf Grund spektroskopischer Regelmäßigkeiten ist von den 2.2-Diphenyl-1.3-dithiolan-1.3-dioxyden das Isomere mit dem höheren Schmelzpunkt die *trans*-Form, dasjenige mit dem tieferen die *cis*-Form. Bei den Isomeren des 2.2-Diphenyl-1.3-dithian-1.3-dioxyds ist es umgekehrt.

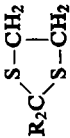
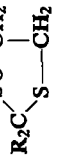
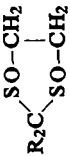
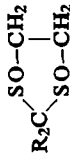
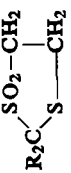
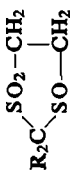
Die IR-Spektren von 2.2-Diphenyl-1.3-dithiolan (I) und 2.2-Diphenyl-1.3-dithian (VIII) sowie aller 12 theoretisch möglichen *S*-Oxyde dieser Verbindungen¹⁾ wurden mit dem Doppelstrahlgerät Perkin-Elmer, Modell 21, als KBr-Preßlinge und in 0.07 molarer Chloroformlösung im Bereich von 2–25 μ untersucht. Zum Vergleich wurden die Spektren von 2.2-Diphenyl-1.3-dithiolan, 2.2-Diphenyl-1.3-dithian, 2.2-Di-[*p*-tolyl]-1.3-dithiolan, 2.2-Di-[*p*-tolyl]-1.3-dithian, 2.2-Dibenzyl-1.3-dithiolan, 2.2-Dibenzyl-1.3-dithian, 2.2-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-1.3-dithiolan und 2.2-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-1.3-dithian sowie die Monosulfoxyde dieser Verbindungen herangezogen.

Da die SO- und SO₂-Schwingungen wegen der großen Masse von S und der im Vergleich zu Einfachbindungen erhöhten Kraftkonstanten als charakteristische Schwingungen von dem übrigen Teil der Moleküle relativ wenig beeinflusst werden, treten in allen untersuchten Spektren die zugehörigen SO- bzw. SO₂-Banden relativ lagekonstant auf. BELLAMY²⁾ gibt für diese Banden die Bereiche $\nu \text{S}=\text{O}$ 1040–1060/cm (bei Festschubstanz 10–20/cm niedriger) und νSO_2 1140–1160 und 1300–1350/cm an. In unseren Spektren werden starke Absorptionen in diesen Bereichen beobachtet, deren Wellenzahlen in der Tabelle angegeben sind. Es sind nur die Banden aufgeführt, die bei den Mercaptolen nicht mit vergleichbarer Intensität auftreten. Die jeweils stärkste Bande ist kursiv gesetzt. In manchen Fällen treten die sonst schwachen Banden der Grundkörper mit erhöhter Intensität auf und könnten ohne den Vergleich mit den O-freien Substanzen als SO-Schwingungen gedeutet werden. Solche Absorptionen

¹⁾ R. KUHN und F. A. NEUGEBAUER, Chem. Ber. **94**, 2629 [1961].

²⁾ L. J. BELLAMY, „The Infra-red-Spectra of Complex Molecules“, S. 350 ff. London: Methuen & Co LTD; New York: John Wiley & Sons Inc. 1958.

Absorptionen im Bereich der SO- und SO₂-Banden in cm⁻¹

Substanz	R = Phenyl	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$ Preß- ling	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$ Lösung	$\nu_s(\text{SO}_2)$ Preß- ling	$\nu_s(\text{SO}_2)$ Lösung	$\nu(\text{SO})$ Preß- ling	$\nu(\text{SO})$ Lösung	$\delta(\text{SO}_2)$ Preß- ling	$\delta(\text{SO}_2)$ Lösung					
I	2,2-Diphenyl- 1,3-dithiolan													
II	2,2-Diphenyl- 1,3-dithiolan- 1-oxyd													
III	2,2-Diphenyl- 1,3-dithiolan- 1,3-dioxyd (<i>trans</i>) (Schmp. 205–206°)													
IV	2,2-Diphenyl- 1,3-dithiolan- 1,3-dioxyd (<i>cis</i>) (Schmp. 190–191°)													
V	2,2-Diphenyl- 1,3-dithiolan- 1,1-dioxyd													
VI	2,2-Diphenyl- 1,3-dithiolan- 1,1,3-trioxyd													

Fortsetzung der Tabelle

Substanz	R = Phenyl	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$ Preß- ling Lösung	$\nu_s(\text{SO}_2)$ Preß- ling Lösung	$\nu(\text{SO})$ Preß- ling Lösung	$\delta(\text{SO}_2)$ Preß- ling Lösung
VII	2,2-Diphenyl- 1,3-dithiolan- 1,1,3,3-tetroxyd	1319 /339 mit langweiliger Verbreiterung	1353 1129	1133	556 568
VIII	2,2-Diphenyl- 1,3-dithian				
IX	2,2-Diphenyl- 1,3-dithian-1-oxyd			1042 1059	1042 1055
X	2,2-Diphenyl- 1,3-dithian			1058 1085	(1036) 1055 1082
XI	2,2-Diphenyl- 1,3-dithian- 1,3-dioxyd (<i>trans</i>) (Schmp. 177°)			(1036) 1052	(1036) 1058
XII	2,2-Diphenyl- 1,3-dithian- 1,1-dioxyd	1285 1309	(1290) 1316	1130	1134
XIII	2,2-Diphenyl- 1,3-dithian- 1,1,3-trioxyd	(1300) 1314	1318	1136	1138
XIV	2,2-Diphenyl- 1,3-dithian- 1,1,3,3-tetroxyd	(1316) 1337 1351 Schulter	(1319) 1342 1351	1130 1149	1135 1156

Fortsetzung der Tabelle

Substanz	R = Phenyl	Preß- ling	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$ Chloroform- Lösung	$\nu_g(\text{SO}_2)$ Chloroform- Lösung	Preß- ling	$\nu(\text{SO})$ Chloroform- Lösung	$\delta(\text{SO}_2)$ Preß- ling	Chloroform- Lösung
XV 2,2-Diphenylen- 1,3-dithiolan-1-oxyd						1057 (1095)	1060 (1098)	
XVI 2,2-Diphenylen- 1,3-dithian- 1-oxyd						1042 1054	1042 1058	
XVII 2,2-Di-[p-tolyl]- 1,3-dithiolan-1-oxyd						1059	1057	
XVIII 2,2-Di-[p-tolyl]- 1,3-dithian-1-oxyd						(1026) 1037 1049	(1025) 1042 1057	
XIX 2,2-Dibenzyl- 1,3-dithiolan- 1-oxyd						1053 lang- wellige Schulter	1044 lang- wellige Schulter	
XX 2,2-Dibenzyl- 1,3-dithian-1-oxyd						1042 1053	1026 1047	
XXI 2,2-Bis-[p-methoxy- phenyl]- 1,3-dithiolan-1-oxyd						1059	(1034) 1055	
XXII 2,2-Bis-[p-methoxy- phenyl]- 1,3-dithian- 1-oxyd						(1030ν(CO)) 1034 1044 1052 1060	(von ν(CO) überlagert) 1055	

sind mit aufgeführt, aber in Klammern gesetzt. Die Spektren dieser Substanzen werden in der DMS-Kartei *) veröffentlicht.

Die von BELLAMY angegebenen Erwartungsbereiche für die Valenzschwingungen der S=O- und SO₂-Gruppen müssen hiernach erweitert werden. Bei den hier untersuchten Substanzen liegen die Banden in folgenden Bereichen:

	Festschubstanz	Lösung in Chloroform
$\nu(\text{SO})$	1037—1085	1026—1082
$\nu_{\text{S}}(\text{SO}_2)$	1129—1149	1133—1156
$\nu_{\text{AS}}(\text{SO}_2)$	1285—1339	1316—1353

Die $\nu(\text{SO})$ liegt bei Festschubstanzun durchaus nicht immer tiefer als bei den Lösungen, ebensooft wird die Bande in den Preßlingspektren bei höherer Frequenz beobachtet. Die $\nu(\text{SO}_2)$ -Banden werden dagegen bei allen untersuchten Proben in Lösung bei etwas höherer Frequenz gefunden als bei den Festschubstanzun. Der Unterschied ist jedoch meist kleiner als 10/cm. Lediglich die antisymmetrische SO₂-Valenzschwingung der Dithiolane liegt in Lösung 14/cm höher als beim Preßling.

MONOSULFOXYDE

Bei den Monosulfoxyden ist die $\nu(\text{SO})$ -Bande in allen Dithianspektren in mindestens 2 Banden aufgespalten, deren Abstand voneinander bei den Festschubstanzun 10—16/cm, bei den Lösungsspektren 13—21/cm beträgt. Während bei den Preßlingspektren die beiden Banden von vergleichbarer Intensität sind, ist das bei den Lösungsspektren mit der stärksten Aufspaltung (XX und XXII) nicht der Fall. Hier ist die Bande mit der niedrigeren Frequenz wesentlich intensiver. Nur bei XVI ist in Lösung die höherfrequente Bande die stärkere. Bei dieser Substanz sind die Liganden an C-2 als Diphenylen starr miteinander verbunden.

Im Gegensatz dazu ist bei den Monooxyden aller untersuchten Dithiolane die $\nu(\text{SO})$ -Bande sowohl in der Festschubstanz als auch in Chloroformlösung einfach. Lediglich beim Dibenzylderivat, bei dem die Substituenten an C-2 nicht aromatisch, sondern aliphatisch sind, ist die $\nu(\text{SO})$ -Bande langwellig verbreitert. Die Schultern an der $\nu(\text{SO})$ -Bande, die bei anderen Substanzen dieser Gruppe gefunden werden, lassen sich zwanglos als Banden der Grundgerüste erklären.

RINGSTRUKTUR

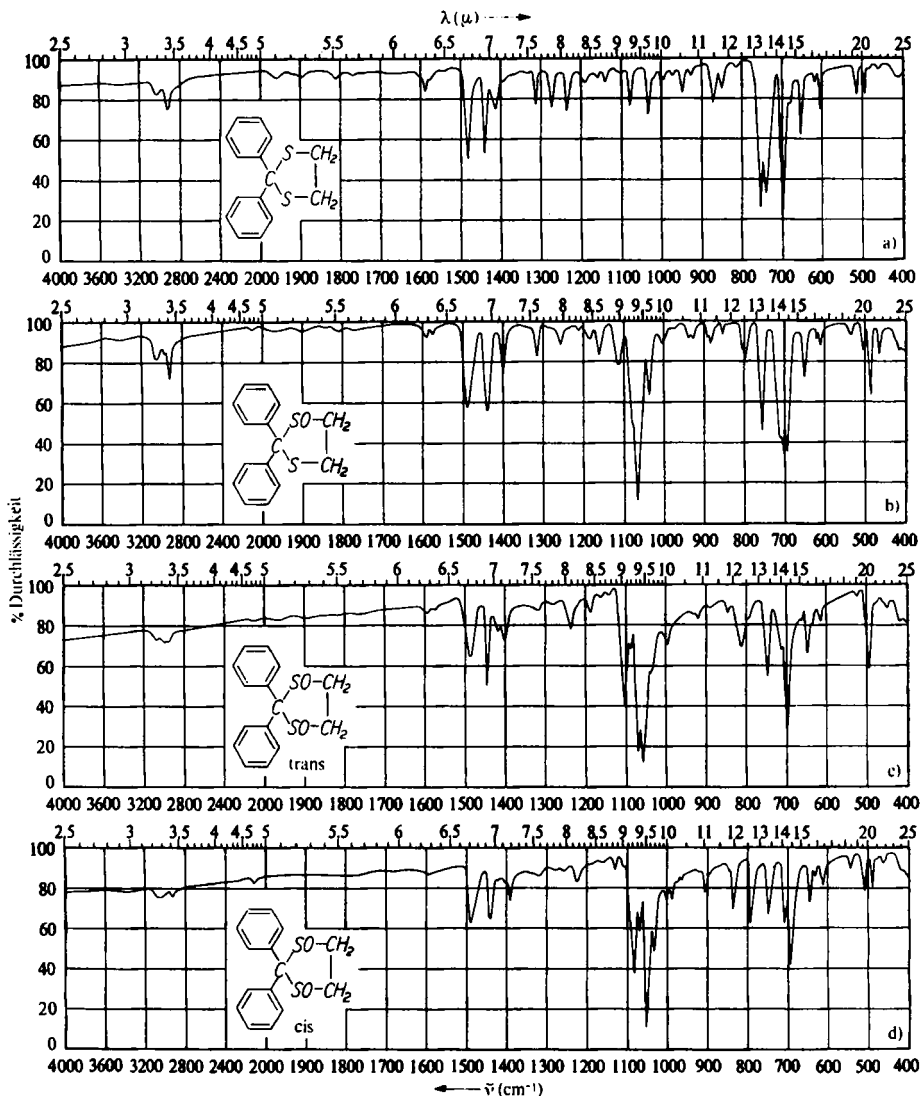
Der Sechsring der Dithiane liegt sehr wahrscheinlich in der Sesselform vor. Hier nehmen die Liganden entweder eine äquatoriale oder axiale Lage ein. Während die Substituenten an den C-Atomen paarweise gleich sind, also in beiden Lagen auftreten müssen, ist das bei den S=O-Gruppen nicht der Fall. Diese stehen entweder in axialer oder in äquatorialer Richtung. Man kann erwarten, daß die $\nu(\text{SO})$ -Frequenz für diese beiden Lagen verschieden ist, womit die Aufspaltung der Bande erklärt werden könnte.

Der Fünfring des Dithiolans ist wahrscheinlich nicht streng eben, denn auch für andere Fünfringe wurde nicht ebene Struktur nachgewiesen: Cyclopentan besitzt wahrscheinlich die C₂-Symmetrie³⁾, für Dioxolan und die Diäthylenglykolester der

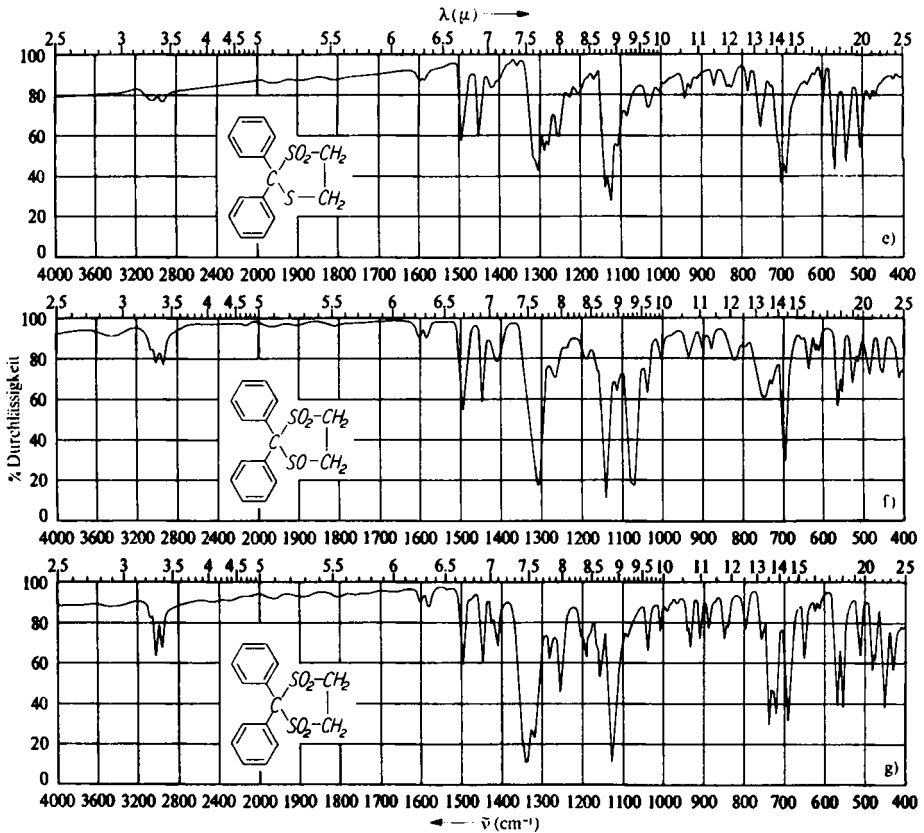
*) Dokumentation der Molekülspektroskopie, Randlochkartei, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

³⁾ C. G. LE FÈVRE und R. J. W. LE FÈVRE, J. chem. Soc. [London] 1956, 3549.

Tetrathioorthokieselsäure und Tetrathioorthozinnsäure wurden gebrochene Ringstrukturen bewiesen⁴⁾. Auf Grund von Modellbetrachtungen kann man annehmen, daß der Dithiolanring eine C_2 - oder C_s -Symmetrie annehmen wird. Bei ersterer bilden die Atome 1–3 eine Ebene, während C-4 und C-5 oberhalb bzw. unterhalb dieser Ebene liegen. Bei der C_s -Symmetrie liegt C-2 oberhalb oder unterhalb der Ebene der vier restlichen Ringatome. In beiden Modellen kann die S=O-Gruppe nur bei erheblicher Ringverbiegung eine äquatoriale Lage einnehmen. Allein auf Grund der IR-Spektren läßt sich für die Monosulfoxyde keine eindeutige Zuordnung treffen.



4) B. A. ARBOUSOW, Bull. Soc. chim. France 1960, 1311.



Abbild. 1. IR-Spektren des 2,2-Diphenyl-1,3-dithiolans (I) und seiner S-Oxyde (KBr-Preßlinge)

1,3-DIOXYDE DES 2,2-DIPHENYL-1,3-DITHIOLANS

Die *cis-trans*-isomeren 2,2-Diphenyl-1,3-dithiolan-1,3-dioxyde¹⁾ haben die Schmelzpunkte $A = 190-191^\circ$, $B = 205-206^\circ$. Geht man davon aus, daß die beiden S=O -Gruppen eine äquatoriale Lage einzunehmen suchen, dann wird dies für beide S=O -Gruppen beim *cis*-Isomeren in der C_s -Symmetrie des Ringes, beim *trans*-Isomeren dagegen in der C_2 -Ringstruktur am leichtesten möglich sein. Eine C_2 -Symmetrie des ganzen Moleküls ist für die *cis*-Form nicht möglich, das *trans*-Isomere dagegen kann die C_s -Symmetrie nicht einnehmen.

Wie zu erwarten, zeigen die IR-Spektren (Abbild. 1c und 1d) dieser beiden Substanzen deutliche Unterschiede. Das Spektrum von IV ist in vielen Bereichen bandenreicher als dasjenige von III. Es hat den Anschein, als wären einige Banden von III im Spektrum von IV in 2 Banden aufgespalten, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

III	IV	Mittelwert
998	988 und 1001	995
815	794 und 837	815
495	488 und 509	498

Auch die $\nu(\text{SO})$ ist bei III in 2 Banden aufgespalten, bei IV dagegen eine scharfe Bande, die bei etwa 10/cm niedrigerer Frequenz liegt.

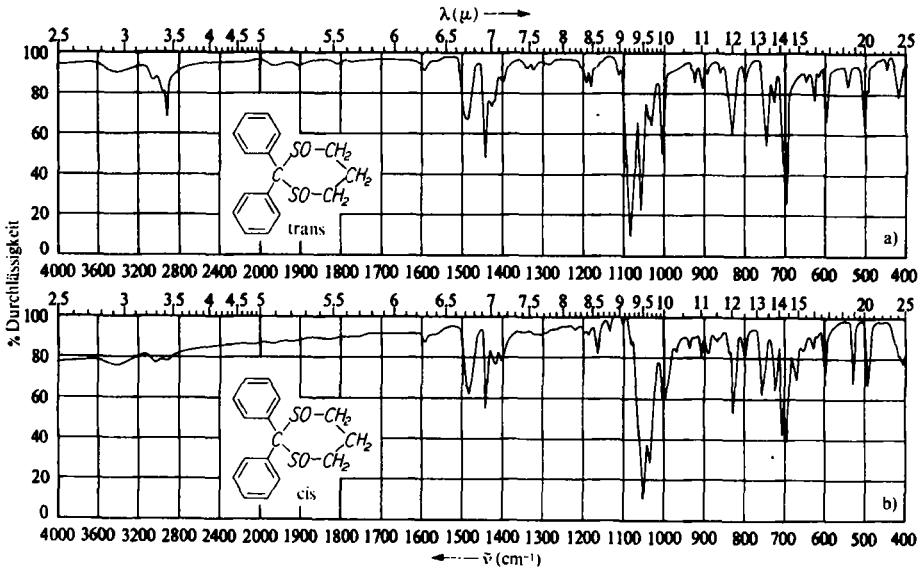
Ein Vergleich mit den Spektren der übrigen 2.2-Diphenyl-1.3-dithiolan-Derivate zeigt folgende Analogien: Die $\nu(\text{SO})$ -Frequenz ist bei den unsymmetrisch substituierten Derivaten II und VI höher als bei IV und eher mit derjenigen von III vergleichbar. Andererseits zeigt IV in den Gebieten, in denen es sich von III unterscheidet, mehr Ähnlichkeit mit den Spektren der symmetrisch substituierten Derivate I und VII als mit III. Dies gilt sowohl für die Zahl und Lage der Banden um 500 und 1000/cm, als auch für die relativen Intensitäten der beiden Banden in den Bereichen 1080 bis 1110 und 1450–1490/cm.

Aus diesen Analogien kann man schließen, daß die Verbindungen I, IV und VII ähnlich gebaut sind und III von dieser Struktur abweicht. Wir folgern daraus, daß IV die *cis*-Form von 2.2-Diphenyl-1.3-dithiolan-1.3-dioxyd ist, III dagegen die *trans*-Form. Diese Zuordnung stimmt mit der aus Dipolmessungen¹⁾ getroffenen überein: Für IV wurden 5.85 D gemessen, für III 1.84 D.

1.3-DIOXYDE DES 2.2-DIPHENYL-1.3-DITHIANS

Die *cis*- und die *trans*-Form¹⁾ unterscheiden sich deutlich durch ihre Schmelzpunkte ($A = 189.5^\circ$, $B = 177.5^\circ$), jedoch nur wenig durch ihre Dipolmomente ($A = 4.65$ D, $B = 4.44$ D). Deshalb ließ sich eine Zuordnung auf Grund der Dipolmomente nicht treffen. Modellbetrachtungen lassen erkennen, daß bei der anzunehmenden Sesselform des Sechsrings und äquatorialen Lage der beiden S=O-Gruppen des *cis*-Isomeren durch Vektoraddition der Dipolmomente der beiden S=O-Gruppen für die *cis*- und *trans*-Form dasselbe Moment resultiert, wenn für alle Valenzrichtungen Tetraederwinkel angenommen werden. Lediglich die Richtung des resultierenden Momentes zum restlichen Molekül ist für beide Formen unterschiedlich, so daß es leicht verständlich ist, daß die nach außen hin wirkenden Gesamtmomente beider Formen sich nicht wesentlich unterscheiden. Andererseits läßt sich aber aus diesen Messungen schließen, daß die beiden S=O-Gruppen des *cis*-Isomeren äquatoriale Lagen einnehmen, denn bei axialer Stellung würde ein wesentlich größeres Dipolmoment zu erwarten sein. Beim *trans*-Isomeren hingegen wird bei einer Sesselform des Ringes in jedem Fall eine S=O-Gruppe äquatorial, die andere axial stehen. Die S=O-Frequenzen sollten für beide Stellungen etwas unterschiedlich sein.

Vergleicht man unter diesem Gesichtspunkt die Spektren miteinander (Abbild. 2a und 2b), so fällt auf, daß das 1.3-Dioxyd mit dem Schmp. 177° eine starke S=O-Bande bei 1085/cm aufweist, eine zweite bei 1058/cm, während bei den anderen Sulfoxyden dieser Reihe in den Festsubstanzen keine S=O-Bande mit einer höheren Frequenz als 1063/cm beobachtet wird. Bei den anderen Sulfoxyden IX und XIII kann die S=O-Gruppe in jedem Fall eine äquatoriale Stellung einnehmen. Während bei der Substanz mit dem Schmp. 177° zwei S=O-Banden beobachtet werden, tritt bei dem 1.3-Dioxyd mit dem Schmp. 189° nur eine S=O-Bande auf. Es ist deshalb naheliegend, daß die Substanz X mit dem Schmp. von 177° und Dipolmoment von 4.44 D die *trans*-Form ist, die Substanz XI mit dem Schmp. von 189° und Dipolmoment von 4.65 D die *cis*-Form.



Abbild. 2. IR-Spektren der 2,2-Diphenyl-1,3-dithian-1,3-dioxyde (KBr-Preßlinge)

DEFORMATIONSSCHWINGUNGEN

Außer der charakteristischen S=O-Valenzschwingungsbande um 1050/cm sollten die Sulfoxyde noch Anlaß zu zwei neuen Banden geben, die durch die beiden Deformationsschwingungen der R_2SO -Gruppe verursacht werden. In der Tabelle von N. B. COLTHUP⁵⁾ sind keine charakteristischen Bandenlagen hierfür angegeben. A. SIMON⁶⁾ findet in Raman-Spektren von Dialkylsulfiten um 300 und 445/cm Linien, die er den $\delta[SO(O-)]_2$ -Schwingungen zuordnet. Der von uns bearbeitete Spektralbereich reicht wie der von COLTHUP⁵⁾ untersuchte nur bis 400/cm. In diesem Bereich würde die eine Deformationsschwingung der von SIMON⁶⁾ untersuchten Dialkylsulfiten zu beobachten sein.

Ein spektroskopischer Vergleich der Sulfoxyd- mit den entsprechenden Sulfid-Spektren führt zu dem Ergebnis, daß möglicherweise beide Deformationsschwingungen der von uns untersuchten Sulfoxyde unterhalb von 400/cm absorbieren. Gewisse Regelmäßigkeiten bei den Sulfoxyden des 2,2-Diphenyl-1,3-dithiolans scheinen zwar eine Zuordnung der $\delta(SO)$ -Bande zu einer Absorption um 488/cm zu gestatten, doch läßt sich diese Bande auch zwanglos als in den Sulfoxyden auffallend starke Gerüstschwingung deuten, die beim Disulfid I bei 497/cm beobachtet wird.

Sulfone geben Anlaß zu 6 Eigenschwingungen, der symmetrischen und antisymmetrischen SO_2 -Valenzschwingung, die als analytische Nachweisbanden sehr gut geeignet sind und oben besprochen wurden, sowie 4 Deformationsschwingungen: $\delta_s(SO_2)$, $\rho(SO_2)$, $\gamma(SO_2)$ und $\tau(SO_2)$. Hiervon sollte die erste genau wie die Valenz-

⁵⁾ J. opt. Soc. America **40**, 397 [1950].

⁶⁾ A. SIMON, H. KRIEGSMANN und H. DUTZ, Chem. Ber. **89**, 2390 [1956].

schwingungen von dem übrigen Teil des Moleküls relativ unabhängig sein und somit Anlaß zu einer charakteristischen Absorption geben. An den 3 anderen Deformationsschwingungen ist auch der übrige Teil des Moleküls stärker beteiligt, so daß weniger lagekonstante Banden zu erwarten sind.

Der Frequenzbereich, in dem charakteristische SO_2 -Deformationsbanden auftreten, wird von COLTHUP⁵⁾ mit 525–600/cm angegeben, ohne daß gesagt wird, um welche der Deformationsschwingungen es sich dabei handelt. G. GEISELER⁷⁾ untersucht die homologen *n*-Alkansulfochloride und diskutiert Frequenzen um 300, 520, 540 und 590/cm, die den verschiedenen SO_2 -Deformationsschwingungen zugeordnet werden. In unseren Spektren beobachtet man bei allen Sulfonen in dem von COLTHUP angegebenen Bereich von 525–600/cm mindestens zwei starke Banden, die bei den entsprechenden Substanzen ohne SO_2 -Gruppe nicht beobachtet werden. Sie sind in der Tabelle aufgeführt und gehören sicher zu Deformationsschwingungen der SO_2 -Gruppe.

⁷⁾ G. GEISELER und K. O. BINDERNAGEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 1140 [1959].