

ZUR STRUKTUR VON ORGANOSCHWEFELVERBINDUNGEN XIV (1)
STEREOCHEMIE UND SELEKTIVE NMR-LÖSUNGSMITTELEFFEKTE
BEI SULFOXIDEN

W. Amann und G. Kresze

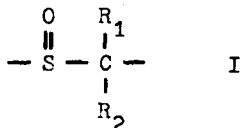
Arbeitsgemeinschaft für Strukturchemie der
Technischen Hochschule München

(Received in Germany 19 August 1968; received in UK for publication 22 August 1968)

Es ist bekannt, dass die spezifische Solvatisierung einer polaren Gruppe durch Benzol in der Weise erfolgt, dass im Stosskomplex das positive Ende des Bindungsdipols des gelösten Moleküls möglichst nahe über der sechszähligen Symmetrieachse des Benzolmoleküls, das negative Ende aber möglichst weit davon entfernt zu liegen kommt (2,a-c).

Eine Sulfinylgruppe sollte demnach von Benzol-Lösungsmittelmolekülen bevorzugt am positivierten S-Atom solvatisiert werden. Andererseits findet bei Sulfoxiden in protonischen Lösungsmitteln wie Methanol oder Trifluoressigsäure über Wasserstoffbrückenbindungen bzw. durch weitgehende Protonisierung eine Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem O-Atom, also dem negativen Ende des SO-Bindungsdipols statt (3).

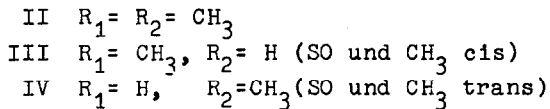
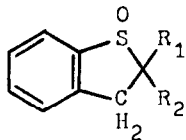
Durch diese spezifischen Solvatisierungseffekte an der SO-Gruppe sollten in einem starren Strukturelement I die chemischen



- ⊙ Die reinen Diastereomeren III (Smp. 38°) und IV (Smp. 44°) wurden aus dem bei der Oxydation des entsprechenden Sulfids erhaltenen Gemisch der beiden Sulfoxide auf zwei Wegen erhalten: a) durch Chromatographie an Kieselgel mit Essigester als Lösungsmittel; b) über ihre HgCl₂-Addukte (nach C.R. Johnson und D. McCants jr., J. Am. Chem. Soc. 87, 1109 (1965)).

Verschiebungen von R_1 bzw. R_2 charakteristisch beeinflusst werden.

Wir haben nun im Rahmen unserer Untersuchungen über das spektrochemische Verhalten verschiedener Benzothiacyclene (4), bei den Sulfoxiden II-IV, die das Strukturelement I



in weitgehend starrer Anordnung enthalten, die NMR-Spektren unter folgenden Bedingungen aufgenommen:

1. Bei gleichbleibender Konzentration an Sulfoxid wurden verschiedene Lösungsmittelgemische $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_6$ und $\text{CCl}_4/\text{CD}_3\text{OD}$, ferner das Lösungsmittel Trifluoressigsäure verwendet.
2. Vorgegebene Mengen Sulfoxid wurden mit steigenden Teilen C_6H_6 oder CCl_4 verdünnt.
3. An Lösungen von II in Brombenzol, Chinolin und Trichloroessigsäure wurden Temperatureffekte untersucht.

Die Lösungsmittel-, Konzentrations- und Temperatureffekte auf die chemische Verschiebung der Methylprotonen in II-IV sind in den Abbildungen 1-3 dargestellt.

Je nach der Stellung der CH_3 -Gruppe - cis oder trans zur SO-Bindung im Strukturelement I - werden die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen durch spezifische Lösungsmittelleffekte in charakteristischer Weise beeinflusst: Im aromatischen Lösungsmittel C_6H_6 werden - im Vergleich zu CCl_4 - die Signale der relativ abgeschirmten Methylprotonen (in II und IV) nach höherer Feldstärke verschoben, die Signale der relativ entschirmten Methylprotonen (in II und III) ändern ihre Lage nur geringfügig. In den protonischen Lösungsmitteln CD_3OD und Trifluoressigsäure werden dagegen - wieder im Vergleich zu CCl_4 - die Signale der relativ entschirmten Methylprotonen (in II und III) nach niedrigerer Feldstärke verschoben, während die

⊗ Spektrometer: Varian A 60, innerer Standard: TMS, Proben-temperatur: 27° .

Lösungsmittel-, Konzentrations- und Temperatureffekte auf δCH_3

Abbildung 1

Sulfoxid (Einwaage)	μl		δCH_3 in ppm			μl		δCH_3 in ppm		
	CCl_4	C_6H_6	1.4	1.2	1.0	CCl_4	CD_3OD	1.6	1.4	1.2
II (100 mg)	---	190				---	190			
	45	145				130	60			
	145	45				170	20			
	190	---				190	---			
						190 μl TFE				
III (100 mg)	---	190				---	190			
	125	65				125	65			
	165	25				165	25			
	190	---				190	---			
						190 μl TFE				
IV (100 mg)	---	190				---	190			
	125	65				125	65			
	165	25				165	25			
	190	---				190	---			
						190 μl TFE				

Abbildung 2

Sulfoxid (Einwaage)	μl C_6H_6	δCH_3 in ppm			μl CCl_4	δCH_3 in ppm		
		1.4	1.2	1.0		1.6	1.4	1.2
II (250 mg)	-8000				90			
	720				210			
	210				720			
	70				4500			
III (250 mg)	2000				100 \oplus			
	800				500 \oplus			
	200				1600 \oplus			
IV (250 mg)	2000				100 \oplus			
	800				500 \oplus			
	200				1600 \oplus			
	50							

\oplus δCH_3 an Gemisch III + IV (ca. 1:2) bestimmt.

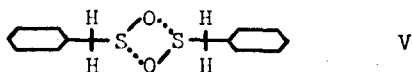
Abbildung 3

Sulfoxid (Einwaage)	Lösungsmittel	Temperat. ($^{\circ}\text{C}$)	δCH_3 in ppm $\oplus\oplus$			
			1.6	1.4	1.2	1.0
II (120 mg)	Brombenzol (400 μl)	30				
		100				
		140				
II (120 mg)	Chinolin (500 μl)	30				
		100				
		160				
II (120 mg)	Trichloressigsäure (750 mg)	60				
		100				
		140				

$\oplus\oplus$ innerer Standard: Mesitylen

der relativ abgeschirmten Methylprotonen nur wenig beeinflusst werden (vgl. Abb.1). Eine entsprechende spezifische Verschiebung des Signals jeweils nur einer Methylgruppe in den Spektren der Sulfoxide II und III bzw. IV ist auch bei der Messung der Konzentrationseinflüsse in CCl_4 und C_6H_6 (vgl. Abb.2) und der Temperatureinflüsse in Brombenzol, Chinolin und Trichloressigsäure (vgl. Abb.3) zu beobachten.

Von Watson und Eastham (5) wurden Temperatureinflüsse auf das NMR-Spektrum des 2-Thiaindan-2-oxids als Auswirkung von Assoziationseffekten gedeutet: Die Autoren nehmen an, dass bei genügend tiefer Temperatur in CDCl_3 -Lösung ein Dimeres der Struktur V vorliegt, in dem die CH_2 -Protonen magnetisch gleichwer-



tig sind; die bei höheren Temperaturen beobachtete Aufspaltung des CH_2 -Singulettts in ein AB-System wird auf Abnahme der Bindungsfestigkeit im bimolekularen Assoziat zurückgeführt.

Wir glauben, dass zumindest bei unseren Sulfoxiden II-IV keine Assoziationseffekte dieser Art eine Rolle spielen, denn mit steigender Verdünnung von II mit CCl_4 sollte in diesem Falle der Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen der CH_3 -Protonen grösser, statt - wie beobachtet - kleiner werden. Entsprechend sollte auch Verdünnung von II mit Benzol und Temperaturerhöhung bei den Lösungen von II in Brombenzol oder Chinolin eine gleichsinnige anstelle der gefundenen gegensinnigen Verschiebung der CH_3 -Signale bewirken. Auch eine andersartige Assoziation der Sulfoxide über (S-O...S)-Bindungen (6,7) liegt offenbar nicht vor, denn eine Dissoziation solcher Aggregate durch Verdünnungs- oder Temperatureinflüsse sollte jeweils zu einer Verschiebung beider CH_3 -Signale von II führen.

Die auffallenden Änderungen der chemischen Verschiebungen der Methylprotonen nach Abb. 1-3 können vielmehr als stereospezifische Solvatisierungseffekte an der SO-Bindung verstanden werden;

Bei der Wechselwirkung der SO-Gruppe mit Benzol wird im Stosskomplex die chemische Verschiebung der vom negativen Ende des SO-Bindungsdipols am weitesten entfernten Methylprotonen am

meisten beeinflusst; deshalb führt hoher Benzolanteil im $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_6$ -Gemisch, ferner Verdünnung der Sulfoxidlösungen mit Benzol sowie Temperaturerniedrigung in Brombenzol und Chinolin zu einer verstärkten Abschirmung der trans zur SO-Bindung stehenden CH_3 -Gruppe.

Bei der Wechselwirkung der SO-Gruppe mit protonischen Lösungsmitteln wird die chemische Verschiebung der dem O-Atom benachbarten cis-ständigen CH_3 -Protonen mehr beeinflusst als die der entfernteren trans-ständigen CH_3 -Gruppe, und zwar werden die zur SO-Bindung cis-stehenden CH_3 -Protonen in CD_3OD und Trifluoressigsäure sowie in Trichloressigsäure bei niedriger Temperatur besonders stark entschirmt.

Die entsprechenden Effekte zeigen sich auch bei den Signallagen der Methinprotonen \ominus von III und IV (Tabellen 1 u.2).

Tabelle 1

Δ -Werte (in ppm) bei den CH_3 - und CH-Protonen der Sulfoxide II-IV

		$\Delta = \delta_{\text{CCl}_4} - \delta_{\text{CF}_3\text{COOH}}$			$\Delta = \delta_{\text{CCl}_4} - \delta_{\text{C}_6\text{H}_6}$		
		II	III	IV	II	III	IV
CH_3	cis	-0.34	-0.29	---	+0.04	+0.09	---
	trans	-0.16	---	-0.12	+0.24	---	+0.28
CH	cis	---	---	-0.8	---	---	+0.1
	trans	---	-0.4	---	---	+0.3	---

Tabelle 2

δ -Werte (in ppm) der CH_3 - und CH-Protonen der Sulfoxide II-IV
(Konzentration: 100 mg Sulfoxid/190 μl Lösungsmittel)

		in CF_3COOH			in CCl_4			in C_6H_6		
		II	III	IV	II	III	IV	II	III	IV
CH_3	cis	1.71	1.62	---	1.37	1.33	---	1.33	1.24	---
	trans	1.38	---	1.41	1.22	---	1.29	0.98	---	1.01
CH	cis	---	---	4.2	---	---	3.4	---	---	3.3
	trans	---	3.6	---	---	3.2	---	---	2.9	---

\ominus Die Spektren der Sulfoxide III und IV sind im Bereich der CH- und CH_2 -Resonanzen sehr komplex; der ungefähre Wert ($\Delta F = \pm 0.1$ ppm) für die chemische Verschiebung des Methinprotons von IV wurde jeweils durch Entkopplung eingegrenzt; beim Sulfoxid II zeigen das CH-Proton und die CH_2 -Gruppe zusammen nur ein relativ schmales Multiplett (beim CH_2 -Signal ist virtuelle Kopplung mit den Methylenprotonen erkennbar), dessen "Schwerpunkt" als Mass ($\Delta F = \pm 0.1$ ppm) für δ_{CH} angenommen wurde.

Zum Beispiel tritt bei der cis-CH-Resonanz des Isomeren IV in Benzol bezogen auf CCl_4 eine relativ kleine Verschiebung $\Delta = \delta_{\text{CCl}_4} - \delta_{\text{C}_6\text{H}_6}$ auf, die Verschiebung des trans- CH_3 -Signals ist aber vergleichsweise gross; beim Isomeren III dagegen ist die Verschiebung Δ der trans-CH-Resonanz grösser als die des cis- CH_3 -Signals (vgl.Tab.1). Die CH-Resonanzen liegen beim Isomeren IV (CH cis zu SO) bei niedrigerem Feld als beim Isomeren III (CH trans zu SO), während die CH_3 -Signale den umgekehrten Gang aufweisen (vgl.Tab.2).

Auf Grund der selektiven NMR-Lösungsmittelleffekte auf die CH_3 - und CH-Resonanzen kann dem Sulfoxid III die cis- und dem Sulfoxid IV die trans-Konfiguration (bezüglich CH_3 und SO) zugeordnet werden. Durch den Anisotropieeffekt der Sulfinylgruppe werden zur SO-Bindung cis-ständige α -CH- und $-\text{CH}_3$ -Protonen im Vergleich zu den trans-ständigen entschirmt.

Die Ergebnisse über den Anisotropieeffekt der SO-Gruppe stehen in Uebereinstimmung mit früheren Untersuchungen an fünf- und sechsgliedrigen cyclischen Sulfoxiden und Sulfiten (8-11) \odot .

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis:

- (1) XIII.Mitt.: G.Kresze u.W.Amann, Spectrochim.Acta, im Druck
- (2) a) J.V.Hatton u.R.E.Richards, Mol.Phys. 3, 253 (1960)
b) J.Ronayne u.D.H.Williams, Chem.Comm. 1966, 712 und J.Chem.Soc.(B) 1967, 540
c) T.Ledaal, Tetrahedron Letters 1968, 1683
- (3) Ref.in N.Kharasch: Organic Sulfur Compounds, Vol.I, S.154 ff. von H.H.Szmant, Pergamon Press 1961
- (4) Dissertation W.Amann, Technische Hochschule, München 1967
- (5) R.F.Watson u. J.F.Eastham, J.Am.Chem.Soc. 87, 664 (1965)
- (6) J.J.Lindberg, J.Kenttämäa und A.Nissema, Suomen Kemistilehti B 34, 156 (1961)
- (7) R.H.Figueroa, E.Roiq und H.H.Szmant, Spectrochim.Acta 22, 587 (1966)
- (8) J.G.Pritchard u.P.C.Lauterbur, J.Am.Chem.Soc. 83, 2105 (1961)
- (9) Yu.Yu.Samitov, Doklady Akad.Nauk SSSR, 164, 347 (1965)
- (10) K.W.Buck, A.B.Foster, W.D.Pardoe, M.H.Qadir u.J.M.Webber, Chem.Comm. 1966, 759
- (11) E.Jonsson, Arkiv Kemi 26, 357 (1967)

\odot Bezüglich des Einflusses der SO-Bindung auf das am Benzolring o-ständige Proton in Benzothiacyclen-S-oxiden vgl.(4).