

PHYSIKALISCHE DATEN VON  
N-p-TOLYLSULFONYL-SULFIL- UND -PHOSPHIN-IMINEN

Horst Goetz und Jochen Schmidt

Lehrgebiet für Theoretische Organische Chemie der Technischen Universität  
Berlin, Germany

(Received in Germany 13 April 1971; received in UK for publication 3 May 1971)

Nach früheren Arbeiten (1, 2, 3) über N-Acyl- und N-p-Tolylsulfonyl-sulfilimine (1) und einer MO-Berechnung von Systemen RR'SNCOR'' mit einer modifizierten  $\omega$ -Methode (4) wurden kürzlich wieder die Bindungsverhältnisse im System RR'SNSO<sub>2</sub>R'' aus IR- und UV-Befunden an 1 empirisch diskutiert (5).

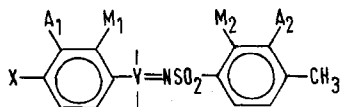
Als experimentelle Grundlage für vergleichende MO-Berechnungen der Systeme ArSNSO<sub>2</sub>Ar und ArPNSO<sub>2</sub>Ar haben wir in diesem Zusammenhang die Dipolmomente  $\mu_{\text{exp}}$  (6), UV- (7) und NMR-Spektren (8) der N-p-Tolylsulfonyl-(p-X-phenyl-methyl-sulfil)-imine (1a-g) mit X = H (a), Cl (b), CH<sub>3</sub>O (c), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N (d), Br (e), CH<sub>3</sub>CO (f) und O<sub>2</sub>N (g) und der N-p-Tolylsulfonyl-(p-X-phenyl-dipropyl-phosphin)-imine (2a-d) untersucht. Zusätzliche Messungen wurden am N-p-Tolylsulfonyl-(dimethyl-sulfil)-imin (3) und am p-Dimethylaminophenyl-methyl-sulfoxid (4) durchgeführt. Die Verbindungen 1a-g erhielten wir nach Kucsman et al. (2), 2a-d wurden analog Mann et al. (9) dargestellt. Die früher publizierten UV-Spektren (3, 5) konnten wir ergänzen, diese und die bisher unbekanntenen Meßdaten ( $\mu_{\text{exp}}$  in D; UV-Maxima  $\bar{\nu}$  in cm<sup>-1</sup> (log  $\epsilon$ );  $\delta$ -Werte in ppm) sind in den folgenden Tabellen angeführt. Ihre MO-Interpretation werden wir an anderer Stelle diskutieren.

Tabelle 1. Schmelzpunkte, Analysen,  $\mu_{\text{exp}}$ -Werte, UV-Maxima.

Verb. F	Analyse %	Lit. (Darst.)	$\mu_{\text{exp}}$	$\bar{\nu}$ (1. Bande) $\bar{\nu}$ (2. Bande)		Lit. (UV)
				C	H	
<u>1a</u>	132°	2, 9, 10	7.46	44200(4.25)	39000(3.26)	3, 5
					37900(3.19)	
					37100(3.02)	
<u>b</u>	113°	10	6.57	43500(4.39)	38200(3.35)	5
<u>c</u>	146°	2	7.75	41800(4.29)	37000(3.57)	3
					35600(3.24)	

Tabelle 1. (Fortsetzung).

Verb. F	Analyse %	C	H	N	Lit. (Darst.)	$\mu_{\text{exp.}}$	$\bar{\nu}$ (1. Bande)	$\bar{\nu}$ (2. Bande)	Lit. (UV)
1d	154°	Ber. 57.11	5.99	8.33	-	8.87	44600(4.25)	34600(4.36)	-
		Gef. 57.17	6.09	8.31					
e	124°				2, 11	6.62	42800(4.40)	38200(3.48)	3
	f	176°	Ber. 57.29	5.11	4.18	-	6.18	42700(4.33)	35700(3.48)
		Gef. 57.37	5.10	4.23					
g	161°				2, 10	6.73	43300(4.25)	39100(4.03)	3, 5
	2a	85°	Ber. 62.79	7.21	3.85	-	6.96	45100(4.26)	39700(2.83)
		Gef. 62.85	7.23	3.99	38700(2.95)			37800(3.02)	36800(2.89)
b	117°	Ber. 57.35	6.33	3.52	-	6.41	43800(4.48)	38800(2.93)	-
		Gef. 57.42	6.31	3.60			37800(2.94)	36300(2.66)	
c	95°	Ber. 61.04	7.17	3.56	-	7.24	42500(4.40)	38100(3.32)	-
		Gef. 60.67	7.16	3.71			37300(3.25)	35900(3.02)	
d	120°	Ber. 62.04	7.69	6.89	-	8.76	45000(4.26)	35600(4.44)	-
		Gef. 61.87	7.70	6.89					
3	161°				10, 11	7.02	-	-	-
4	70°	Ber. 58.98	7.14	7.64	-	5.42	-	-	-
		Gef. 59.23	6.84	7.61					

Tabelle 2.  $\delta$ -Werte der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, zugeordnet nach dem Kopplungsmechanismus (Y = P, oder S):

Verb.	A <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (S)	CH <sub>3</sub> (Ph.)
1a	-	-	7.16	7.75	2.84	2.35
b	7.44	7.67	7.17	7.74	2.84	2.36
c	6.95	7.62	7.14	7.72	2.80	2.34
d	6.64	7.49	7.13	7.72	2.79	2.33

Tabelle 2. (Fortsetzung).

Verb.	A <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (S)	CH <sub>3</sub> (Ph.)
<u>le</u>	-	-	7.18	7.74	2.87	2.36
<u>f</u>	8.07	7.81	7.20	7.78	2.88	2.36
<u>g</u>	8.34	7.94	7.21	7.77	2.94	2.37
<u>2a</u>	-	-	7.20	7.87	-	2.36
<u>b</u>	7.55	7.81	7.19	7.83	-	2.36
<u>c</u>	6.96	7.66	7.17	7.83	-	2.36
<u>d</u>	6.69	7.53	7.17	7.85	-	2.36

## Literatur und Anmerkungen

1. Á. Kucsman, I. Kapovits und F. Ruff, *Acta Chim. Acad. Sci. Hungaria* **40**, 75 (1964); Á. Kucsman, A. Kálman und I. Kapovits, *Ibid.* **53**, 97 (1967); Á. Kucsman, I. Kapovits und F. Ruff, *Ibid.* **54**, 153 (1967); Á. Kucsman, F. Ruff, S. Sólyom und T. Szirtes, *Ibid.* **57**, 205 (1968); F. Ruff, Á. Kucsman, I. Schuster und I. Kapovits, *Ibid.* **58**, 85 (1968); Á. Kucsman, F. Ruff und I. Kapovits, *Tetrahedron* **22**, 1575 (1966); Á. Kucsman, F. Ruff, I. Kapovits und J. G. Fischer, *Ibid.* **22**, 1843 (1966).
2. Á. Kucsman, I. Kapovits und M. Balla, *Tetrahedron* **18**, 75 (1962).
3. Á. Kucsman, F. Ruff und I. Kapovits, *Acta Chim. Acad. Sci. Hungaria* **50**, 325 (1966).
4. P. Mezey, *Ibid.* **65**, 389 (1970).
5. K. Tsujihara, N. Furukawa und S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43**, 2153 (1970).
6. Bei 20° in Benzol nach dem Le Fèvre-Verfahren bestimmt; R. J. W. Le Fèvre, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 1 (1950); vgl. auch K. B. Everard, R. A. W. Hill und L. E. Sutton, *Ibid.* **46**, 417 (1950).
7. Messung in CH<sub>3</sub>OH mit Cary-Spektrograph, Modell 14; ausgewertet über Cary-Off-Line-Digital-Systeme mit Varian-Computer 620/i.
8. Messung in CDCl<sub>3</sub> mit Varian A 60.
9. F. G. Mann und E. J. Chaplin, *J. Chem. Soc.* **1937**, 527; F. G. Mann und W. J. Pope, *Ibid.* **1922**, 1052.
10. K. Tsujihara, N. Furukawa, K. Oae und S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 2631 (1969).
11. D. S. Tarbell und C. Weaver, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 2939 (1941).