

# Über die NMR-Spektren von Sulfoniumyliden

(Kurze Mitteilung)

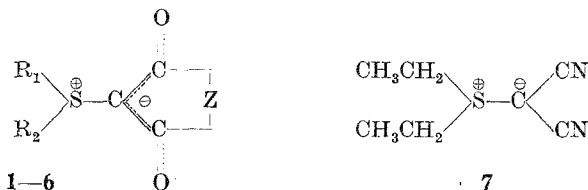
Von

A. Hochrainer und W. Silhan

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 16. September 1966)

Eine kürzlich erschienene Mitteilung über die NMR-Spektren von Sulfoniumyliden<sup>1</sup> ist der Anlaß, über Beobachtungen zu berichten, die im Zusammenhang mit den Arbeiten über Sulfoniumylide<sup>2, 3</sup> am hiesigen Institut gemacht wurden.



Unsere Tabelle (S. 1478) bringt die NMR-Daten der S-Methylenprotonen bei verschiedenen von uns dargestellten Sulfoniumyliden (die übrigen NMR-Signale werden nicht angeführt, haben jedoch jeweils die zu erwartende Lage).

Sämtliche Spektren wurden auf einem Varian A-60 A in Deuteriochloroform unter Zusatz von *TMS* als internem Standard bei Zimmertemp. aufgenommen. Die Verbindung **2** wurde zusätzlich in  $\text{CDCl}_3$  bis ca.  $-50^\circ$  und in *o*-Dichlorbenzol bis ca.  $+100^\circ$  vermessen. Es konnte jedoch innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls keine Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstante festgestellt werden. Die Nichtäquivalenz der Protonen  $H_A$  und  $H_B$  wurde auch bei Sulfoxiden beobachtet<sup>4</sup>, bei

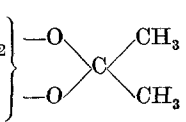

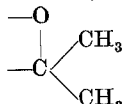
<sup>1</sup> K. W. Ratts, *Tetrahedron Letters* **39**, 4707 (1966).

<sup>2</sup> A. Hochrainer und F. Wessely, *Mh. Chem.* **97**, 1 (1966).

<sup>3</sup> A. Hochrainer, *Mh. Chem.* **97**, 823 (1966).

<sup>4</sup> K. Mislow, Mark M. Green, P. Lawr, J. T. Melillo, T. Simmons und A. L. Ternay, jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 1958 (1965).

welchen die Strukturverhältnisse am Schwefelatom wohl ähnlich wie bei unseren Sulfoniumyliden sind, jedoch konnte in diesem Fall eine Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten festgestellt werden<sup>5</sup>. Unter den von uns für die Ylide gewählten Bedingungen ist die Kopplungskonstante der Methylenprotonen der Sulfoxide jedenfalls vergleichsweise viel kleiner, sie beträgt z. B. für Benzylmethylsulfoxid 2,5 Hz.

Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Z, bzw. R <sub>3</sub> R <sub>4</sub>	Zentrum des Signals (δ, Hz)	ν <sub>A</sub> —ν <sub>B</sub>	J <sub>AB</sub>	J <sub>AX</sub>
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		3,03	0	0	0
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>		4,69	28	12	—
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>		4,79	28	12	—
4	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>		3,46	37	12	7,5
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>			4,71	25	12
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>		4,68	26	12	—
7	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	CN CN	3,06	0	0	7,5

Auf Grund der bisher durchgeführten Messungen können wir über die Konformeren, die für die magnetische Nichtäquivalenz der beiden Methylenwasserstoffe verantwortlich sind, noch keine sicheren Angaben machen. Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, daß die Verbindung 4 ein deutlich ausgeprägtes ABX<sub>3</sub>-Spektrum mit sämtlichen 16 zu erwartenden Signalen ergibt, während in 7 ebenso wie in Diäthylsulfoxid die beiden Methylenprotonen jeweils untereinander magnetisch äquivalent sind, so daß man wohl die sterische Hinderung durch die Carbonylsauerstoffe für die Nichtäquivalenz der Methylenprotonen verantwortlich machen muß.

<sup>5</sup> A. Rauk, E. Bunzel, R. Y. Moir und S. Wolfe, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5498 (1965).