

- Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 91 (1987) 941; f) H.-H. Limbach, B. Wehrle, M. Schlabach, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *J. Magn. Reson.* 77 (1988) 84; g) L. Frydman, A. C. Olivieri, L. E. Diaz, B. Frydman, F. G. Morin, C. L. Mayne, D. M. Grant, A. D. Adler, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 336; h) L. Frydman, A. C. Olivieri, L. E. Diaz, A. Valasinas, B. Frydman, *ibid.* 110 (1988) 5651.
- [9] a) S. Völker, J. H. van der Waals, *Mol. Phys.* 32 (1976) 1703; b) S. Voelker, R. McFarlane, *IBM Res. Dev.* 23 (1979) 547.
- [10] a) J. Almlöf, *Int. J. Quantum Chem.* 8 (1974) 915; b) H.-H. Limbach, J. Hennig, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 3120; c) H.-H. Limbach, J. Hennig, J. Stulz, *ibid.* 78 (1983) 5432; d) H.-H. Limbach, *ibid.* 80 (1984) 5343; e) V. A. Kusmitsky, K. N. Solov'yov, *J. Mol. Struct.* 65 (1980) 219; f) A. Sarai, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 5554; g) *ibid.* 80 (1984) 5431; h) G. I. Bersuker, V. Z. Polinger, *Chem. Phys.* 86 (1984) 57; i) K. M. Merz, C. H. Reynolds, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 90; j) Z. Smedarchina, W. Siebrand, T. A. Wildman, *Chem. Phys. Lett.* 143 (1988) 395; k) D. C. Rawlings, E. R. Davidson, M. Gouterman, *Theor. Chim. Acta* 61 (1982) 227.
- [11] H. W. Whitlock, R. Hanover, M. Y. Oester, B. K. Bower, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7485.
- [12] C. K. Chang, *Biochemistry* 19 (1980) 1971.
- [13] H. Scheer, J. J. Katz in K. M. Smith (Hrsg.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 440 ff.
- [14] a) Y. Harel, J. Manassen, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6228; b) A. M. Stolzenberg, M. T. Stershic, *Magn. Reson. Chem.* 25 (1987) 256; c) Y. Harel, J. Manassen, *Org. Magn. Reson.* 16 (1981) 290; d) A. M. Stolzenberg, L. O. Spreer, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 364; e) R. Thomas, *Dissertation*, Braunschweig 1967; f) W. Hoppe, G. Will, J. Gassmann, H. Weichselgartner, *Z. Kristallogr.* 128 (1969) 18.
- [15] W. B. T. Cruise, P. J. Harrison, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2376.
- [16] K. M. Barkigia, J. Fajer, C. K. Chang, G. J. B. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 315.
- [17] K. M. Barkigia, J. Fajer, L. D. Spaulding, G. J. B. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 176.
- [18] F. A. Burkhalter, E. C. Meister, U. Wild, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3228.
- [19] a) K. M. Smith, D. A. Goff, R. J. Abraham, J. E. Plant, *Org. Magn. Reson.* 21 (1983) 505; b) R. J. Abraham, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5737.
- [20] J. D. Keegan, A. M. Stolzenberg, Y. C. Lu, R. E. Linder, G. Barth, A. Moscovitz, E. Bunnenberg, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4305.
- [21] S. Voelker, R. M. Macfarlane, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 4478.
- [22] L. W. Johnson, M. D. Murphy, C. Pope, M. Foresti, J. R. Lombardi, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 4335.
- [23] TPC (= 5,10,15,20-Tetraphenyl[¹⁵N₄]chlorin = 5,10,15,20-Tetraphenyl[¹⁵N₄]-7,8-dihydroporphyrin) wurde in ähnlicher Weise wie in [11] für das nicht isotoopenmarkierte Material beschrieben aus TPP für das 5,10,15,20-Tetraphenyl[¹⁵N₄]porphyrin) hergestellt; TPP wurde nach [26], [¹⁵N]Pyrrol nach [8d] synthetisiert. Es sei bemerkt, daß der in den IUPAC-Empfehlungen [27] für TPC vorgeschlagene Name 5,10,15,20-Tetraphenyl[¹⁵N₄]-2,3-dihydroporphyrin nicht mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmt. Die ¹⁵N-Markierung aller hier untersuchten Substanzen war wegen der unerwünschten ¹⁴N-Kern-Quadrupolrelaxationseffekte notwendig.
- [24] TPBc (= 5,10,15,20-Tetraphenyl[¹⁵N₄]bakteriochlorin) wurde in ähnlicher Weise wie in [11] für das nicht isotoopenmarkierte Material beschrieben aus TPP hergestellt.
- [25] TPiBc (= 5,10,15,20-Tetraphenyl[¹⁵N₄]isobakteriochlorin) wurde in ähnlicher Weise wie in [11] für das nicht isotoopenmarkierte Material beschrieben aus TPP hergestellt.
- [26] F. R. Longo, E. J. Thorne, A. D. Adler, S. Dym, *J. Heterocycl. Chem.* 12 (1975) 1305.
- [27] G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 779.
- [28] R. J. Abraham, C. J. Medforth, K. M. Smith, D. A. Goff, D. J. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4786.
- [29] G. Otting, H. Rumpel, L. Meschede, G. Scherer, H.-H. Limbach, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90 (1986) 1122.
- [30] Intermolekularer Protonenaustausch würde zu einem Zusammenbruch des ¹H-¹⁵N-Kopplungsmusters führen [29].
- [31] Die Aktivierungsparameter wurden auf der Basis von 16 Spektren von TPC, gelöst in C₂D₂Cl₄ und in [D₈]Toluol, im Temperaturbereich zwischen 298 und 406 K erhalten; kinetische Lösungsmittelleffekte wurden nicht beobachtet.
- [32] In N-monodeutertem TPiBc sind diese Signale bei -100°C aufgrund eines kinetischen HH/HD-Isotopeneffektes scharf. Dies bedeutet, daß die Signalverbreiterungen im untersten Spektrum von Abbildung 3 durch schnellen Protonenaustausch bedingt sind und nicht durch verlangsamte Rotationsdiffusion [6].
- [33] Wir ordnen das Signal bei δ = 4.6 versuchsweise H-21 und das bei δ = 6.1 H-23 zu. Zur Erklärung der Atomnummerierung siehe Legende zu Abbildung 1.
- [34] *k*_{AC→DB} wurde aus sieben Spektren zwischen 170 und 280 K, *k*_{AC→BD} aus vier Spektren zwischen 270 und 320 K ermittelt. Es sei bemerkt, daß die Linienform der hier nicht aufgeführten Signale der äußeren Protonen nur den Prozeß AC→DB, nicht jedoch den Prozeß AC→BD widerspiegeln kann.

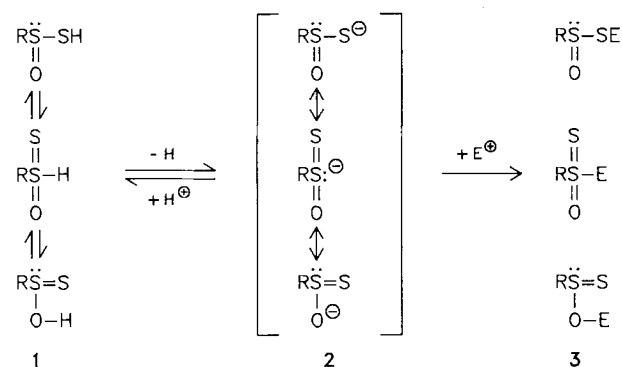
Thiosulfinsäuren, eine neue Klasse chiraler Organoschwefelverbindungen**

Von Marian Mikołajczyk*, Piotr Łyżwa, Józef Drabowicz, Michał Wieczorek und Grzegorz Bujacz

Professor Friedrich Cramer zum 65. Geburtstag gewidmet

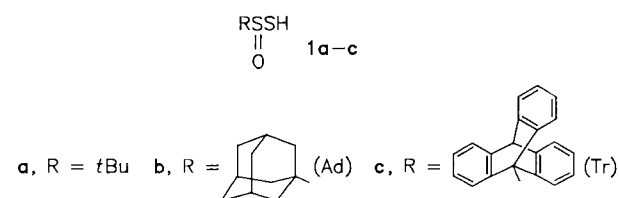
Sulfinsäuren RSO₂H^[1b,2] sind wegen ihres schnellen Wasserstoffaustausches effektiv achiral, da ihre Anionen symmetrisch und damit achiral sind. Formaler Ersatz eines der beiden Sauerstoffatome durch Schwefel führt zu Thiosulfinsäuren RSOSH **1**, bei denen nicht nur die Säure, sondern auch das Anion chiral ist. Unseres Wissens wurde diese Verbindungsklasse bisher nicht beschrieben. Lediglich die formal von der Thiosulfinsäure abgeleiteten Thiosulfinate RS(O)SR^[3] sind bekannt und wurden auch in optisch aktiver Form erhalten^[4].

Für das chirale Thiosulfinsäure-Anion **2** kann man drei mesomere Grenzstrukturen formulieren (Schema 1). Die Protonierung könnte daher zu drei tautomeren Formen der Säure **1** und die Reaktion mit einem Elektrophil E⁺ zu drei isomeren Produkten **3** führen.



Schema 1.

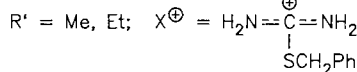
Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung einiger relativ stabiler Salze der mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am zentralen Schwefelatome versehenen Thiosulfinsäuren **1a-c**^[5].



Reaktion der Sulfinsäurechloride **4a-c** mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Trialkylaminen bei -70°C in Ether oder Dichlormethan gab in 75–87% Ausbeute die Ammoniumsalze von **2**. Zur besseren Charakterisierung wurden diese zuerst in die Natrium-, dann in die *S*-Benzylthiuroniumsalze überführt. Die Salze zeigen die für Thiosulfinate erwarteten ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Tabelle 1). Der endgültige Strukturbeweis gelang durch Röntgen-

[*] Prof. Dr. M. Mikołajczyk, P. Łyżwa, Dr. J. Drabowicz
Centre of Molecular and Macromolecular Studies
Polish Academy of Sciences
Bocznia 5, PL-90-362 Łódź (Polen)
Dr. M. Wieczorek, G. Bujacz
Institute of General Chemistry, Technical University
Żwirki 36, PL-90-524 Łódź (Polen)

[**] Diese Arbeit wurde von der Polnischen Akademie der Wissenschaften und vom Erziehungsministerium (CPBP 01.13 und RP.II.10) gefördert.



strukturanalyse des *S*-Benzylthiuroniumsalzes von **2b** (Abb. 1)^[6]. Die tetraedrische Anordnung der Substituenten (Kohlenstoff-, Schwefel- und Sauerstoffatom sowie freies Elektronenpaar) um das zentrale Schwefelatom von **2b** ist leicht verzerrt. Die S1-O- und S1-S2-Abstände von 1.536 bzw. 2.025 Å sprechen für eine Delokalisierung der Ladung im Anion.

Tabelle 1. Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von Salzen der Thiosulfinsäuren **1**.

2a · Me₃NH⁺ [a]: ¹H-NMR (60 MHz, TMS_{int}, CDCl₃): δ = 1.15 (s, 9H; Me₃C), 2.80 (s, 9H; Me₃N); ¹³C{¹H}-NMR (22.63 MHz, CDCl₃): δ = 22.74 (Me₃C), 43.53 (Me₃N), 52.7 (Me₃C)

2b · X[−] [b]: ¹H-NMR (60 MHz, TMS_{int}, CD₃OD): δ = 1.7–2.5 (m, 15 H; Ad), 4.40 (s, 2 H; CH₂Ph), 4.85 (s, 4 H; NH₂), 7.40 (s, 5 H; Ph); ¹³C{¹H}-NMR (38.93 MHz, CDCl₃): δ = 30.65, 36.61, 43.89 (je Ad), 36.75 (CH₂Ph), 66.33 (C1 von Ad), 128.08, 129.48, 129.72, 130.07 (Ph), 138.04 (C(NH₂)₂)

2c · Na⁺ [c]: ¹H-NMR (300 MHz, TMS_{int}, CD₃OD): δ = 5.34 (s, 1H; 10-H), 7.21–7.35 (m, 6H), 7.59–7.66 (m, 3H), 8.54–8.57 (m, 1H), 8.98–9.01 (m, 2H); ¹³C[¹H]-NMR (38.93 MHz, CD₃OD): δ = 56.16 (s; C10), 75.56 (s; C9), 123.90, 124.22, 125.29, 143.64, 143.87, 148.29, 149.67

[a] Wegen langsamer Zersetzung konnte kein analysenreines Salz erhalten werden. [b] $F_p = 135\text{--}140^\circ\text{C}$ (aus Ethanol); korrekte C,H,N,S-Analyse. [c] $2c \cdot Et_3NH^+$: $F_p = 223\text{--}225^\circ\text{C}$ (aus Chloroform/*n*-Pentan). Wegen der leichten Oxidierbarkeit zum Salz der entsprechenden Thiosulfonsäure konnte keine analysenreine Probe erhalten werden.

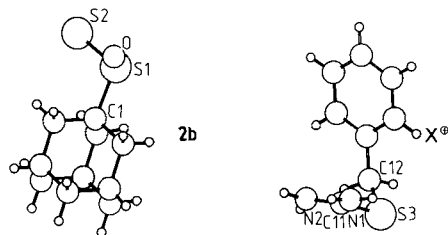
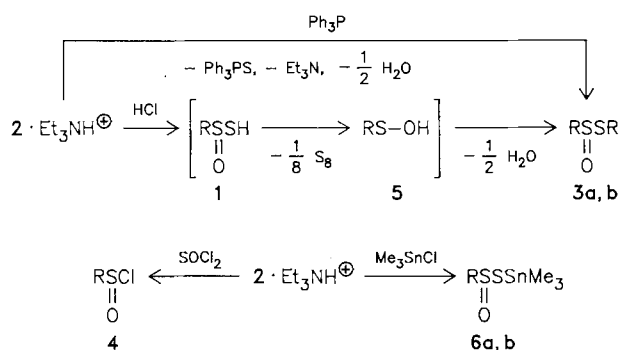


Abb. 1. Struktur von **2b**·X^o im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-S1 1.845(3), S1-O 1.536(2), S1-S2 2.025(9), C11-S3 1.759(3), C11-N1 1.302(4), C11-N2 1.318(4), C12-S3 1.826(3); S2-S1-O 109.70(8), S2-S1-C1 104.74(8), O-S1-C1 103.12(9), N2-C11-S3 120.9(2), N1-C11-S3 116.9(2), N2-C11-N1 122.2(2).

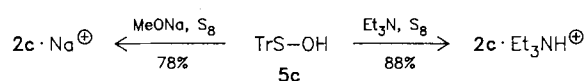
Schema 2 zeigt einige Reaktionen der Triethylammoniumsalze von **2**. Die durch Ansäuern erhaltenen freien Säuren **1a** und **1b** wandeln sich rasch und quantitativ über die Sulfensäuren **5a** bzw. **5b** in die Thiosulfinate **3a** bzw. **3b** um. Im Gegensatz dazu bleibt die Reaktion bei **2c** nach der Eliminierung von Schwefel auf der Stufe der stabilen Triptycensulfensäure **5c** stehen^[7]. Die Umwandlung der Triethylammoniumsalze von **2a** und **2b** in **3a** bzw. **3b** kann auch mit Triphenylphosphan erreicht werden, das hier zur Desulfurierung dient. Mit Thionylchlorid reagieren die Triethylammoniumsalze von **2** in 60–77% Ausbeute zu den Sulfinsäurechloriden **4**. Trimethylzinnchlorid ergibt mit den Ammoniumsalzen von **2a** und **2b** die Stannyl-derivate **6a** bzw. **6b**^[8], deren Thiolestruktur, d. h. die Addition des Elektrophils an das terminale S von **2**, durch das Auftreten einer starken, für S=O-Gruppen charakteristischen IR-Absorption bei 1050 cm⁻¹ gestützt wird.

Aus der stabilen Sulfensäure **5c**^[7] konnten wir mit elementarem Schwefel in Gegenwart von Triethylamin oder



Schema 2.

Natriummethylat die entsprechenden Salze von **2c** herstellen. Diese Reaktion ähnelt der bekannten Addition von elementarem Schwefel an Dialkylphosphite zu Monothio-phosphaten^[9].



Arbeitsvorschriften

2b · Na⁺: Zu 0.5 g (2.28 mmol) **4b** in 30 mL wasserfreiem Ether gab man bei –70°C 0.46 g (4.55 mmol) Triethylamin in 5 mL Ether und leitete anschließend 0.08 g (2.28 mmol) Schwefelwasserstoff durch die Lösung. Man rührte 5 min bei –70°C, filtrierte Triethylammoniumchlorid ab und extrahierte mit 0.12 g (1.13 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 5 mL Wasser. Die wäßrige Phase wusch man zweimal mit je 10 mL Ether und dampfte sie im Vakuum ein. Man erhielt 0.35 g (74%) **2b** · Na⁺ als farbloses Pulver.

2b · X⁻: Zu einer Lösung von 0.5 g (2.42 mmol) **2b** · Na⁺ in 10 mL Wasser gab man bei 5°C 0.49 g (2.42 mmol) S-Benzylthiuroniumchlorid X⁻Cl⁺ in 10 mL Wasser. Nach 12 h bei 5°C filtrierte man das ausgefallene **2b** · X⁻ ab und kristallisierte es aus Ethanol um. Ausbeute: 0.55 g (69%); Fp=135-140°C.

Eingegangen am 4. Juli 1988 [Z 2843]

- [1] a) *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Band XI E*, Thieme, Stuttgart 1985; b) E. Krauthausen in [1a], S. 614.
- [2] K. K. Andersen in D. N. Jones (Hrsg.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1979, S. 317.
- [3] E. Krauthausen in [1a], S. 651.
- [4] M. Mikołajczyk, J. Drabowicz, *Top. Stereochem.* 13 (1982) 333.
- [5] Im folgenden werden der Einfachheit halber nur eine tautomere Form von 1 und nur eine mesomere Form von 2 verwendet.
- [6] **2b**: X° : $C_{18}H_{26}N_2S_2O$, Fp = 135–140°C (aus Ethanol); triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 6.385(2)$, $b = 9.459(1)$, $c = 16.445(2)$ Å, $\alpha = 82.45(1)$, $\beta = 82.78(2)$, $\gamma = 78.88(1)^{\circ}$, $V = 960.96$ Å³, $\mu = 3.8$ cm⁻¹, $\rho_{\text{Ber}} = 1.32$ g cm⁻³. 3519 Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer mit MoK_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) und Graphitmonochromator innerhalb $1 \leq \theta \leq 25^{\circ}$ mit $\omega/2\theta$ -Scan gemessen; keine Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit Direkten Methoden. H-Atome wurden mit isotropen thermischen Parametern, alle anderen Atome mit anisotropen thermischen Parametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) bis zu $R = 0.033$ für 3157 beobachtete Reflexe mit $I \geq 3 \sigma(I)$ verfeinert; $R_w = 0.037$, $w^{-1} = \sigma(F^2)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53495, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] N. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7172.
- [8] **6a**: Sublimation bei ca. 110°C; Fp = 184–185°C (aus Chloroform/*n*-Hexan); ¹H-NMR (60 MHz, TMS_{int}, CDCl₃): $\delta = 0.55$ (s, 9H; Me₃Sn), 1.25 (s, 9H; Me₃C); ¹³C{¹H}-NMR (38.93 MHz, TMS_{int}, CDCl₃): $\delta = -2.44$ (Me₃Sn), 23.77 (Me₃C), 60.40 (Me₃C); korrekte C,H,S-Analyse. – **6b**: Sublimation bei ca. 135°C; Fp = 200°C (aus Chloroform/*n*-Hexan); ¹H-NMR (60 MHz, TMS_{int}, CDCl₃): $\delta = 0.45$ (s, 9H; Me₃Sn), 1.22–1.40 (m, 6H; Ad), 1.43–1.55 (m, 6H; Ad), 1.60–1.71 (m, 3H; Ad); ¹³C{¹H}-NMR (38.93 MHz, TMS_{int}, CDCl₃): $\delta = -9.37$ (Me₃Sn), 29.83, 35.96, 37.00 (Ad), 62.03 (C1 von Ad); korrekte C,H,S-Analyse.
- [9] B. Gallenkamp, W. Hofer, B.-W. Krüger, F. Maurer, T. Pfister in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Band XII/E 2*, Thieme, Stuttgart 1982, S. 663.