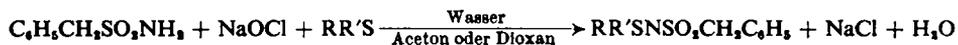


Dabei wurde als Argument für Struktur I die Resolvierbarkeit auf optische Antipoden der nicht struktursymmetrischen ($R \neq R'$) Sulfilimine herangezogen. Bereits im Jahre 1953 hat der eine von uns darauf hingewiesen, dass dieser stereochemische "Beweis" des Charakters der SN Bindung unbefriedigend ist, da sich die optische Isomerie der Sulfilimine auch dann zwanglos deuten lässt, wenn man ihnen die Struktur II mit einer SN Doppelbindung zuschreibt.³⁻⁵

In der Literatur waren bisher keine experimentellen Daten angeführt worden, die eine eindeutige Entscheidung zwischen den beiden Strukturmöglichkeiten (I und II) ermöglicht hätten. Deshalb wird auch heute noch (oft nur stillschweigend) die Zulässigkeit der Argumentation von Phillips anerkannt und zur Charakterisierung der Struktur der Sulfilimine Formel I gebraucht.⁶⁻⁸ Allerdings wird auch immermehr Formel II gebräuchlich, doch wurzelt dies nur in einer vermuteten Strukturanalogie der Sulfilimine und der Sulfoxyde; in den Sulfoxyden wird nämlich die Multiplizität der SO Bindung von vielen Autoren angenommen.

Die Aufklärung des Bindungssystems der N-Sulfonyl-sulfilimine ermöglichte die IR spektroskopische Untersuchung der N-*p*-Tolylsulfonyl-, N-Benzylsulfonyl- und N-Methansulfonyl-sulfilimine.

N-Benzylsulfonyl-sulfilimine, die einen bisher unbekanntem Verbindungstyp darstellen, konnten aus Benzylsulfonamid und den entsprechenden Thioäthern mit Hilfe der etwas abgeändert durchgeführten Mann-Pope-Kondensation⁹ gewonnen werden:



1. *Allgemeine Kennzeichnung der IR Spektren der N-Sulfonyl-sulfilimine; Assignment der S=N Bande; Doppelbindungscharakter der SN Bindung.* Der zumeist charakteristische Anteil der IR Spektren der N-Sulfonyl-sulfilimine ist im Bereich $1300-900\text{ cm}^{-1}$ aufzufinden. Hier erscheinen wenigstens drei Banden grosser Intensität, und zwar in den Intervallen $1300-1270$, weiterhin $1150-1100$ und schliesslich $1020-935\text{ cm}^{-1}$. Die ersten zwei Banden sind der asymmetrischen, bzw. symmetrischen Valenzschwingung der SO_2 Gruppe,¹⁰ die dritte der SN Doppelbindung zuzuordnen.

Wagner und Banholzer haben in einer vorläufigen Mitteilung¹¹ kurz darauf hingewiesen, dass die Bande, die im Bereich $935-980\text{ cm}^{-1}$ im IR Spektrum cyclischer Sulfilimine auftritt, der S=N Bindung zuzuordnen ist, doch wurde diese Aussage nicht näher begründet. Die diesbezüglichen IR Spektren und ihre theoretische

³ Á. Kucsmán, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 3, 47 (1953).

⁴ Á. Kucsmán, *Dissertation* Eötvös Universität, Budapest (1959).

⁵ Á. Kucsmán und I. Kapovits, *Organic Sulfur Compounds* (Herausgegeben von N. Kharasch) Band IV; Kap. 19. Pergamon Press, Oxford (im Druck).

⁶ A. Schöberl und A. Wagner, *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie* (4. Auflage) Band IX; S. 220. Thieme Verlag, Stuttgart (1955).

⁷ F. Klages, *Lehrbuch der Organischen Chemie* (2. Auflage) Band II; S. 129, 535. Walter de Gruyter, Berlin (1957).

⁸ F. Challenger, *Organic Sulfur Compounds* (Herausgegeben von N. Kharasch) Band I; Kap. 29., S. 340. Pergamon Press, Oxford (1961).

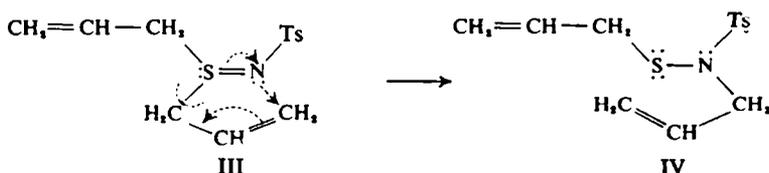
⁹ F. G. Mann und W. J. Pope, *J. Chem. Soc.* 121, 1052 (1922).

¹⁰ J. Petráněk und M. Večeřa, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 24, 2191 (1959).

¹¹ A. Wagner und R. Banholzer, *Angew. Chem.* 71, 311 (1959).

Deutung wurde auch in der eingehenden Mitteilung¹² der genannten Autoren nicht angegeben.

Die Assignation der S=N Bande liess sich da durch beweisen, dass die Bande bei 974 cm^{-1} im Spektrum des S,S-Diallyl-N-*p*-tolylsulfonyl-sulfilimins (III) im Spektrum des N-Allyl-N-allylthio-*p*-toluolsulfonamids (IV), das durch Allylwanderung aus III entsteht,¹³ nichtmehr aufzufinden ist, sondern anstatt dieser eine neue Bande bei 830 cm^{-1} auftritt, die der SN Einfachbindung entspricht; gleichzeitig werden auch die Frequenzen der SO₂ Banden zu charakteristischen Werten der Sulfonamide verändert (Spektrum 1 und 2).



Im Spektrum des Sulfilimins III liegt die SN Bande (974 cm^{-1}) zwischen zwei anderen Banden ($933, 985\text{ cm}^{-1}$); die letzteren sind den auf die Waggingschwingungen der Wasserstoffatome der CH₂=CH-Gruppe zuzuschreiben.

Der obere Teil des für die Valenzschwingung der SN Bindung kennzeichnenden Frequenzbereiches $1020\text{--}935\text{ cm}^{-1}$ deckt sich mit den entsprechenden Werten der Absorption der SO Gruppe von Sulfoxyden.¹⁴ Die geringe Verminderung der Frequenz der SN Bande der Sulfilimine im Verhältnis zur Frequenz der SO Bande der Sulfoxyde, lässt sich dadurch deuten, dass in den Sulfiliminen zum negativeren Atom der SN Bindung (d.h. zum Stickstoffatom) auch noch eine elektronensaugende Gruppe (die Acylgruppe) gebunden ist, weswegen die SN Bindung etwas stärker polarisiert wird als die SO Bindung. Das Auftreten der SN Bande bei einer niedrigeren Wellenzahl dürfte auch eine Folge dessen sein, dass—im Gegensatz zu den Sulfoxyden—in den Sulfiliminen das Stickstoffatom nicht nur mit dem Schwefelatom, sondern auch noch mit einer Gruppe grosser Masse (d.h. mit der Acylgruppe) verbunden ist.

Die oben angeführten Daten weisen eindeutig darauf hin, dass in den N-Sulfonyl-sulfiliminen die SN Bindung als Doppelbindung zu betrachten ist, die Struktur dieser Verbindungen ist somit mit Formel II zu kennzeichnen. Die Anwesenheit einer starken dπ-Bindung in den N-Sulfonyl-sulfiliminen ist eigentlich nicht überraschend. Es ist nämlich äusserst unwahrscheinlich, dass sich laut Formel I eine negative Ladung am Stickstoffatom des Systems S—N—SO₂ lokalisieren könnte, da ja dieses Stickstoffatom mit einem positiv geladenen Schwefelatom (das "Thioäther-Schwefelatom") und auch noch mit einem anderen, gleichfalls als Elektronenakzeptor fungierenden Schwefelatom (dem "Sulfon-Schwefelatom") verbunden ist. Es entspricht der theoretischen Erwartung, dass eine dπ-Bindung zwischen dem Thioäther-Schwefelatom und dem Stickstoffatom gebildet werden kann, da die vom Sulfon-Schwefelatom ausgehenden SO dπ-Bindungen die Neigung des Sulfon-Schwefelatoms eine weitere

¹² A. Wagner und R. Banholzer, *Chem. Ber.* **96**, 1177 (1963).

¹³ A. S. F. Ash, F. Challenger und D. Greenwood, *J. Chem. Soc.* 1877 (1951).

¹⁴ L. J. Bellamy, *Ultrarot-Spektrum und Chemische Konstitution* S. 267. Verlag D. Steinkopff, Darmstadt (1955).

$d\pi$ -Bindung zu bilden äusserst abschwächen (vgl. hierzu die Konkurrenztheorie von Jaffé¹⁵).

Eine genauere Charakterisierung des Bindungssystems der N-Sulfonyl-sulfilimine lässt sich auf Grund einer vergleichenden Untersuchung ihrer IR-Spektren herbeiführen. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die Lage der charakteristischen SN und SO₂ Banden gewissermassen von den an das Schwefelatom gebundenen Gruppen R und R', weiterhin von der am Stickstoffatom haftenden Acylgruppe abhängig ist. Die Deutung dieser Erscheinung soll untenfolgend angegeben werden.

2. Die Abhängigkeit der Frequenz der SO₂ Valenzschwingungen von der RR'SN Gruppe; die Wechselwirkung zwischen der SN und SO₂ Gruppe. Wegen der Zeretzlichkeit der Sulfilimine ohne Acylgruppe können keine Daten bezüglich der $\nu_{S-N(R)}$ Bande gewonnen werden. Es lässt sich jedoch die Wechselwirkung der Gruppen SN und SO₂ aus der Verschiebung der Frequenz der SO₂ Valenzschwingungen beurteilen. In Tabelle 1 sind einige IR spektroskopischen Daten der N-Sulfonyl-sulfilimine (RR'SNSO₂Q) und der Sulfonamide (QSO₂NH₂) verglichen.

TABELLE 1. FREQUENZEN DER ν_{SO_2} BANDEN UND DIE INTEGRALE ABSORPTION DER ZUR SYMMETRISCHEN VALENZSCHWINGUNG GEHÖRENDENDEN BANDE BEI SULFONAMIDEN UND N-SULFONYL-SULFILIMINEN IN CHLORFORM-LÖSUNG

Name	ν_{SO_2} asym (cm ⁻¹)	ν_{SO_2} sym (cm ⁻¹)	ν_{SO_2} (cm ⁻¹)	$A_{SO_2} \cdot 10^{-4}$ (sym)
<i>p</i> -Toluolsulfonamid	1352	1169	1260	1.2
N- <i>p</i> -Tolylsulfonyl-sulfilimine	1300	1145	1222	1.2
Benzylsulfonamid	1355	1160	1257	0.7
N-Benzylsulfonyl-sulfilimine	1300	1115	1207	1.0
Methansulfonamid	1351	1160	1255	0.8
N-Methansulfonyl-sulfilimine	1293	1130	1211	0.9

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, erscheinen die Absorptionsbanden der SO₂ Gruppe bei Sulfiliminen immer bei niedrigeren Wellenzahlen, als im Falle der entsprechenden Sulfonamide ($\Delta\nu_{SO_2}$: 38–50 cm⁻¹); die ν_{SO_2} Werte der Sulfilimine sind auch niedriger als die in der Literatur¹⁶ angegebenen ν_{SO_2} Werte der Sulfone ($\Delta\nu_{SO_2}$: 10–20 cm⁻¹). Für diese Verschiebungen dürften die mit der RR'SN Gruppe verbundenen induktiven und konjugativen Effekte gleichfalls verantwortlich sein. Bei der Erwägung der konjugativen Wechselwirkung muss jedoch berücksichtigt werden, dass bei den Sulfiliminen der Wert $\tilde{\nu}_{SO_2}$: 1207–1222 cm⁻¹ viel grösser ist, als der für die Sulfonatgruppe ermittelte¹⁶ Wert $\tilde{\nu}_{SO_2}$: 1120 cm⁻¹. (Den Grund dieses Vergleichs bildet die

Analogie der polaren Grenzstrukturen $\overset{\ominus}{\text{N}}-\overset{\oplus}{\text{S}}(\text{O})_2-$ und $:\overset{\oplus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{S}}(\text{O})_2-$). Dies bedeutet, dass in den Sulfiliminen die Wechselwirkung zwischen dem Schwefelatom der SO₂ Gruppe und dem damit verbundenen (elektronenreichen) Stickstoffatom weitaus nicht so intensiv sein kann, wie z.B. zwischen dem Schwefelatom und Sauerstoffatomen

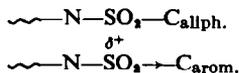
¹⁵ H. H. Jaffé, *J. phys. Chem.* **58**, 185 (1954).

¹⁶ L. J. Bellamy, *Organic Sulfur Compounds* (Herausgegeben von N. Kharasch) Band I; Kap. 6., S. 47. Pergamon Press, Oxford (1961).

der Sulfonatgruppe. Sollte nämlich diese Wechselwirkung bedeutend sein, müsste sich dies in einer sehr bedeutenden Frequenzverminderung der Banden der SO_2 Gruppe äussern. Dass im Falle der Sulfilimine die durchschnittliche Frequenz der SO_2 Banden doch ein wenig geringer ist, als bei den Sulfonamiden und Sulfonen, lässt sich auch damit begründen, dass in der polaren $d\pi$ -Bindung die Elektronegativität des Stickstoffatoms verhältnismässig gering ist, wodurch eine etwas stärkere Polarisierung der SO_2 Gruppe ermöglicht ist, als in den Sulfonamiden und Sulfonen. Die geringere Verminderung der Frequenzen der SO_2 Banden beweist auch, dass die im Spektrum der N-Sulfonyl-sulfilimine im Bereich $1020\text{--}935\text{ cm}^{-1}$ auftretende Bande einer $(\text{RR}')\text{S}=\text{N}$ Bindung, nicht aber einer $\text{N}-\text{S}(\text{O}_2)$ Bindung zuzuordnen ist.

Als Möglichkeit zum Nachweis der $\text{S}=\text{N}-\text{SO}_2$ Konjugation bietet sich die Bestimmung der integralen Intensität der Bande, die der symmetrischen SO_2 Schwingung entspricht; Rogers und Mitarbeiter¹⁷ haben eben mit Hilfe dieser Methode die Konjugation in den Sulfonen untersucht. Vergleicht man die Daten der Tabelle 1, weiterhin die Messergebnisse von Rogers und Mitarbeitern, so kann man feststellen, dass die Wechselwirkung zwischen der SO_2 und SN Gruppe in N-Sulfonyl-sulfiliminen ungefähr von demselben Masse ist, wie die Wechselwirkung zwischen der SO_2 Gruppe und des Stickstoffatoms in Sulfonamiden, weiterhin wie die Wechselwirkung zwischen der SO_2 und Vinylgruppe in Vinylsulfonen.

3. *Abhängigkeit der Frequenz der SO_2 Valenzschwingungen von der Gruppe Q; induktiver Effekt der Gruppe Q auf die SO_2 Gruppe.* Aus den Daten der Tabelle 1 ist ersichtlich, dass der Durchschnittswert der Frequenzen der SO_2 Valenzschwingungen bei N-Sulfonyl-sulfiliminen einigermassen vom aliphatischen oder aromatischen Charakter der in der Acylgruppe befindlichen Q Gruppe abhängt. Die $\bar{\nu}_{\text{SO}_2}$ Werte ändern sich nach der Reihenfolge Methyl \approx Benzyl $<$ *p*-Tolyl, d.h. im selben Sinne wie die relative elektronensaugende Wirkung der entsprechenden Kohlenwasserstoff-Reste. Es ist somit offensichtlich, dass die Gruppe Q einen induktiven Effekt auf die SO_2 Gruppe ausübt. (Wenn im Falle Q = *p*-Tolyl eine konjugative Wechselwirkung bestünde, so sollten sich die Frequenzen der SO_2 Valenzschwingungen im entgegengesetztem Sinne ändern).



Übrigens weisen die in Tabelle 1 angeführten Daten auch darauf hin, dass—im Gegensatz zur Q Gruppe—die an das Thioäther-Schwefelatom gebundenen Gruppen R und R' die SO_2 Gruppe nicht beeinflussen.

4. *Abhängigkeit der Frequenz der SN Valenzschwingung von der Gruppe Q; induktiver Effekt der Gruppe Q auf die SN Gruppe.* Der Einfluss der Gruppe Q des Acylrestes auf die Frequenz der SN Bande lässt sich gut beurteilen, wenn Spektren von solchen N-Sulfonyl-sulfiliminen verglichen werden, die verschiedene Acylreste, jedoch gleiche R und gleiche R' Gruppen enthalten (Tabelle 2).

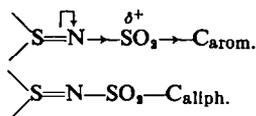
Es ist aus den Daten der Tabelle 2 ersichtlich, dass in den in festem Zustand aufgenommenen Spektren die Frequenz der SN Bande nach der Reihenfolge *p*-Tolyl $<$ Benzyl \approx Methyl eine Verschiebung erfährt. Eine ähnliche, jedoch in umgekehrtem Sinne stattfindende Frequenzverschiebung ist auch für die SO_2 Banden kennzeichnend

¹⁷ M. T. Rogers, G. M. Barrow und F. G. Bordwell, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 1790 (1956).

TABELLE 2. FREQUENZ UND INTEGRALE ABSORPTION DER ν_{SN} BANDE BEI S-METHYL-S-PHENYL-SULFILIMINEN

$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{S}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{Q} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	ν_{SN} (cm^{-1})	ν_{SN} (cm^{-1})	$A_{SN} \cdot 10^{-4}$
	Q =	(KBr-Tablette)	(CHCl_3 -Lösung)
<i>p</i> -Tolyl	935	951	1.4
Benzyl	940	951	1.1
Methyl	950	952	0.6

(vgl. hierzu Punkt 3). Aus diesem Befund lässt sich der Schluss ziehen, dass die Gruppe Q die Stärke der SN Bindung—und somit auch die Frequenz der SN Bande—auf induktive Art beeinflusst. Je geringer die elektronensaugende Wirkung des an die SO_2 Gruppe gebundenen Q-Restes ist, desto weniger ist das Schwefelatom der SO_2 Gruppe positiv polarisiert und demzufolge desto weniger auch die SN Bindung polarisiert. Da die relative elektronensaugende Wirkung der Gruppe Q nach der Reihenfolge *p*-Tolyl > Benzyl \approx Methyl abnimmt, tritt wegen der parallel verlaufenden Abnahme der positiven Polarität des Sulfonyl-Schwefelatoms in den entsprechenden Sulfiliminen die stufenweise Verstärkung der SN Bindung in Erscheinung.



Verständlicher Weise übt die Q Gruppe des Acylrestes auf die SO_2 und SN Gruppe eine entgegengesetzte Wirkung aus, da der gleiche induktive Effekt im Falle der $\text{S}=\text{O}$ Bindung primär auf das positivere Atom, hingegen im Falle der $\text{S}=\text{N}$ Bindung auf das negativere Atom auswirkt. Immerhin ist der induktive Effekt der Gruppe Q auf die SN Gruppe nur von geringem Mass, worauf auch der Umstand hinweist, dass in Chloroform-Lösung aufgenommenen Spektren die Lage der SN Bande von der Q Gruppe praktisch unabhängig ist.

5. *Abhängigkeit der Frequenz der SN Valenzschwingung von der R und R' Gruppe; induktiver und konjugativer Effekt der R und R' Gruppe auf die SN Gruppe.* Die Abhängigkeit der Frequenz der SN Valenzschwingung von der Gruppe R und R' liesse sich durch Untersuchung solcher Sulfilimine feststellen, die denselben N-Acylrest enthalten. Die scharfe Beurteilung des Einflusses der R und R' Gruppe ist jedoch dadurch erschwert, dass die Sulfilimine in apolaren Lösungsmitteln unlöslich sind, in festem Zustand hingegen mit intermolekularen Wechselwirkungen und in Chloroform-Lösung mit dem Einfluss des polaren Lösungsmittels gerechnet werden muss.

Die Frequenzen und integralen Absorptionen der SN Banden der untersuchten N-*p*-Tolylsulfonyl-sulfilimine sind in Tabelle 3 verzeichnet.

Ein Vergleich der Messergebnisse führt zu folgenden Feststellungen:

(a) Die SN Bande der S,S-Dialkyl Derivate, deren Spektren in Chloroform-Lösung aufgenommen wurde, ist im Bereich $975\text{--}983\text{ cm}^{-1}$ aufzufinden. Eine Ausnahme bildet das S,S-Dimethyl Derivat, dessen ν_{SN} Bande bei einer bedeutend niedrigeren Frequenz (959 cm^{-1}) erscheint. Diese Verschiebung der SN Bande lässt sich mit einem induktiven Effekt nicht erklären, da der + I Effekt der Methylgruppe geringer

TABELLE 3. FREQUENZ UND INTEGRALE ABSORPTION DER ν_{SN} BANDE BEI N-p-TOLYLSULFONYL-SULFILIMINEN

RR'SNSO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ RR' =	ν_{SN} (cm ⁻¹) (KBr-Tablette)	ν_{SN} (cm ⁻¹) (CHCl ₃ -Lösung)	A _{SN} · 10 ⁻⁴ (CHCl ₃ -Lösung)
S,S-Dimethyl ¹⁸	950	959	1.3
S-Methyl-S-äthyl ¹⁸	951	950	1.6
S,S-Diäthyl ¹⁸	978	975	2.2
S-Äthyl-S-butyl ¹⁸	970	979	2.2
S,S-Dipropyl ¹⁸	973	981	2.1
S,S-Diisopropyl ¹⁸	972	978	2.2
S,S-Dibutyl ¹⁸	982	983	2.2
S,S-Diallyl ¹⁸	974		
S,S-Dibenzyl ¹⁸	987	980	2.2
S,S-Tetramethylen ¹⁹	976	976	2.2
S,S-(3-Carboxy-pentamethylen) ²⁰	971	†	
S,S-(3,3-Diäthyl-3-azonia-pentamethylen) ²¹	988*	†	
S-Äthyl-S-phenyl‡	978	973	2.6
S-Propyl-S-phenyl ²²	979	976	2.4
S,S-Diphenyl ²²	960	970	2.7
S,S-Bis(2-methoxy-phenyl) ²²	957	970	3.2
S,S-Bis(3-methoxy-phenyl) ²²	944	971	3.2
S,S-Bis(4-methoxy-phenyl) ²²	975,965	970	3.7
S,S-Bis(3-carboxy-phenyl) ²²	962	†	
S,S-Bis(4-carboxy-phenyl) ²⁰	955	†	
S-Methyl-S-phenyl ²²	935	951	1.5
S-Methyl-S-(2-methoxy-phenyl) ²²	938	952	1.5
S-Methyl-S-(3-methoxy-phenyl) ²²	948	951	1.5
S-Methyl-S-(4-methoxy-phenyl) ²²	961	950	1.6
S-Methyl-S-(3-carboxy-phenyl) ²⁰	951	†	
S-Methyl-S-(4-carboxy-phenyl) ²⁰	961	†	
S-Methyl-S-(2-nitro-phenyl) ²²	954	959	2.1
S-Methyl-S-(3-nitro-phenyl) ²²	959,940	952	1.8
S-Methyl-S-(4-nitro-phenyl) ²²	962	951	1.3
S-Methyl-S-(4-brom-phenyl) ²²	959	950	1.7

* Bezieht sich auf das Hydrochlorid des Sulfilimins

† In Chloroform unlöslich

‡ Herstellung s. im Versuchsteil

|| Mit der Abwesenheit einer schwächeren, polaren SN Bindung (d.h. eines positiv polarisierten Schwefelatoms) lässt sich auch der Befund vereinbaren, dass in den S,S-Dimethyl Derivaten die Valenzschwingungen der CH₃ Gruppe ungewohnt hoch bei 2920 und 3020 cm⁻¹ erscheinen; eine ähnliche Verschiebung wurde auch beim Dimethylsulfoxyd, weiterhin bei solchen Verbindungen beobachtet, in welchen die CH₃ Gruppe mit stark elektronensaugenden Atomen (z.B. Halogen, positiv geladener Stickstoff) verbunden ist.²⁴

¹⁸ M. Večeřa und J. Petráněk, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **21**, 912 (1956).¹⁹ D. S. Tarbell und C. Weaver, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 2939 (1941).²⁰ Á. Kucsman, I. Kapovits und B. Tanács, *Tetrahedron* **18**, 79 (1962).²¹ Á. Kucsman und I. Kapovits, *Ann. Univ. Sci. Budapest, Rolando Eötvös nominatae Sectio Chim.* **6**, 161 (1964).²² D. S. Tarbell und M. A. McCall, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 48 (1952).²³ Á. Kucsman, I. Kapovits und M. Balla, *Tetrahedron* **18**, 75 (1962).²⁴ F. Ruff, *Dissertation Eötvös Universität, Budapest* (1965).

ist, als der der anderen Alkylgruppen, und somit wäre eben eine Verschiebung in entgegengesetzter Richtung zu erwarten. Es wäre an der Hand liegend die Abschwächung der SN Bindung \parallel als Folge irgendeiner hyperkonjugativer Erscheinung zu deuten. Dies wäre jedoch kaum vereinbar mit dem Befund, dass die Verringerung der Frequenz der Absorptionsbande nicht von der Vergrößerung ihrer integralen Absorption begleitet wird, sondern eben im Gegenteil eine starke Intensitätsabnahme zu verzeichnen ist. Gegen die Annahme einer Hyperkonjugation üblicher Art spricht auch der Umstand, dass eine an die Carbonylgruppe gebundene Methylgruppe—im Vergleich mit andere Alkylgruppen enthaltenden analogen Verbindungen—weder die Frequenz der CO Bande, noch ihre integrale Absorption abändert.

Die arteigene Wirkung des S-Methyl Substituenten ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass die Bande, die der Valenzschwingung der SN Bindung zugeordnet wurde, streng genommen nicht nur dieser Schwingung angehört und die leichte (einen einzigen schwereren Kern enthaltende) Methylgruppe unabhängig von der Ladungsverteilung ihre Schwingungsfrequenzen verändert.* Übrigens ist das von der S-Methylgruppe verursachte anomale Verhalten nicht nur für das S,S-Dimethylsulfilimin kennzeichnend, sondern wurde auch bei anderen S-Methylsulfilimin, z.B. beim, S-Methyl-S-äthyl-sulfilimin beobachtet (siehe auch Punkt b).

Die gleiche Absorption des S,S-Diäthyl und des S,S-Tetramethylen Derivats weist darauf hin, dass die Frequenz der SN Bande von der Spannung des Schwefelatom enthaltenden alicyclischen Ringes nicht beeinflusst wird.

Für die mit Hilfe der KBr-Preßtechnik aufgenommenen Spektren der S,S-Dialkyl Derivate ist die Bande im Bereich 970–980 cm^{-1} kennzeichnend. Beim S,S-Dibenzyl und S,S-(3,3-Diäthyl-3-azonia-pentamethylen) Derivat liegt diese Bande etwas höher (987, bzw. 988 cm^{-1}). Dies lässt sich damit begründen, dass in diesen Derivaten die S-Substituenten im Vergleich mit den Alkylgruppen elektronensaugend sind. Hingegen beweist die bei 971 cm^{-1} liegende SN Bande des S,S-(3-Carboxy-pentamethylen) Derivats, dass die zum Schwefelatom γ -stellige Carboxylgruppe auf die SN Gruppe keinen induktiven Effekt ausübt. Das S,S-Dimethyl Derivat weist auch im festen Zustand ein anomales Verhalten auf (950 cm^{-1}).

(b) Von den S-Aryl-sulfilimin absorbiert in Chloroform-Lösung das S-Äthyl-S-phenyl Derivat bei 973 cm^{-1} , das S,S-Diphenyl-Derivat bei 970 cm^{-1} . Man sieht also, dass die SN Bande der S-Aryl Derivate bei einer etwas niedrigeren Frequenz erscheint, als im Falle von S,S-Dialkyl Derivaten, und dass diese Verschiebung bei Monoaryl Derivaten geringer ist als bei Diaryl Derivaten. Die Frequenzverminderung der SN Bande wird zugleich von der Erhöhung ihrer Intensität begleitet; das gemeinsame Auftreten dieser zwei Erscheinungen lässt sich nur mit einem konjugativen Effekt deuten. Ähnliche Bandenverschiebungen wurden bei Sulfoxyden (und Sulfonen) nicht beobachtet.¹⁶ Demgemäß unterscheiden sich die Sulfilimine von den Sulfoxyden (und Sulfonen) dadurch, dass der konjugative Effekt bei den Sulfilimin viel prägnanter ist, d.h. es ist nicht nur die Erhöhung der Intensität der Absorptionsbande, sondern auch ihre Verschiebung gegen niedrigere Frequenzen zu verzeichnen. Aus diesem Befund kann man darauf schliessen, dass die Bedingungen einer konjugativen

\parallel Fussnote s. S. 7.

* Privatmitteilung des Hrn. Prof. Gy. Varsányi.

Wechselwirkung mit den aromatischen Bindungssystem im Falle der S=N Bindung etwas günstiger sind, als bei der S=O Bindung. Immerhin weisen die Spektren der S,S-bis-Methoxyphenyl-sulfilimine darauf hin, dass die Konjugation in den Sulfiliminen nicht sehr stark ist. In Chloroform-Lösung wird nämlich die Frequenz der SN Bande durch Methoxygruppen nicht beeinflusst und die elektronensendende Wirkung dieser Gruppen in *p*-Stellung äusserst sich nur in der Vergrösserung der integralen Absorptionen.

Die SN Bande der S-Methyl-S-aryl-sulfilimine erscheint bei relativ niedrigen Frequenzen (in Chloroform-Lösung ν_{SN} : 950–952 cm^{-1}). Diese Verschiebung verursacht vorwiegend die S-Methylgruppe; dies beweist ein Vergleich mit den S-Äthyl-S-phenyl, bzw. S-Propyl-S-phenyl Derivaten (ν_{SN} : 973, bzw. 976 cm^{-1}), weiterhin die verhältnismässig niedrigeren Werte der integralen Absorptionen. Hingegen lässt es sich nur mit einem konjugativen Effekt deuten, dass die SN Bande der S-Methyl-S-aryl Derivate durch eine um 7–9 cm^{-1} niedrigere Frequenz gekennzeichnet ist, als die der S,S-Dimethyl Derivate. Die Konjugation ist—ebenso wie bei S,S-Diaryl Derivaten—nur geringfügig: die Eigenart und Lage der Substituenten am aromatischen Ring beeinflusst in Chloroform-Lösung die Lage der SN Bande praktisch nicht. Eine einzige Ausnahme in dieser Hinsicht bildet das S-Methyl-S-(2-nitro-phenyl)-sulfilimin, bei welchem die Frequenz der SN Bande und ihre integrale Absorption etwas grösser ist (ν_{SN} : 959 cm^{-1} ; $A = 2.1 \times 10^4$). Man kann annehmen, dass die Nitrogruppe in *ortho*-Stellung die Wechselwirkung des aromatischen Ringes und der SN Bindung hindert und zugleich—wegen ihrer Nähe—die Polarisierbarkeit der SN Bindung steigert. Es ist aber auch vorstellbar, dass wegen der Anwesenheit der *o*-Nitrogruppe die Wirkung der S-Methylgruppe auf die ν_{SN} Bande nicht zur Geltung kommt.

Aus den mit Hilfe der KBr-Präparattechnik aufgenommenen Spektren der S-Aryl-sulfilimine lassen sich im wesentlichen dieselben Schlüsse ziehen wie aus den Spektren ihrer Lösungen. Bei den S-Phenyl-sulfiliminen ändert sich jedoch die Frequenz der SN Bande stärker mit der Lage und Eigenart der Substituenten. Die Deutung dieser Daten stösst auf Schwierigkeiten, da eine Berücksichtigung der Elektronenverschiebungen dazu nichtmehr ausreicht.

Die im Punkt 5 gezogenen allgemeinen Schlussfolgerungen bezüglich des Bindungssystems der *N-p*-Tolylsulfonyl-sulfilimine haben sich auch in der Reihe der N-Benzylsulfonyl- und N-Methansulfonyl-sulfilimine als gültig erwiesen. Dies beweisen die Daten der Tabelle 4 und 5.

Die Spektren der N-Methansulfonyl-sulfilimine zeigen im Bereich 950–1050 cm^{-1}

TABELLE 4. FREQUENZ UND INTEGRALE ABSORPTION DER ν_{SN} BANDE BEI N-BENZYL-SULFONYL-SULFILIMINEN

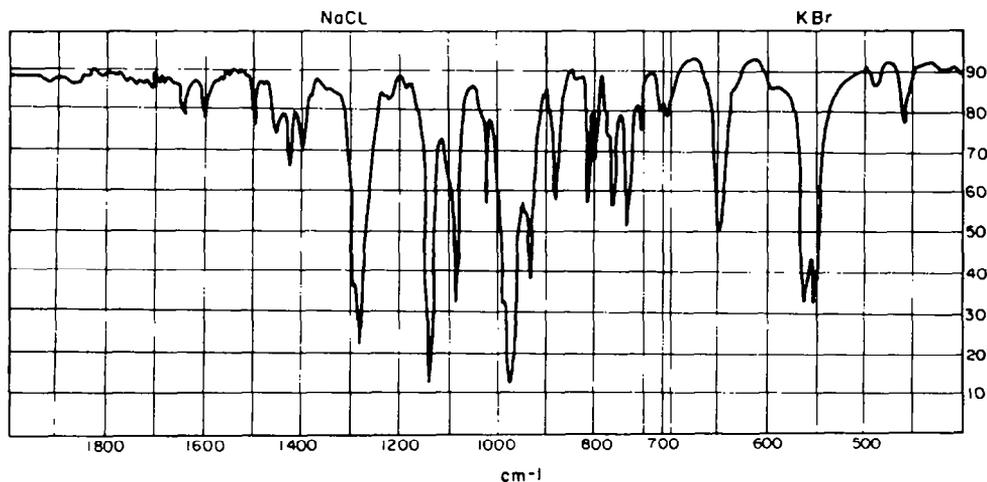
RR'SNSO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ RR' =	ν_{SN} (cm^{-1}) (KBr-Tablette)	ν_{SN} (cm^{-1}) (CHCl ₃ -Lösung)	$A_{SN} \cdot 10^{-4}$ (CHCl ₃ -Lösung)
S,S-Diäthyl*	995	993	1.75
S,S-Dibenzyl*	1012	998	2.4
S,S-Diphenyl*	978	985	2.3
S-Methyl-S-phenyl*	940	951	1.1

* Herstellung s. im Versuchsteil

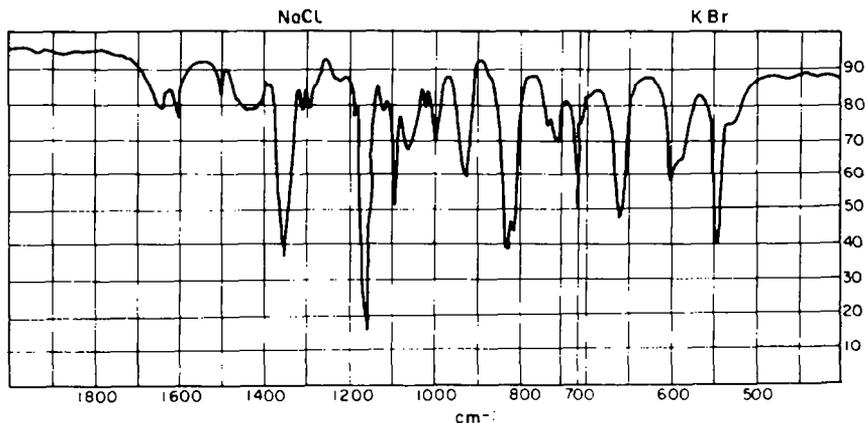
TABELLE 5. FREQUENZ UND INTEGRALE ABSORPTION DER ν_{SN} BANDE BEI N-METHAN-SULFONYL-SULFILIMINEN

RR'SNSO ₂ CH ₃ RR' =	ν_{SN} (cm ⁻¹) (KBr-Tablette)	ν_{SN} (cm ⁻¹) (CHCl ₃ -Lösung)	A _{SN} · 10 ⁻⁴ (CHCl ₃ -Lösung)
S,S-Dimethyl ²⁵	981	958	1.0
S-Methyl-S-phenyl ²⁵	950	952	0.6

ausser der S=N Bande auch die Banden der Deformationsschwingungen der Methylgruppen. In diesem Spektralbereich sind beim S,S-Dimethyl und S-Methyl-S-phenyl Derivat zumindest drei intensive Banden vorzufinden, von denen wir die bei etwa 970 cm⁻¹, weiterhin bei etwa 1020 cm⁻¹ liegende Bande den CH₃ Deformationsschwingungen zuschreiben. Zugleich wird die Bande bei 980 cm⁻¹ des Dimethyl Derivats, weiterhin die Bande bei 949 cm⁻¹ des Methyl-phenyl Derivats der S=N Doppelbindung zugeschrieben; die Frequenz beider Banden verändert sich mit der Änderung der Substituenten des Thioäther-Schwefelatoms und hängt auch davon ab, ob die Spektren in Lösung oder mit Hilfe der KBr-Pressetechnik aufgenommen wurden.



SPECTRUM 1. S,S-Diallyl-N-p-tolylsulfonyl-sulfilimin (in KBr Tablette)



SPECTRUM 2. N-Allyl-N-allylthio-p-toluolsulfonamid (Flüssigkeit film)

²⁵ G. Schulz und G. Kresze, *Angew. Chem.* 75, 1022 (1963).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

S-Äthyl-S-phenyl-N-p-tolylsulfonyl-sulfilimin. Eine Lösung von 8.3 g (0.06 M) Äthylphenylsulfid in einem Gemisch von 120 ml Dioxan und 60 ml Wasser wurde mit einer Lösung von 17.6 g (0.06 M) Chloramin-T in einem Gemisch von 80 ml Dioxan und 40 ml Wasser versetzt. Nach 2 stündigem Erwärmen des Reaktionsgemisches am Wasserbad wurde das Lösungsmittel bei Unterdruck abgetrieben und der ölige Rückstand zwecks Entfernung des *p*-Toluolsulfonamids mit kalter, 4%-iger Natronlauge behandelt. Die inzwischen erstarrte Substanz liess sich aus wässrigem Alkohol (1:2) umkristallisieren. Ausbeute 13,8 g (75% d.Th.). Schmp: 99–100°. ($C_{18}H_{17}NO_2S$ (307.4) Ber: C, 58.6; H, 5.6; N, 4.6; S, 20.9; Gef: C, 58.7; H, 5.7; N, 4.8; S, 20.8%.)

N-Benzylsulfonyl-sulfilimine. Zur Herstellung der in Tabelle 6 verzeichneten N-Benzylsulfonyl-sulfilimine eignete sich folgende, allgemeine Methode:

Eine eisgekühlte, frisch bereitete wässrige Lösung von 0.372 g (5 mM) Natriumhypochlorit wurde mit 0.85 g (5 mM) Benzylsulfonamid versetzt und solange geschüttelt bis eine klare Lösung entstand. Danach versetzte man die Lösung mit 5 mM des Thioäthers, weiterhin zum teilweisen Auflösen des letzteren mit Aceton oder Dioxan in genügender Menge (s. Tabelle 6). Das Gemisch wurde einige Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt, nachher 1–2 Stunden am Wasserbad erwärmt. (Bei der Herstellung des S,S-Diäthyl Derivats ist es ratsam statt des Erwärmens das Gemisch längere Zeit bei Raumtemperatur stehen zu lassen.) Der nach Abtreiben des Lösungsmittels (Unterdruck) gewonnene Rückstand wurde zwecks Entfernung des unreaktierten Benzylsulfonamids mit 4ml einer eiskalten 4%-igen Natronlauge digeriert. Das zurückbleibende Sulfilimin wurde schliesslich abfiltriert und umkristallisiert (ölige Rohprodukte lassen sich mit Essigester extrahieren). Weitere Einzelheiten sind in Tabelle 6 angegeben.

TABELLE 6. N-BENZYLSULFONYL-SULFILIMINE

N-Benzylsulfonyl-sulfilimin	Das bei der Herstellung angewandte Lösungsmittel (ml)	Umkristallisiert aus	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	Analyse							
					berechnet				gefunden			
					C	H	N	S	C	H	N	S
S,S-Diäthyl	Wasser (2,3) Aceton (10)	50%-igem Wasser-Alkohol	12	103	50.9	6.6	5.4	24.7	50.8	6.8	5.5	24.4
S,S-Dibenzyl	Wasser (10) Dioxan (20)	Äthylacetat	34	146	65.8	5.5	3.6	16.7	65.8	5.7	3.8	16.9
S-Methyl-S-phenyl	Wasser (10) Dioxan (10)	Äthylacetat	34	116	57.3	5.1	4.8	21.9	57.2	5.3	4.8	21.7
S,S-Diphenyl	Wasser (10) Dioxan (20)	Äthylacetat	31	136	64.2	4.8	3.9	18.0	64.1	4.8	3.8	18.1

Die Spektrenaufnahmen wurden mit einem Doppelstrahlspektrofotometer vom Typ UR-10 der Fa. Carl Zeiss (Jena) unter Anwendung des KBr-, NaCl- und LiF-Prismas in KBr-Tabletten, weiterhin in Chloroform-Lösung durchgeführt. Die integrale Absorption wurde nach der Methode von Ramsay¹⁶ berechnet. Die Fehlergrenze der angegebenen Frequenzwerte beträgt $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

Wir danken Herrn Prof. V. Bruckner für die Anregung dieser Arbeit.

Die Mikroanalysen wurden in unserem Institut von Frau H. Schweiger, Frau J. Kajtár und Frau S. Kutassy durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

¹⁶ D. A. Ramsay, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 72 (1953).