

Fritz Knoll, Joachim Gronebaum und Rolf Appel

Wasserstoff-Deuterium-Austausch am Dimethylsulfimin, Dimethylsulfodiimin und Dimethylsulfoximin¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 20. August 1968)

Dimethylsulfimin, $(\text{CH}_3)_2\text{SNH}$, Dimethylsulfodiimin, $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{NH})_2$, und Dimethylsulfoximin, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}(\text{NH})$, tauschen in D_2O alle Protonen gegen Deuterium aus. Die mit Hilfe der Protonenresonanz ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien werden mitgeteilt. Für das Dimethylsulfimin konnte in Benzol ein Protonenrotationsaustausch nachgewiesen werden. Es wird versucht, die Ergebnisse zu deuten.

Bekanntlich kann die Aktivierung eines zu einem induktiven oder elektromeren Zentrum α -ständigen Wasserstoffatoms durch Austausch des Protons gegen Deuterium quantitativ bestimmt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien einiger solcher hydroxylionenkatalysierter Reaktionen in D_2O , die in der Regel nach einem $\text{S}_\text{N}2$ -Mechanismus ablaufen, sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten (k) und Aktivierungsenergien (E_a) einiger H/D-Austauschreaktionen in D_2O

Verbindung	k (1/min)	t ($^\circ\text{C}$)	E_a (kcal/Mol)	Lit.
CH_3CN	$3.00 \cdot 10^{-3}$	25		2)
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$1.45 \cdot 10^{+1}$	25		2)
CH_3NO_2	$2.00 \cdot 10^{+3}$	25		2)
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^\oplus$	$6.94 \cdot 10^{-9}$	100	32.2	3)
$(\text{CH}_3)_4\text{P}^\oplus$	$2.56 \cdot 10^{-6}$	26.8	25.6	3)
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	$1.38 \cdot 10^{-2}$	28		4)
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$	$5.94 \cdot 10^{-1}$	25	18.5	2)
$(\text{CH}_3)_3\text{S}^\oplus$	$3.00 \cdot 10^{-5}$	26.8	22.4	3)

Bei den zum Dimethylsulfoxid und Dimethylsulfon isoelektronischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen Dimethylsulfimin (**1**), Dimethylsulfoximin (**3**) und Dimethylsulfodiimin (**2**) wurde ein Protonenaustausch in der Methylgruppe bisher nicht nachgewiesen. Nachdem diese Verbindungen in den letzten Jahren durch Aminierung der

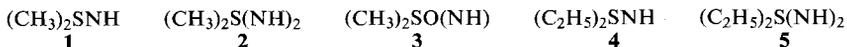
¹⁾ XXIX. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen. — XXVIII. Mitteil.: R. Appel und B. Ross, Angew. Chem. **80**, 561 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 546 (1968).

²⁾ J. Hochberg und K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. **1939**, 184 A.

³⁾ W. E. Doering und A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **77**, 521 (1955).

⁴⁾ E. Buncl, E. A. Symons und A. W. Zabel, Chem. Commun. **1965**, 173.

Thioäther bequem zugänglich geworden sind⁵⁻⁷⁾, haben wir die Aktivierung der α -Protonen in den Verbindungen 1–5 untersucht.



Im Unterschied zu den in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen erfolgt der Protonenaustausch bei 1, 2 und 3 in D_2O auch ohne Zusatz von Hydroxyl-Ionen. Die Rolle der Fremdbase dürfte hierbei von der basischen NH-Gruppe der Iminverbindungen übernommen werden. Wegen des vermuteten Zusammenhangs zwischen der Basizität der Imine und deren H/D-Austauschrate wurden neben den Methyl- auch die Äthylverbindungen 4 und 5 in die Untersuchungen einbezogen.

Die Untersuchung wurde mit Hilfe der Protonenresonanz durchgeführt. Dazu wurden die bei Abwesenheit von Alkalilauge gegen Hydrolyse beständigen Imine in D_2O gelöst und die Flächenintegrale der CH_3 - und H_2O -Protonen bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Im Falle eines H/D-Austausches nimmt die Signalfäche der Methylprotonen in dem Maße ab, in dem die Fläche des H_2O -Signals im Spektrum zunimmt. Die quantitative Auswertung der Flächenintegrale gestattet bei pseudo-monomolekularer Reaktionsführung (großer D_2O -Überschuß) die Geschwindigkeitskonstanten k_T und aus deren Temperaturabhängigkeiten die Aktivierungsenergien E_a nach folgenden Gleichungen zu bestimmen:

$$k_T = \frac{\ln c}{t} + A \quad E_a = RT \ln k_T + B$$

Die Daten können dann in bekannter Weise ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in den Abbild. 1 a–d und Tab. 2 zusammengefaßt.

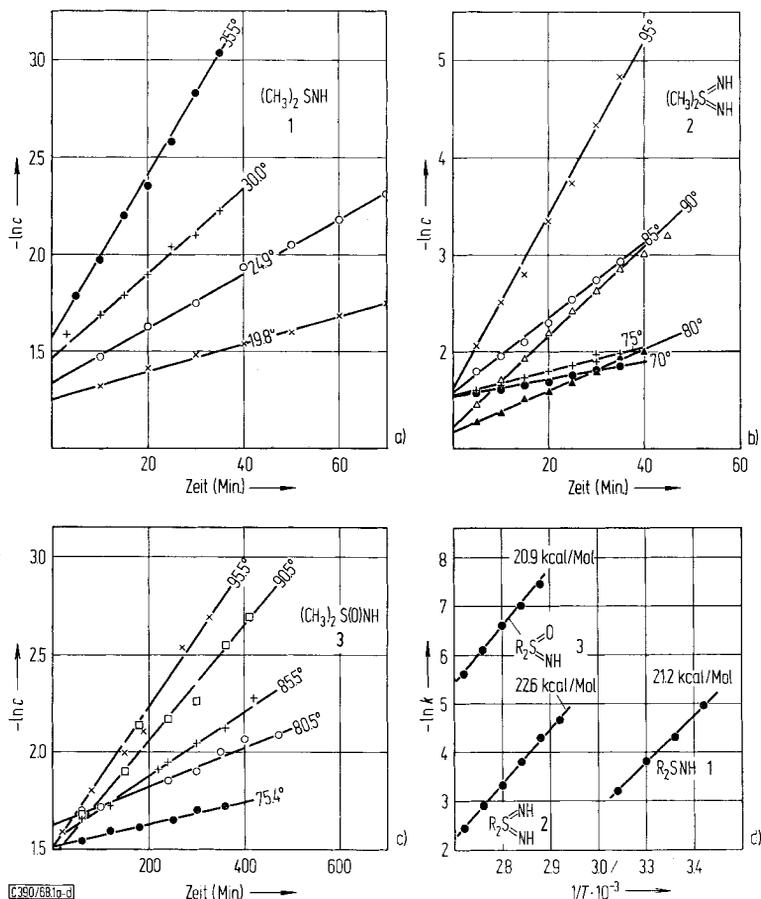
Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten k (1/min) und Aktivierungsenergien E_a der Umsetzung von Sulfiminen mit D_2O

Verbindung	k_T	T (°K)	E_a (kcal/Mol)
$(\text{CH}_3)_2\text{SNH}$ (1)	$0.70 \cdot 10^{-2}$	292.8	21.2
	$1.38 \cdot 10^{-2}$	297.9	
	$2.27 \cdot 10^{-2}$	303.0	
	$4.47 \cdot 10^{-2}$	308.5	
$(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{NH})_2$ (2)	$1.01 \cdot 10^{-2}$	343.0	22.6
	$1.38 \cdot 10^{-2}$	348.0	
	$3.68 \cdot 10^{-2}$	353.0	
	$4.12 \cdot 10^{-2}$	358.0	
	$4.63 \cdot 10^{-2}$	363.0	
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}(\text{NH})$ (3)	$9.25 \cdot 10^{-2}$	368.0	20.9
	$0.56 \cdot 10^{-3}$	348.5	
	$0.96 \cdot 10^{-3}$	353.5	
	$1.59 \cdot 10^{-3}$	358.5	
	$3.07 \cdot 10^{-3}$	363.5	
	$3.64 \cdot 10^{-3}$	368.5	

⁵⁾ R. Appel und W. Büchner, Chem. Ber. **95**, 849/855 (1962).

⁶⁾ R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänsgen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. **99**, 3108 (1966).

⁷⁾ H. R. Bentley, E. E. McDermott und J. K. Whitehead, Proc. Roy. Soc. [London] **B 138**, 266 (1951).



Abbild. 1a, 1b und 1c: Konzentrationsänderungen pro Zeit bei der Umsetzung von Sulfiminen mit D_2O ,

Abbild. 1d: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Überraschend ist das Fehlen eines H/D-Austausches bei den Äthylverbindungen 4 und 5. Daß die Ursache nicht in deren mangelnder Basizität zu suchen ist, geht aus den in Tab. 3 angeführten $\text{p}K_{\text{A}}$ -Werten hervor. Wie die Daten der Sulfodiimine 2

Tab. 3. $\text{p}K_{\text{A}}$ -Werte der Imine 1–5

Verbindung	$\text{p}K_{\text{A}}$	Lit.
1	7.28	8)
5	5.93	9)
2	5.59	10)
4	4.70	8)
3	3.10	*)

*) Potentiometrisch in H_2O gegen HCl.

8) W. Büchner, Dissertat., Univ. Heidelberg 1960.

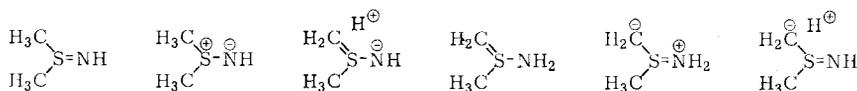
9) R. G. Laughlin und W. Yellin, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2435 (1967).

10) D. Hänsgen, Diplomarb., Univ. Bonn 1966.

und **5** zeigen, ist die Äthylverbindung etwas basischer als die Methylverbindung. Die Basizität der Diimine folgt damit dem induktiven Einfluß der Alkylsubstituenten mit der Rangfolge $H < CH_3 < C_2H_5$.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Sulfiminen **1** und **4**. Die Methylverbindung weist hier die stärkste Basizität auf, womit in der Abstufung des Substituenten-Einflusses die Methylgruppe vor der Äthylgruppe rangiert. Diese andere Rangordnung der Alkylgruppen entspricht der von *Baker* und *Nathan*¹¹⁾ aufgestellten Reihe, geordnet nach steigendem elektromeren ($-E$) Effekt: $H < CH_3 \gg C_2H_5 > \dots$

Die Sonderstellung der Methylgruppe bei den Sulfiminen als Folge der Ausbildung resonanzstabilisierter mesomerer Strukturen tritt damit deutlich hervor:



Obwohl die Basizität der Sulfodiimine von dem induktiven Einfluß der Substituenten bestimmt wird, muß für den H/D-Austausch ein stark wirksamer elektromerer Effekt angenommen werden, weil im Gegensatz zur Äthylverbindung nur das Dimethylsulfodiimin einen meßbaren Austausch zeigt.

Interessant ist ein Vergleich der gefundenen Aktivierungsenergien mit den aus der Literatur bekannten Werten beim Dimethylsulfon und Trimethylsulfonium-Ion (vgl. Tab. 1). Daraus läßt sich ein unwesentlicher Einfluß der Liganden an der $(CH_3)_2S$ -Gruppe ableiten, wenn man einen Wert von 20 ± 2 kcal/Mol zu Grunde legt.

Variiert man dagegen das Zentralatom und vergleicht die bekannten Aktivierungsenergien der entsprechenden Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen, so ergibt sich folgendes Bild:

$$(CH_3)_3S^{\oplus} = 22.4 \text{ kcal/Mol}; \quad (CH_3)_4P^{\oplus} = 25.6 \text{ kcal/Mol}; \quad (CH_3)_4N^{\oplus} = 32.2 \text{ kcal/Mol}$$

Die recht hohe Aktivierungsenergie beim Tetramethylammonium-Ion ist wegen der beim Stickstoff nicht möglichen Resonanzstabilisierung über d-Orbitale verständlich.

Geht man von reiner Coulombscher Wechselwirkung aus, so berechnet sich nach *Doering* und *Hoffmann*³⁾ eine H/D-Austauschaktivierungsenergie von 39.6 kcal/Mol für die Trimethylsulfonium-Verbindung. Die Resonanzstabilisierung bewirkt demnach eine Erniedrigung um etwa 50%.

Tab. 4. pK_A -Werte von **1**–**3** und Geschwindigkeitskonstanten beim H/D-Austausch

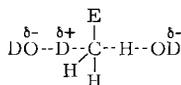
Verbindung	pK_A	$-\ln K_{80^\circ}$
1	7.28	1.337*)
2	5.59	3.799
3	3.10	6.943

*) Extrapoliert.

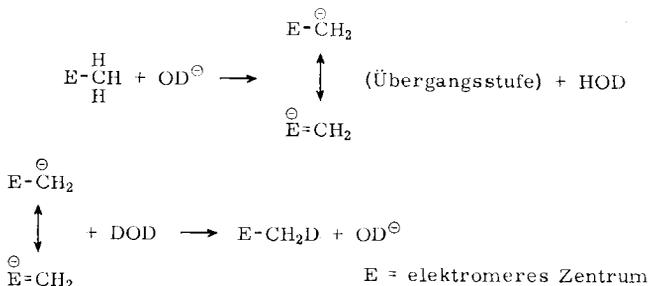
Für den Austausch werden in der Literatur zwei Mechanismen diskutiert³⁾:

11) *J. S. Dewar*, Hyperconjugation, The Ronald Press Company, New York 1962.

1. Einstufig



2. Mehrstufig



Da nur der mehrstufige Mechanismus die Resonanzstabilisierung erfordert, dürfte er für die hier untersuchten Schwefelverbindungen zutreffen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten konnten bei allen Methylverbindungen durch Alkalihydroxid-Zusatz erheblich vergrößert werden. Damit ist der erste Schritt im mehrstufigen Mechanismus der geschwindigkeitsbestimmende.

Tab. 4 zeigt noch in einer Gegenüberstellung die pK_A -Werte der austauschenden Verbindungen und deren Geschwindigkeitskonstanten bei 80° . Die geringe Zahl der Daten läßt keine weitergehenden Schlüsse zu. Man kann jedoch erkennen, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dem Gang der pK_A -Werte folgen.

Austauscheffekte in Benzol

In Benzol muß beim Dimethylsulfimin und Dimethylsulfodiimin auf einen intramolekularen Protonenplatzwechsel geschlossen werden. Dafür können folgende Beobachtungen an den Protonenresonanzspektren ins Feld geführt werden:

1) Wie aus der Tab. 5 hervorgeht, zeigen Dimethylsulfimin und Dimethylsulfodiimin in völlig trockenem Benzol ^1H -Kernresonanzspektren, in denen kein NH-Signal beobachtet wird. Dimethylsulfoximin und Diäthylsulfimin zeigen breite Signal-

Tab. 5. ^1H -NMR-Daten (τ -Werte) der Sulfimine **1**–**5**, gemessen in Deuterobenzol gegen TMS als inneren Standard (bei 35°)

	(CH_3) ₂ SNH (1)	(CH_3) ₂ S(NH) ₂ (2)	(CH_3) ₂ SO(NH) (3)	(C_2H_5) ₂ SNH (4)	(C_2H_5) ₂ S(NH) ₂ (5)
CH ₃	7.95	7.73	7.84	9.00	8.89
CH ₂	—	—	—	8.00	7.32
NH	—	—	8.87	8.78	7.92
			sehr breit	breit	sehr scharf
$J_{\text{H-H}}$	—	—	—	7 Hz	7 Hz
Typ	A	A	AX	A ₃ B ₂	A ₃ B ₂
Flächenverhältnis	1	1	6:1	6:4:1	3:2:1

banden, wie dies auf Grund des Quadrupolmoments des Stickstoffs zu erwarten ist. Diäthylsulfodiimin deutet durch die Schärfe des NH-Signals starke Assoziation an.

2) Tropft man zu der benzolischen Lösung von Dimethylsulfimin tert.-Butylalkohol, so ändern sich die Protonensignale, wie in Tab. 6 angegeben.

Tab. 6. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (τ -Werte) des Sulfimins **1** in Deuterobenzol gegen TMS als inneren Standard bei Zusatz von tert.-Butylalkohol (= tert.-But.) (bei 35°)

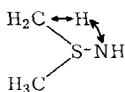
Imin/tert.-But./NH ₂ OH Flächenverhältnis berech- net (pro Molekel)	Imin/tert.-But./NH ₂ OH Flächenverhältnis gefun- den (pro Molekel)	(CH ₃) ₃ C	(CH ₃) ₂ S	NH ₂ OH
1 : 0.30 : 0.20	1 : 0.25 —	8.60	7.96	—
1 : 0.43 : 0.22	1 : 0.35 —	8.60	8.00	—
1 : 0.46 : 0.22	1 : 0.40 : 0.06	8.60	8.01	6.54
1 : 1.01 : 0.28	1 : 0.89 : 0.13	8.60	8.08	6.75
1 : 1.87 : 0.33	1 : 1.70 : 0.25	8.60	8.22	6.96

Offensichtlich wird die Austauschgeschwindigkeit durch Assoziation des Stickstoffs mit dem alkoholischen OH kleiner. Bei einer mittleren Aufenthaltsdauer der Protonen von etwa 0.02 Sek. an den verschiedenen Positionen werden die einzelnen Wasserstoffgruppierungen getrennt sichtbar. Der rasche intramolekulare Protonenplatzwechsel ist dann in einen intermolekularen Alkohol-Imin-H-Austausch übergegangen.

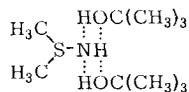
3) Die chemische Verschiebung des CH₃S-Signals der beiden Imine (CH₃)₂SNH und (CH₃)₂S(NH)₂ zeigt in benzolischer Lösung keine Konzentrationsabhängigkeit. Dadurch kann ein intermolekularer Austauschmechanismus ausgeschlossen werden.

Als Ergebnis dieser Beobachtungen lassen sich zwei Strukturformeln mit unterschiedlichem Protonenplatzwechsel-Mechanismus angeben:

1) in Benzol



2) mit tert.-Butylalkohol



Der Rotationsaustausch in benzolischer Lösung ist erst vor kurzem auch bei Trialkyl-alkyden-phosphoranen und Dimethyl-sulfoxymethylen¹²⁾ beobachtet worden. Im Gegensatz zu den von uns untersuchten Schwefelverbindungen konnte bei den Phosphoranen Protonenaustausch auch für die zum Phosphoratom α -ständigen Protonen der Äthylgruppe nachgewiesen werden.

Ein analoges Beispiel zum 2. Strukturvorschlag ist ebenfalls bereits bekannt. Das sehr instabile Trimethylamin-imin¹³⁾ ist als festes Di-tert.-butylalkohol-Addukt bei Raumtemperatur gefahrlos zu handhaben.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Dimethylsulfodiimin, wengleich hier bereits eine Spur tert.-Butylalkohol genügt, um den Rotationsaustausch so zu bremsen, daß ein getrenntes OH/NH-Signal sichtbar wird.

¹²⁾ H. Schmidbaur und W. Tromich, Chem. Ber. **101**, 604 (1968).

¹³⁾ R. Appel, H. Heinen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. **99**, 3118 (1966).

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: Dimethyl- (1) und Diäthylsulfimin (4) wurden durch Chloraminierung der entsprechenden Thioäther und anschließende Deprotonierung⁵⁾ dargestellt. Analog verlief die Gewinnung von Dimethyl- (2) und Diäthylsulfodiimin (5)⁶⁾. Dimethylsulfoximin (3) ist über das Dimethylsulfoxid mit Stickstoffwasserstoffsäure zugänglich⁷⁾. Für die Austauschversuche wurden D₂O und C₆D₆ der Firma Merck AG, Darmstadt, verwandt.

Ein Varian A 60-Spektrometer diente zur Protonenresonanzmessung. Bei den kinetischen Temperaturmessungen wurde folgendermaßen verfahren:

1. Ein Wasserthermostat wurde auf eine gewünschte Temperatur eingestellt.
2. 8–10 NMR-Röhrchen mit jeweils 0.25 ccm einer D₂O-Lösung bekannten Imingehaltes wurden gleichzeitig mittels eines mehrfach durchbohrten Korkringes in den Thermostaten eingesetzt.
3. Nach bestimmten Zeitabständen wurde je ein Röhrchen herausgenommen.
4. Die Protonenresonanzmessungen erfolgten dann nach den gleichen Zeitabständen.

Durch diese Versuchsanordnung wurden Aufheiz- und Abkühlzeiten sowie die Aufbewahrungszeiten bei Raumtemperatur weitgehend kompensiert. Nach der Aufnahme eines jeden Spektrums wurden die Flächen der Signale bei einer Gesamtverweilzeit der Röhrchen im Magneten von jeweils 3 Min. elektronisch integriert.

Die Tabellen 7, 8 und 9 geben die Ergebnisse wieder.

Tab. 7. H/D-Austausch bei (CH₃)₂SNH (1) (0.387 Mol/l) in D₂O

Zeit (Min.)	19.8° Mol/l	–1nc	24.9° Mol/l	–1nc	Zeit (Min.)	30.0° Mol/l	–1nc	35.5° Mol/l	–1nc
10	0.267	1.321	0.231	1.465	5	0.221*)	1.509	0.167	1.790
20	0.244	1.411	0.196	1.630	10	0.187	1.677	0.140	1.966
30	0.228	1.478	0.174	1.749	15**)	0.167	1.789	0.111	2.198
40	0.214	1.542	0.144	1.938	20	0.149	1.904	0.095	2.354
50	0.202	1.599	0.128	2.056	25	0.130	2.040	0.076	2.577
60	0.185	1.687	0.113	2.180	30	0.122	2.104	0.059	2.830
70	0.174	1.749	0.099	2.313	35	0.107	2.235	0.047	3.058
	$k = 0.70 \cdot 10^{-2}$		$k = 1.38 \cdot 10^{-2}$			$k = 2.27 \cdot 10^{-2}$		$k = 4.47 \cdot 10^{-2}$	

$E_a = 21.2$ kcal/Mol. *) = 3 Min. **) = 15.5 Min.

Tab. 8. H/D-Austausch bei (CH₃)₂S(NH)₂ (2) in D₂O (Serie 1 = 0.384 Mol/l) (Serie 2 = 0.263 Mol/l)

Zeit (Min.)	70° Mol/l	2 –1nc	75° Mol/l	2 –1nc	80° Mol/l	1 –1nc	85° Mol/l	2 –1nc	90° Mol/l	1 –1nc	95° Mol/l	2 –1nc
5	0.206	1.580	0.202	1.599	0.282	1.266	0.164	1.808	0.234	1.452	0.127	2.063
10	0.199	1.614	0.189	1.666	0.253	1.374	0.141	1.959	0.181	1.709	0.081	2.513
15	0.192	1.650	0.176	1.737	0.226	1.487	0.122	2.104	0.146	1.924	0.063	2.765
20	0.184	1.693	0.164	1.808	0.206	1.580	0.099	2.313	0.114	2.172	0.035	3.352
25	0.173	1.754	0.154	1.871	0.188	1.671	0.079	2.538	0.089	2.419	0.027	3.703
30	0.162	1.820	0.150	1.897	0.166	1.796	0.064	2.749	0.072	2.631	0.013	4.343
35	0.157	1.852	0.137	1.987	0.141	1.959	0.053	2.937	0.057	2.865	0.008	4.828
40					0.129	2.048			0.047	3.058		
45									0.040	3.219		
	$k = 1.01 \cdot 10^{-2}$		$k = 1.38 \cdot 10^{-2}$		$k = 3.68 \cdot 10^{-2}$		$k = 4.12 \cdot 10^{-2}$		$k = 4.63 \cdot 10^{-2}$		$k = 9.25 \cdot 10^{-2}$	

$E_a = 22.6$ kcal/Mol.

Tab. 9. H/D-Austausch bei $(\text{CH}_3)_2\text{SO}(\text{NH})$ (3) in D_2O (Serie 1 = 0.281 Mol/l) (Serie 2 = 0.325 Mol/l)

Zeit (Min.)	75.4° Mol/l	2 -1nc	Zeit (Min.)	80.5° Mol/l	1 -1nc	Zeit (Min.)	85.5° Mol/l	1 -1nc	Zeit (Min.)	90.5° Mol/l	1 -1nc	Zeit (Min.)	95.5° Mol/l	2 -1nc
0	0.216	1.532	60	0.181	1.709	60	0.190	1.661	60	0.184	1.693	0	0.219	1.518
60	0.214	1.542	105	0.179	1.720	120	0.177	1.732	147	0.150	1.897	20	0.206	1.580
120	0.204	1.589	240	0.158	1.845	216	0.146	1.924	184	0.118	2.137	82	0.165	1.802
182	0.197	1.625	300	0.150	1.897	240	0.142	1.952	238	0.115	2.163	146	0.137	1.988
255	0.191	1.655	345	0.134	2.010	303	0.129	2.048	300	0.104	2.263	189	0.121	2.112
300	0.182	1.704	405	0.126	2.072	363	0.119	2.129	360	0.078	2.551	267	0.079	2.538
360	0.178	1.726	477	0.123	2.096	423	0.102	2.283	410	0.068	2.688	326	0.068	2.688
$k = 0.56 \cdot 10^{-3}$			$k = 0.96 \cdot 10^{-3}$			$k = 1.59 \cdot 10^{-3}$			$k = 3.07 \cdot 10^{-3}$			$k = 3.64 \cdot 10^{-3}$		

$E_a = 20.9$ kcal/Mol.

Die Untersuchungen zur Austauschbeschleunigung mit Alkalizusatz wurden quantitativ nicht weiter verfolgt, da in Gegenwart starker Basen lediglich die Diimine eine ausreichende Stabilität gegen Hydrolyse aufweisen.

Untersuchungen in Hexadeuterobenzol: Das Benzol wurde über BaO getrocknet. tert.-Butylalkohol war nach einer Destillation über $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ wasserfrei.

[390/68]