

## Methylthiomethylierung von Anilinen und Phenolen, 4. Mitt.:

Zur Struktur von N-Aryl-S,S-dialkylsulfimiden

Von

P. Claus und W. Vyeudilik

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

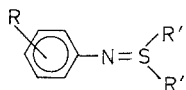
(Eingegangen am 24. Oktober 1969)

Zur Charakterisierung von N-Aryl-S,S-dialkylsulfimiden wurden IR-, UV- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowie Dipolmomentmessungen herangezogen. Die IR-Spektren zeigen eine charakteristische Bande bei  $890\text{--}920\text{ cm}^{-1}$ , welche einer N—S-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Die UV-Spektren beweisen eine Wechselwirkung zwischen dem aromatischen und dem N—S-Bindungssystem; ein Einfluß von Substituenten am N-Arylring auf die Frequenzlage der charakteristischen IR-Bande bzw. auf die Lage der S-Methylprotonensignale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist ebenfalls beobachtbar, wenn auch die Effekte relativ gering bleiben. Sterisch gehinderte Sulfimide zeigen charakteristische Abweichungen, die auf eine Verdrehung des aromatischen Ringes schließen lassen. N-Aryl-S,S-dialkylsulfimide können als Verbindungen mit stark polarer NS- $\text{p}\pi\text{d}$ — $\pi$ -Doppelbindung und relativ hoher Elektronendichte am Stickstoff beschrieben werden.

### *Methylthiomethylation of Anilines and Phenols, IV: The Structure of N-Aryl-S,S-dialkylsulfimides*

N-Aryl-S,S-dialkyl sulfimides were characterized by IR, UV and  $^1\text{H-NMR}$  data, and by their dipole moments. The IR spectra show a characteristic absorption at  $890\text{--}920\text{ cm}^{-1}$ , which has been assigned to a N—S stretching vibration. UV spectra prove conjugation between the aromatic system and the NS bond system; substituents on the N-aryl ring influence the frequency of the characteristic IR absorption as well as the position of the signals for S-methyl protons in the  $^1\text{H-NMR}$  spectra, though the effects observed are relatively small. Sterically hindered sulfimides show characteristic differences, indicating distortion of the aromatic ring. N-Aryl-S,S-dialkyl sulfimides are considered to represent compounds with a strongly polar NS- $\text{p}\pi\text{d}$ — $\pi$  double bond, and with a relatively high electron density at the nitrogen atom.

In der voranstehenden Abhandlung<sup>1</sup> beschrieben wir die Darstellung von N-Aryl-S,S-dialkylsulfimiden durch Umsetzung von Anilinen mit DMSO in Gegenwart von P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> und Triäthylamin.



Die schwieriger als die N-acylierten Sulfimide isolierbaren N-Arylsulfimide sind in mancher Hinsicht interessanter als die ersteren. Hinsichtlich der Reaktivität und der Bindungsverhältnisse drängt sich ein Vergleich mit den schon lange bekannten, P-analogen Alkyl- bzw. Arylphosphinphenyliminen (Phenyliminoalkyl- bzw. -aryl-phosphoranen)<sup>2</sup> R<sub>3</sub>P=NAr auf. Untersuchungen über die exakte Natur der S—N-Bindung in Verbindungen der allgemeinen Form R<sub>2</sub>S=N—X unterliegen aus Mangel an geeigneten Verbindungstypen Beschränkungen; die Beschreibung als polarisierte Vierelektronenbindung unter Beteiligung einer p<sub>π</sub>—d<sub>π</sub>-Bindung ist durch experimentelle Daten weit weniger gesichert, als dies etwa für die S—O-Bindung in Sulfoxiden oder Sulfonen der Fall ist. Ein weiterer aus den gleichen Gründen experimentell nur wenig untersuchter Aspekt ist die Frage der Konjugationsfähigkeit einer solchen N=S—p<sub>π</sub>—d<sub>π</sub>-Doppelbindung; Kucsman et al.<sup>3</sup> untersuchten im Rahmen einer umfangreichen Studie über das Bindungssystem der N-Sulfonyl- und N-Acylsulfimide auch die Frage der Konjugationsfähigkeit der für diese Verbindungen vor allem durch IR- und Röntgenstrukturuntersuchungen bestätigten S=N—p<sub>π</sub>—d<sub>π</sub>-Doppelbindung<sup>3,4</sup> und kamen zu dem Schluß, daß die Bedingungen für eine konjugative Wechselwirkung mit am S gebundenen aromatischen Bindungssystemen offenbar im Falle einer S=N-Bindung günstiger sind als für die S=O-Bindung, wenn auch die beobachteten Effekte nicht sehr groß sind. Für die Untersuchung über eine Konjugation mit am N gebundenen aromatischen Systemen standen bisher nur wenige geeignete Strukturen zur Verfügung; die SO<sub>2</sub>-Gruppe in Sulfonylsulfimiden bildet eine „Sperrgruppe“ und läßt eine Beeinflussung der S—N-Bindung praktisch nur induktiv zu<sup>4</sup>. Kresze und Smalla<sup>5</sup> diskutierten die Frage einer Konjugation eines N=S-Bindungs-

<sup>1</sup> 3. Mitt.: P. Claus und W. Vycudilik, Mh. Chem. **101**, 396 (1970).

<sup>2</sup> Zusammenfassende Übersicht bei A. W. Johnson, „Ylid Chemistry“, Kap. 6, S. 217; Academic Press, 1966.

<sup>3</sup> A. Kucsman, I. Kapovits und F. Ruff, Tetrahedron **22**, 1575 (1966).

<sup>4</sup> A. Kucsman, F. Ruff, I. Kapovits und J. G. Fischer, Tetrahedron **22**, 1843 (1966); A. Kucsman, A. Kalman und I. Kapovits, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **53**, 97 (1967); A. Kucsman, I. Kapovits und F. Ruff, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **54**, 153 (1967).

<sup>5</sup> G. Kresze und H. Smalla, Chem. Ber. **92**, 1042 (1959).

systems an Hand ihrer Untersuchungen über die Eigenschaften von N-Sulfinylanilinen, doch kann das Bindungssystem der Sulfinylaniline nicht mit dem der hier diskutierten Arylsulfimide verglichen werden.

Einen zusätzlichen Aspekt, der nicht im Rahmen dieser Arbeit liegt, bildet die leichte, der *Sommelet—Hauser-Umlagerung*<sup>6</sup> formal ähnliche Umlagerung der N-Aryl-S,S-dimethylsulfimide zu o-Methylthiomethylanilinen.

Die Charakterisierung der N-Aryl-S,S-dialkylsulfimide erfolgte durch Analyse der IR-, UV- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, welche keinen Zweifel an der angenommenen Struktur offenlassen und einige zusätzliche Informationen über die Bindungsverhältnisse liefern können. In dieser Arbeit wird eine erste Diskussion der Ergebnisse gegeben.

### IR-Spektren

*Kuczman* und Mitarbeiter<sup>3, 4</sup> untersuchten eine Reihe von N-Arylsulfonyl-, N-Alkylsulfonyl- und N-Acylsulfimiden. Die beobachtete, für diese Sulfimide charakteristische IR-Absorptionsbande bei 950 bis 980 cm<sup>-1</sup> wurde zuerst einer N=S-Valenzschwingung zugeordnet, wie dies für die bei cyclischen Sulfimiden in diesem Bereich beobachtete Bande auch schon vorher von anderen Autoren<sup>7</sup> getan wurde. Auf Grund von vor allem Röntgenstrukturuntersuchungen wurde diese Bande später der antisymmetrischen Valenzschwingung der ein d<sub>π</sub>-Bindungssystem umfassenden SNS-Gruppe der Sulfonylsulfimide zugeordnet. Für die antisymmetrische Valenzschwingung eines gekoppelten C—N=S-Bindungssystems wäre eine höherfrequente Lage zu erwarten, sofern nicht zusätzliche Konjugation — wie dies bei den N-Aryl-S,S-dialkylsulfimiden anzunehmen ist — diese Verschiebung aufhebt oder überkompensiert.

Bei N-Acylsulfimiden ist diese Zuordnung nicht möglich; die dort im Bereich 780—820 cm<sup>-1</sup> auftretenden Banden wurden der durch konjugative Wechselwirkung mit der C=O-Gruppe geschwächten, polarisierten, aber noch immer merkbaren d<sub>π</sub>-NS-Bindung zugeordnet<sup>4</sup>.

N-Aryl-S,S-dialkylsulfimide zeigen bei Vergleich mit den entsprechenden Anilinen charakteristische, meist aus drei Banden bestehende IR-Absorptionen im Bereich zwischen 890 und 970 cm<sup>-1</sup> (zum Vergleich: S=O-Bande bei ca. 1050 cm<sup>-1</sup>). Das Auftreten von zwei der drei Banden dürfte auf Absorptionen zurückzuführen sein, die durch Deformations-schwingungen von Methylgruppen verursacht werden; ähnliche Banden

<sup>6</sup> C. R. Hauser, S. W. Kantor und P. H. Weinheimer, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4122 (1951); C. R. Hauser, S. W. Kantor und W. R. Brasen, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2660 (1953).

<sup>7</sup> A. Wagner und R. Banholzer, Angew. Chem. **71**, 311 (1959).

werden auch in den IR-Spektren von Dimethylsulfoxid<sup>8</sup> bzw. in den Spektren der Umlagerungsprodukte von N-Arylsulfimiden, der o-Methylthiomethylaniline, beobachtet. Insbesondere tritt in den Spektren fast aller o-Methylthiomethylaniline eine mittelstarke Bande bei 970 cm<sup>-1</sup> auf, die praktisch keine Abhängigkeit von der Substitution am aromatischen Ring zeigt. Diese Deformationsschwingungen von Methylgruppen zugeordneten Banden sollten auch nur in relativ geringem Ausmaß von Substituenten am N-Arylteil beeinflußt werden. Eine Untersuchung der Substituentenabhängigkeit der im Bereich 890—970 cm<sup>-1</sup> auftretenden Banden weist darauf hin, daß am ehesten die Bande bei 890—920 cm<sup>-1</sup> in der qualitativ erwarteten Weise einem Einfluß von Substituenten am Ring unterliegt. Ein grob-qualitativ zulässiger Vergleich der Lage dieser Bande mit den Lagen der Absorptionen von C—S- bzw. C=S-Bindungen<sup>9</sup> (ca. 700 bzw. 1050—1220 cm<sup>-1</sup>) läßt für die N—S-Bindung in Arylsulfimiden eine stark polarisierte p<sub>π</sub>—d<sub>π</sub>-Doppelbindung (Bindungsordnung in der Größenordnung von etwa 1,5) abschätzen. Die Zuordnung bleibt aber problematisch und sollte durch eine genaue Schwingungsanalyse gesichert werden.

Tabelle 1. IR-Banden von N-Aryl-S,S-dialkylsulfimiden im Bereich zwischen 890 und 1000 cm<sup>-1</sup>

Substitution am Arylring		Bandenlage (cm <sup>-1</sup> )
a) S,S-Dimethylsulfimide:		
I	H	970, 935, 905
II	2,3-Benzo	970, 935, 905
III	2-CH <sub>3</sub>	970, 938, 912
IV	4-CH <sub>3</sub>	975, 935, 915
V	2-Cl	970, 930, 915
VI	3-Cl	970, 940, 910
VII	4-Cl	975, 930, 912
VIII	4-Br	965, 930, 915
IX	2-CH <sub>3</sub> -4-Cl	970, 930, 915
X	2-CH <sub>3</sub> -4-Br	970, 925, 915
XI	4-CH <sub>3</sub> O	970, 940—920
XII	4-NO <sub>2</sub>	970, 935, 890
XIII	3-NO <sub>2</sub>	965, 955
XIV	2-CH <sub>3</sub> -4-Cl-6-CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub>	970, (960—915)
Andere Sulfimide:		
XV	N-4-Cl-Phenyl-S,S-diäthylsulfimid	970, 915
XVI	N-4-Cl-Phenyl-S,S-tetramethylensulfimid	910

<sup>8</sup> T. Cairns, G. Eglinton und D. T. Gibson, Spectrochim. Acta **20**, 31 (1964); W. D. Horrocks und F. A. Cotton, l. c. **17**, 134 (1961).

<sup>9</sup> J. Derkosch, „Absorptionsspektralanalyse“, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M., 1967.

Die unsubstituierten Sulfinide I und II (N-Phenyl- bzw. N- $\alpha$ -Naphthyl-S,S-dimethylsulfinid) zeigen eine Bande bei  $905\text{ cm}^{-1}$ ; + *M*-Substituenten ( $\text{CH}_3$ -, Cl-, Br-,  $\text{CH}_3\text{O}$ -) bewirken eine geringe Verschiebung ( $7\text{--}15\text{ cm}^{-1}$ ) nach höheren, der  $-M$ -Substituent  $\text{NO}_2$  eine ähnliche Verschiebung nach niedrigeren Wellenzahlen. Der Ersatz der S-Methylgruppen durch Äthylgruppen oder die cyclische Tetramethylengruppe ändert die Bandenlage kaum. Das N-3-Nitrophenyl-S,S-dimethylsulfinid (XIII) scheint insofern aus der Reihe zu fallen, als keine Bande im Erwartungsbereich aufgefunden werden konnte. Das 2,4,6-trisubstituierte Sulfinid XIV zeigt im Bereich zwischen  $900$  und  $960\text{ cm}^{-1}$  nur uncharakteristische Absorptionen; Modellbetrachtungen zeigen in diesem Fall, daß eine Wechselwirkung zwischen dem aromatischen Bindungssystem und der N=S-Bindung zumindest stark eingeschränkt ist, weil der aromatische Ring aus der Bindungsebene des als  $\text{sp}^2$ -hybridisiert angenommenen Stickstoffs herausgedreht sein muß. Ähnliche sterische Mesomeriebehinderungen sind bei o-substituierten N,N-Dimethylanilinen bekannt<sup>10</sup>.

Die im Bereich bei  $1610\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$  beobachtete C=C-Schwingungsbande der zugehörigen Aniline fehlt bei den N-Arylsulfiniden bzw. zeigen diese eine ca.  $20\text{--}40\text{ cm}^{-1}$  nach niedrigeren Wellenzahlen verschobene starke Bande, oft als einzige Bande im Bereich der aromatischen C=C-Schwingungen. Diese Beobachtung und die wenn auch relativ geringe Beeinflussung der Frequenz der im Bereich von  $890$  bis  $920\text{ cm}^{-1}$  auftretenden Bande durch konjugationsfähige Substituenten am Arylring können als Hinweise auf eine Konjugation zwischen dem aromatischen Bindungssystem und dem NS-Bindungssystem angesehen werden, was vor allem auch durch die UV-Spektren bestätigt wird. Auch hinsichtlich der C=C-Schwingungsfrequenzen fällt das sterisch gehinderte Sulfinid XIV aus der Reihe; statt der bei anderen Sulfiniden beobachteten starken Bande bei etwa  $1580\text{ cm}^{-1}$  sind zwei schwache Absorptionen bei  $1575$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, was wieder auf ein Herausdrehen des Benzolringes aus der NS-Bindungsebene und damit auf eine Annäherung an die Verhältnisse bei Anilinen zurückgeführt werden kann.

In durch ca. 0,5% Alkohol stabilisiertem  $\text{CHCl}_3$  zeigen die N-Arylsulfinide im Bereich zwischen  $3400$  und  $2700\text{ cm}^{-1}$  eine sehr breite und strukturlose Bande, die auch bei manchen „liquid film“-Aufnahmen beobachtbar ist und auf starke intermolekulare polymere Assoziationen durch Wasserstoffbrückenbindungen hinweist. Inwieweit auch Wechselwirkungen oder gar Bindungsbildungen zwischen den Sauerstoffatomen hydroxylhaltiger Molekeln und dem positiv polarisierten

<sup>10</sup> B. M. Wepster, Rec. trav. Chim. Pays-bas **76**, 357 (1957).

Schwefel der Sulfinidgruppe die IR-Spektren von Arylsulfiniden beeinflussen, muß noch näher untersucht werden. Alkohole beschleunigen in ausgeprägter Weise die Umlagerung der Arylsulfinide zu o-Methylthiomethylanilinen, zum Teil tritt auch eine Spaltung der N—S-Bindungen ohne Bildung von umgelagertem Produkt ein. Die starke Polarisierung bzw. Polarisierbarkeit der N—S-Bindung drückt sich in einer starken Lösungsmittelabhängigkeit von Reaktionen an Arylsulfiniden aus.

### UV-Spektren

Die UV-Spektren von N-Aryl-S,S-dialkylsulfiniden zeigen charakteristische und weitgehende Unterschiede gegenüber den Spektren zugehöriger Aniline. Die Spektren lassen im Bereich zwischen 200 und 350 nm 4 Banden erkennen (Abb. 1 und Tab. 2), deren Intensitäten  $\log \epsilon$ -Werten zwischen 3 und 4 entsprechen. Die längstwellige Bande tritt jeweils nur als Schulter auf dem zu längeren Wellen absteigenden Ast der bei 270—280 nm gelegenen Bande auf (ca. 310—320 nm). Die zweite Bande liegt bei 270—280 nm ( $\log \epsilon = 3,75\text{—}4,00$ ). Die dritte Bande bei 238—248 nm ist fast immer schwächer als die bei 270—280 nm gelegene Bande und tritt manchmal nur als Schulter auf dem zu kürzeren Wellenlängen absteigenden Ast dieser Bande auf. Die kürzestwellige und intensivste Bande ( $\log \epsilon > 4$ ) liegt meist schon unterhalb 210 nm und damit außerhalb des uns zugänglichen Meßbereiches. Die Banden bei 238—248 nm bzw. 270—280 nm fassen wir als  ${}^1L_a$ - bzw.  ${}^1L_b$ -analoge Übergänge auf; die Schulter bei 310—320 nm könnte auf Übergänge nichtbindender Elektronen am Schwefel in angeregte  $\pi$ -Orbitale zurückgeführt werden; einen Hinweis darauf bietet die hypsochrome Verschiebung dieser Bande in polaren Lösungsmitteln, in denen sie auch nur undeutlich noch erkennbar ist.

Die als benzolanaloge Banden aufgefaßten Absorptionen im Spektrum von N-Phenyl-S,S-dimethylsulfinid (I) weisen gegenüber den entsprechenden Banden des Benzols eine bathochrome Verschiebung von etwa 16 bzw. 36 nm auf. Gegenüber den entsprechenden Anilinen ist die hier intensivere Nebenbande weniger stark, die Hauptbande (bei Sulfiniden schwächer als die Nebenbande) stärker bathochrom verschoben. Die Substituentenabhängigkeit der Frequenzlage beider Banden ist, soweit es die bisher untersuchten Substituenten mit Ausnahme der  $\text{NO}_2$ -Gruppe betrifft, gering.

Die p-Nitrogruppe im Sulfinid XII bewirkt eine sehr starke bathochrome Verschiebung der  ${}^1L_a$ -Bande um 154 nm. Im m-Nitrophenylsulfinid XIII beträgt die bathochrome Verschiebung der intensiven  ${}^1L_a$ -Bande hingegen bloß 25 nm; eine weitere, weitaus schwächere Bande ( $\log \epsilon = 2,9$ ) bei 392 nm ist daher sichtbar. Insbesondere die

starke Verschiebung der  ${}^1L_a$ -Bande des p-Nitrosulfimids XII kennzeichnet die Sulfimidgruppe als eine starke Donatorgruppe. Vergleicht man mit den von *Doub* und *Vandenbelt*<sup>11</sup> gesammelten Bandenverschiebungen bei p-disubstituierten Benzolderivaten, so entspricht die elektronische Wechselwirkung einer  $-\text{N}=\text{S}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe, gemessen an

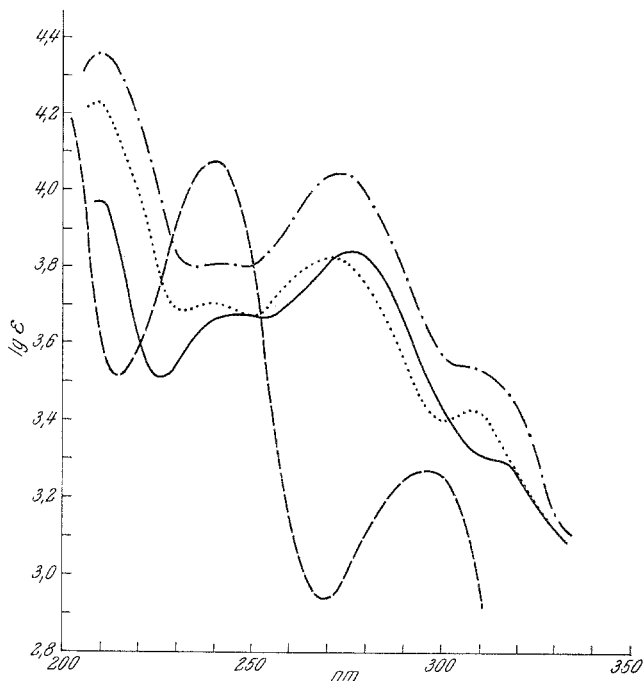


Abb. 1. UV-Spektren von N-Aryl-S,S-dimethylsulfimiden

- ..... N-2-Chlorphenyl-S,S-dimethylsulfimid V
- · — · — N-3-Chlorphenyl-S,S-dimethylsulfimid VI
- N-4-Chlorphenyl-S,S-dimethylsulfimid VII
- — — — 4-Chloranilin

der Bandenverschiebung der 1. Hauptbande, etwa der einer Phenolat-anionengruppe.

Charakteristisch verschieden von den Spektren normaler Sulfimide sind wieder die UV-Spektren von 2,6-disubstituierten Arylsulfimiden [2-Methyl-4-chlor-6-methylthiomethylphenylsulfimid (XIV), 2,4,6-Tri-methylphenylsulfimid (XVII) und 2,4,6-Tribromphenylsulfimid (XVIII)]. Diese zeigen einen nur wenig strukturierten Anstieg von längeren zu kürzeren Wellenlängen mit zwei erkennbaren Schultern, die nach ihrer Lage und ihren relativen Intensitäten weitgehend den Verhältnissen

<sup>11</sup> L. *Doub* und J. M. *Vandenbelt*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2714 (1947).

bei nicht mit zusätzlichen chromophoren Systemen mit Doppelbindungen konjugierten p-disubstituierten Benzolderivaten entsprechen (Abb. 2). Auch dies weist wieder auf eine Aufhebung der Konjugation mit dem N=S-Chromophor hin, indem infolge der notwendigen Verdrehung des aromatischen Ringes die p-Orbitale des Benzols etwa senkrecht zu den  $p_{\pi}$ - $d_{\pi}$ -Bindungsorbitalen der N=S-Bindung stehen.

Tabelle 2. UV-Absorptionen von N-Aryl-S,S-dialkylsulfimiden

Substitution am Arylring		Bandenlage (in nm)*	Lösungsmittel
a) S,S-Dimethylsulfimide:			
I	H	315, 272, 239	Hexan
III	2-CH <sub>3</sub>	315, 272, 241	Cyclohexan
IV	4-CH <sub>3</sub>	320, 275, 243	Hexan
V	2-Cl	315, 271, 238	Hexan
VI	3-Cl	315, 273, 243	Hexan
VII	4-Cl	320, 275, 245	Hexan
VIII	4-Br	325, 278, 244	Hexan
IX	2-CH <sub>3</sub> -4-Cl	320, 275, 248	Hexan
XI	4-CH <sub>3</sub> O	330, 276, 238	Hexan
XII	4-NO <sub>2</sub>	393, 245**	CHCl <sub>3</sub>
XIII	3-NO <sub>2</sub>	392, 264**	CHCl <sub>3</sub>
XIV	2-CH <sub>3</sub> -4-Cl-6-CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub>	300, 260	Hexan
XVII	2,4,6-Trimethyl	290, 240, 215	Hexan
XVIII	2,4,6-Tribrom	310, 271	CHCl <sub>3</sub>
b) Andere Sulfimide:			
XV	N-4-Chlorphenyl-S,S-diäthylsulfimid	325, 277, 250	Hexan

\* Genaue Extinktionswerte können für die zumeist an Hexanlösungen gemessenen Spektren wegen Löslichkeitsschwierigkeiten nicht angegeben werden. Die längstwelligsten Banden zeigten  $\log \epsilon_{\max}$ -Werte zwischen 3,2 und 3,6, die zweite (intensivste) Bande 3,75—4,05, die dritte, meist nur geringfügig weniger intensive Bande 3,6—4,0.

\*\* XII:  $\log \epsilon_{\max}$ : 4,39, 3,93. XIII:  $\log \epsilon_{\max}$ : 2,85, 4,18.

Protonierung am Stickstoff durch Säurespuren bewirkt ebenfalls Aufhebung der für Arylsulfimide charakteristischen Konjugation und Übergang zu anilinähnlichen Spektren. Der Übergang zu polaren Lösungsmitteln bewirkt durch die Begünstigung polarer angeregter Zustände starke Solvatochromie (hypsochrome Bandenverschiebung).

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

N-Aryl-S,S-dialkylsulfimide zeigen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Signale der Aromatenprotonen, der Protonen der am S gebundenen Alkylgrup-



pen sowie von Protonen allfälliger am Kern gebundener Substituenten. Die Signale der S-Methylprotonen liegen bei 2,50—2,77 ppm (Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ ). S-Methylprotonen von Dimethylsulfoxid erscheinen bei 2,62 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ); das entsprechende Signal von Dimethylsulfimid

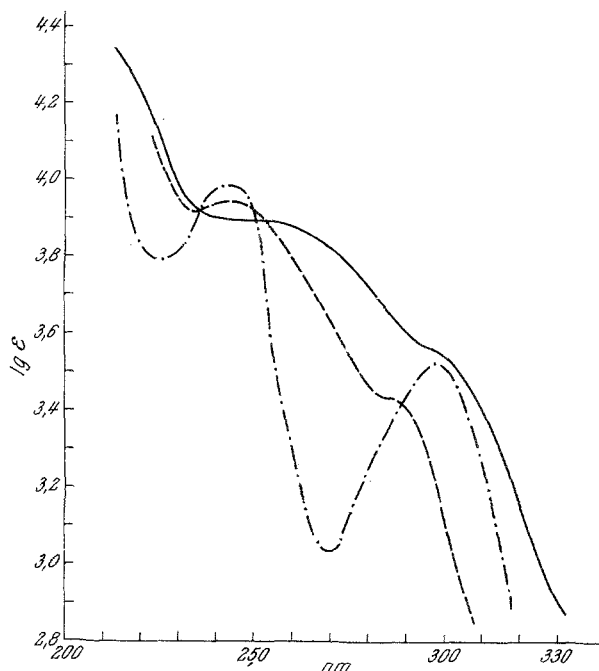


Abb. 2. UV-Spektren von 2,6-disubstituierten N-Aryl-S,S-dimethylsulfimiden

- — — N-2,4,6-Trimethylphenyl-S,S-dimethylsulfimid XVII
- - - - N-2-Methyl-4-chlor-6-methylthiomethylphenyl-S,S-dimethylsulfimid XIV
- · — · 2-Methyl-4-chlor-6-methylthiomethylanilin

$(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{NH}$  wurde bei 2,05 ppm ( $d_6$ -Benzol) gemessen<sup>12</sup>. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der S-Methylprotonen sind meist zu gering (Tab. 3), um eine eingehendere Diskussion von Substituenteneffekten zu ermöglichen; berücksichtigt man, daß die Unterschiede, die bei Sulfimiden mit Elektronendonator-Substituenten beobachtet wurden (die meisten der synthetisierten Sulfimide entsprechen diesem Typ), in den Bereich der Meßfehler fallen, ergeben sich keine qualitativen Widersprüche. Deutlicher sind die Effekte bei den Sulfimiden mit Nitrogruppen.

<sup>12</sup> F. Knoll, J. Gronebaum und R. Appel, Chem. Ber. **102**, 848 (1969).

Bei den sterisch gehinderten Sulfiniden lassen sich die Auswirkungen einer Verdrehung des Benzolringes auf die Lage der S-Methylprotonensignale angesichts des noch zu geringen Beobachtungsmaterials ebenfalls kaum diskutieren. Bei einer Verdrehung des Ringes wird zwar die Wechselwirkung zwischen dem aromatischen Bindungssystem und dem NS- $p_\pi$ - $d_\pi$ -Bindungssystem beeinträchtigt, dafür wird aber eine Wechselwirkung mit dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff wieder günstiger. Räumliche Betrachtungen sprechen eher gegen eine wesentliche Beeinflussung der Signallagen der S-Methylprotonen durch Ringstromeffekte, wie dies bei Acetonanilen beobachtet wurde<sup>13</sup> und wie dies auch von Ruff, Kucsman und Mitarbeitern<sup>14</sup> als Grund für die geringere chemische Verschiebung bei einigen Arylsulfonylsulfiniden (verglichen mit Alkylsulfonylsulfiniden) vermutet wurde.

Die Aromatenprotonensignale p-substituierter N-Arylsulfimide entsprechen einem  $A_2B_2$ -System; die chemischen Verschiebungen der o- und m-Protonen kennzeichnen die  $-N=SR_2$ -Gruppe eindeutig und ähnlich der  $-N=PR_3$ -Gruppe<sup>15</sup> als Donatorgruppe; die Verwandtschaft mit den als Akzeptorgruppen erkannten<sup>5</sup>  $-N=S=O$ -Gruppen ist also auch in dieser Hinsicht nur formal.

Eine interessante Frage ist, ob bei behinderter Drehbarkeit um die N-S-Bindungsachse infolge der Ausbildung einer  $p\pi$ - $d\pi$ -Bindung *syn*-*anti*-Isomere nachweisbar sein könnten. Bei den formal verwandten Acetonanilen konnte eine Mitarbeitergruppe von Staab<sup>13</sup> im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei der *syn*- bzw. der *anti*-ständigen Methylgruppe zugeordnete Signale beobachten und durch Bestimmung der Koaleszenztemperatur die freien Aktivierungsenthalpien für die *syn*-*anti*-Isomerisierung abschätzen. Bei den N-Arylsulfiniden sind die Verhältnisse — abgesehen von der Tatsache, daß keine „normale“ Doppelbindung vorliegt — insofern anders, als die Substituenten am Schwefel nicht wie die Substituenten am  $sp^2$ -hybridisierten C-Atom der Acetonanile in koplanarer Anordnung vorliegen; man kann nicht mehr recht von echten *syn*-*anti*-Stellungen der Methylgruppen sprechen. Ein zusätzlicher Aspekt, der berücksichtigt werden muß, ergab sich aus Röntgenstrukturuntersuchungen von Kucsman<sup>4</sup> an Alkylsulfonylsulfiniden, welche zumindest für den kristallinen Zustand auf eine *trans*-Stellung der einsamen Elektronenpaare am Stickstoff bzw. am Schwefel als stabilste Anordnung hinwiesen. Ähnliche Verhältnisse können auch für N-Arylsulfimide angenommen werden, bei denen diese Orientierung

<sup>13</sup> D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, Ann. Chem. **708**, 36 (1967).

<sup>14</sup> F. Ruff, A. Kucsman, I. Schuster und I. Kapovits, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **58**, 85 (1968).

<sup>15</sup> H. Goetz und D. Probst, Ann. Chem. **715**, 1 (1968).

noch zusätzlich durch die Vermeidung sterischer Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen und den o-Stellen des Arylringes begünstigt wird (Abb. 3). Die im Vergleich zu Acetonanilen anderen sterischen Verhältnisse dürften auch bewirken, daß bei N-Arylsulfimiden eine koplanare Anordnung von aromatischem Ringsystem und NS-Bindungssystem weit weniger durch Abstoßungswechselwirkungen zwischen Methylgruppen und o-Wasserstoffatomen behindert wird wie in Acetonanilen, bei denen auch o,o'-unsubstituierte Phenylringe bevorzugt eine verdrehte Konformation einnehmen<sup>13</sup>, während dies bei N-Arylsulfimiden nur bei entsprechender o,o'-Disubstitution der Fall sein dürfte. Es ist aus diesen Gründen schon fraglich, ob eine Aufspaltung des Methylsignals beobachtet werden kann, da sich bei der zu erwartenden stabilsten Anordnung die Methylgruppen in angenähert äquivalenten Umgebungen befinden. *Kuczman*<sup>14</sup> vermochte bei Arylsulfonylsulfimiden, bei denen eine nicht äquivalente Lage der Methylgruppen eher zu erwarten ist, keine Aufspaltung zu beobachten, und auch wir erhielten bei Untersuchung des N-2-Chlorphenylsulfimids (V) bis  $-60^\circ$  nur ein scharfes Signal für die Protonen der beiden Methylgruppen.

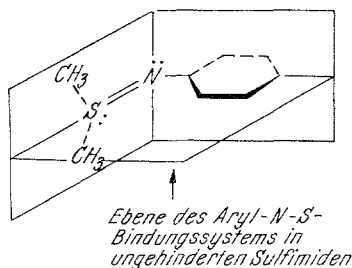


Abb. 3. Modell für den sterischen Bau eines N-Aryl-S,S-dimethylsulfimids

### Dipolmomentmessungen

Zur Ergänzung der spektralen Daten wurden die Dipolmomente des o-, m- bzw. p-Chlorphenyl-S,S-dimethylsulfimids in Dioxanlösung gemessen. Folgende Werte wurden erhalten: o-Chlorphenylsulfimid (V) 1,56 D, m-Chlorphenylsulfimid (VI) 1,61 D und p-Chlorphenylsulfimid (VII) 1,81 D. Verglichen mit dem ebenfalls in Dioxanlösung gemessenen und mit Literaturwerten<sup>16</sup> übereinstimmenden Dipolmoment von Chlorbenzol (1,60 D) sowie mit den in Dioxan gemessenen Dipolmomenten der Chloraniline<sup>17</sup> (o: 1,97 D, m: 3,06 D, p: 3,36 D) erscheinen diese Werte recht niedrig. Dimethylsulfoxid weist ein Dipolmoment von 4,3 D auf<sup>18</sup>. Triarylphosphinphenylimin  $Ar_3P=NAr$  zeigt ein Dipol-

<sup>16</sup> B. C. Curran, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 830 (1942).

<sup>17</sup> C. W. N. Cumper und A. Singleton, J. Chem. Soc. [London] **1968 B**, 645.

<sup>18</sup> N. Kharasch und B. S. Thyagarajan, Quart. Rep. on Sulfur Chem., Vol. 1, Nr. 1 (1966), S. 81.

moment von 4,4 D<sup>19</sup>; an Arylphosphin-(p-nitrophenyl)-iminen, bei denen allerdings die p-Nitrogruppe eine stark polare, merocyaninartige Ladungsverteilung induziert, wurden außerordentlich hohe Dipolmomente gemessen<sup>15</sup> (9,3—10,7 D). An m-Chlor-N-sulfinylanilin, bei welchem die Bindungsmomente der S—N- und der S—O-Bindung einander entgegengerichtet sind, wurde in Dioxan ein Dipolmoment von 1,72 D gemessen<sup>5</sup>.

Tabelle 3. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von N-Aryl-S,S-dialkylsulfimiden

Substitution am Aryling		Protonensignale ( $\delta$ in ppm; bezogen auf <i>TMS</i> als Standard; Lösungsmittel CDCl <sub>3</sub> )		
		S-Alkyl-	Aromatische Protonen	Andere Protonen
a) S,S-Dialkylsulfimide:				
I	H	2,59	6,7 —7,3	—
II	2,3-Benzo	2,50	6,6 —7,9	—
III	2-CH <sub>3</sub>	2,58	6,5 —7,1	2,23
IV	4-CH <sub>3</sub>	2,53	6,7 —7,05	2,20
V	2-Cl	2,58	6,45—7,3	—
VI	3-Cl	2,56	6,5 —7,2	—
VII	4-Cl	2,60	6,6 —7,1	—
VIII	4-Br	2,58	6,7 —7,3	—
IX	2-CH <sub>3</sub> -4-Cl	2,53	6,55—6,95	2,20
X	2-CH <sub>3</sub> -4-Br	2,59	6,5 —7,2	2,20
XI	4-CH <sub>3</sub> O	2,52	6,83	3,74
XII	4-NO <sub>2</sub>	2,75	6,7 —8,2	—
XIII	3-NO <sub>2</sub>	2,71	7,15—7,65	—
XIV	2-CH <sub>3</sub> -4-Cl-6-CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub>	2,60—2,70*	7,1	2,06
				2,27
				3,72
XVII	2,4,6-Trimethyl	2,60	6,85	2,22
				2,24
XVIII	2,4,6-Tribrom	2,77	7,6	—
b) Andere Sulfimide:				
XV	N-4-Chlorphenyl-S,S-diäthylsulfimid	1,30 (Triplett) 2,82 (Quartett)	6,8 —7,15	—
XVI	N-4-Chlorphenyl-S,S-tetramethylsulfimid	1,8 —3,3 (Multiplett)	6,7 —7,2	—

\* Konnte nicht völlig rein erhalten werden; durch anwesende Aniline wird, wie auch in anderen Fällen beobachtet werden konnte, die Lage der S-Methylprotonen deutlich beeinflusst.

<sup>19</sup> G. M. Phillips, J. S. Hunter und L. E. Sutton, J. Chem. Soc. [London] 1945, 146.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von N-Aryl-S,S-dialkylsulfimiden (u. a. auch die Lage der als NS-Valenzschwingung angesehenen Bande bei 890—920  $\text{cm}^{-1}$ ) lassen ein höheres, dem C—Cl-Bindungsmoment gleichgerichtetes Gruppenmoment der Dimethylsulfimidgruppe in Richtung der Aryl—C—N-Bindung erwarten, als sich aus den tatsächlich gemessenen Werten errechnen läßt (nur ca. 0,2 D). Dieser Widerspruch mit der Erwartung läßt sich unseres Erachtens nur so erklären, daß das Aryl—C—N-Bindungsmoment bei N-Arylsulfimiden nicht — wie etwa in p-Chloranilin — dem Bindungsmoment einer Aryl—C—Cl-Bindung in p-Stellung gleichgerichtet, sondern entgegengerichtet ist, und damit auch das Moment der N—S-Bindung zum Teil kompensiert. Die schon auf Grund der anderen, spektralen Daten angenommene koplanare Anordnung des Aryl—N—S-Bindungssystems verhindert die Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff mit dem aromatischen Bindungssystem, die bei Arylaminen das sonst zum Stickstoff gerichtete Moment umkehrt. Die erhöhte Elektronegativität des  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Stickstoffs und vor allem das durch das einsame Elektronenpaar am Stickstoff verursachte atomare Dipolmoment können so zu dem relativ niedrigen Gesamtmoment beitragen.

Die bisherigen Ergebnisse können somit folgendermaßen zusammengefaßt werden: N-Aryl-S,S-dialkylsulfimide enthalten ein zum aromatischen Ring koplanares N—S-Bindungssystem mit einer relativ stark polarisierten  $\text{p}_\pi$ — $\text{d}_\pi$ -Doppelbindung; dieses N—S-Bindungssystem steht in Wechselwirkung mit dem aromatischen Bindungssystem. Für das Stickstoffatom ist eine relativ hohe Nukleophilie zu erwarten. In der stabilsten Anordnung sind die S-Methylgruppen vermutlich vom Arylring abgewendet. In 2,6-disubstituierten Arylsulfimiden ist der aromatische Ring aus der Ebene des N—S-Bindungssystems herausgedreht.

### Experimenteller Teil

Die Darstellung der N-Aryl-S,S-dialkylsulfimide erfolgte nach den in der voranstehenden Arbeit<sup>1</sup> gemachten Angaben. Die IR-Messungen erfolgten an Lösungen ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ), Suspensionen (Nujol) bzw. bei nichtkristallisierenden Ölen auch an unverdünnten Proben (Spektrometer Perkin-Elmer 237). Die UV-Messungen wurden mit einem Spektrometer 505 von Bausch & Lomb, die  $^1\text{H}$ -NMR-Aufnahmen mit einem 60-MHz-Spektrometer (Varian) durchgeführt. Die Bestimmung der Dipolmomente erfolgte durch Messung der Dielektrizitätskonstanten und Brechungsindizes von Dioxanlösungen bei 20° nach Hedestrand<sup>20</sup> (Dipolmeter DM 01 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten GmbH., Weilheim; Eintauchrefraktometer Zeiss).

<sup>20</sup> G. Hedestrand, Z. Physik. Chem. B 2, 428 (1929).

Herrn Prof. Dr. *K. Kratzl* danken wir für sein stetes Interesse und die Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. *J. Derkosch* danken wir für wertvolle Hinweise und Diskussion. Herrn Prof. Dr. *F. Kohler* danken wir für die Erlaubnis, die Dipolmessungen in seinem Laboratorium durchführen zu können. Fr. *H. Martinek* danken wir für die Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Der eine von uns (*W. V.*) dankt für die Unterstützung aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.