

- 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. Völker, R. McFarlane, *IBM Res. Dev.* 23 (1979) 547.
- [10] a) J. Almlöf, *Int. J. Quantum Chem. S.* 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. Solovyov, *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. Cruse, 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. Moscowitz, E. Bunnenberg, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4305.
- [21] S. Völker, R. M. McFarlane, *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 isotopenmarkierte Material beschrieben aus TPP (= 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 isotopenmarkierte Material beschrieben aus TPP hergestellt.
- [25] TPiBc (= 5,10,15,20-Tetraphenyl-[¹⁵N₄]isobakteriochlorin) wurde in ähnlicher Weise wie in [11] für das nicht isotopenmarkierte 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-monodeuteriertem 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 verlangsame Rotationsdiffusion [6].
- [33] Wir ordnen das Signal bei $\delta = 4.6$ verschwimmt H-21 und das bei $\delta = 6.1$ H-23 zu. Zur Erklärung der Atomnumerierung siehe Legende zu Abbildung 1.
- [34] $k_{\text{AC} \rightarrow \text{DB}}$ wurde aus sieben Spektren zwischen 170 und 280 K, $k_{\text{AC} \rightarrow \text{BD}}$ 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 \rightarrow DB, nicht jedoch den Prozeß AC \rightarrow BD widerspiegeln kann.

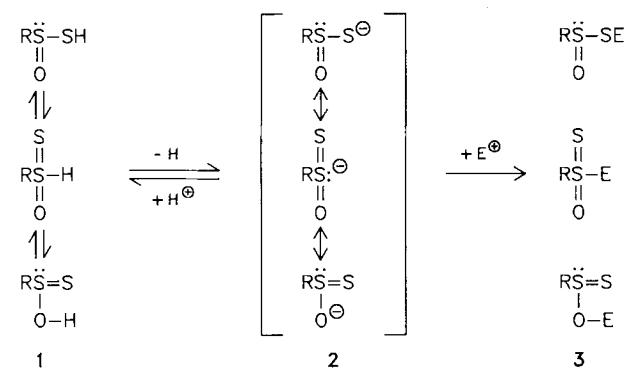
Thiosulfinsäuren, eine neue Klasse chiraler Organoschwefelverbindungen**

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

Professor Friedrich Cramer zum 65. Geburtstag gewidmet

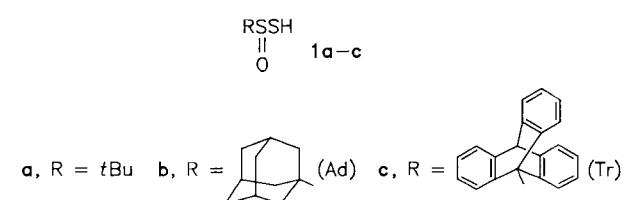
Sulfinsäuren RSO₂H^[1b,2] sind wegen ihres schnellen Wasserstoffaustausches effektiv achiral, da ihre Anionen symmetrisch und damit achiral sind. Formaler Ersatz eines der beiden Sauerstoffatome durch Schwefel führt zu Thiosulfinsäuren RSOSH 1, bei denen nicht nur die Säure, sondern auch das Anion chiral 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 Schwefelatom versehenen Thiosulfinsäuren 1a-c^[5].

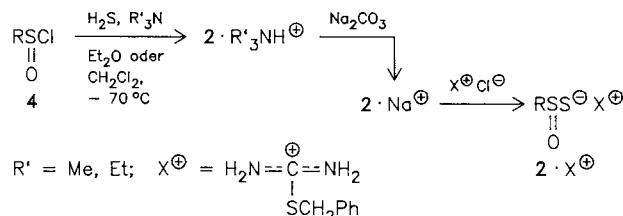


Reaktion der Sulfinsäurechloride 4a-c mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Trialkylaminen bei -70°C in Ether oder Dichlormethan gab in 75-87% Ausbeute die Ammoniumsalze von 2. Zur besseren Charakterisierung wurden diese zuerst in die Natrium-, dann in die S-Benzylthiuroniumsalze überführt. Die Salze 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
Boczna 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 Erziehungministerium (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} , CDCl ₃): δ = 1.15 (s, 9 H; Me ₃ C), 2.80 (s, 9 H; Me ₃ N); ^{13}C [^1H]-NMR (22.63 MHz, CDCl ₃): δ = 22.74 (Me ₃ C), 43.53 (Me ₃ N), 52.7 (Me ₃ C)
2b · X[⊕] [b]:	^1H -NMR (60 MHz, TMS _{int} , CD ₃ OD): δ = 1.7–2.5 (m, 15 H; Ad), 4.40 (s, 2 H; CH ₂ Ph), 4.85 (s, 4 H; NH ₂), 7.40 (s, 5 H; Ph); ^{13}C [^1H]-NMR (38.93 MHz, CDCl ₃): δ = 30.65, 36.61, 43.89 (je Ad), 36.75 (CH ₂ Ph), 66.33 (C1 von Ad), 128.08, 129.48, 129.72, 130.07 (Ph), 138.04 (C(NH ₂) ₂)
2c · Na[⊕] [c]:	^1H -NMR (300 MHz, TMS _{int} , CD ₃ OD): δ = 5.34 (s, 1 H; 10-H), 7.21–7.35 (m, 6 H), 7.59–7.66 (m, 3 H), 8.54–8.57 (m, 1 H), 8.98–9.01 (m, 2 H); ^{13}C [^1H]-NMR (38.93 MHz, CD ₃ OD): 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] $\text{Fp} = 135\text{--}140^\circ\text{C}$ (aus Ethanol); korrekte C₆H₈N₂S-Analyse. [c] **2c · Et₃NH[⊕]**: $\text{Fp} = 223\text{--}225^\circ\text{C}$ (aus Chloroform/n-Pentan). Wegen der leichten Oxidierbarkeit zum Salz der entsprechenden Thiosulfinsäure konnte keine analysenreine Probe erhalten werden.

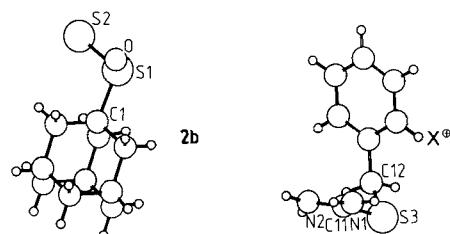
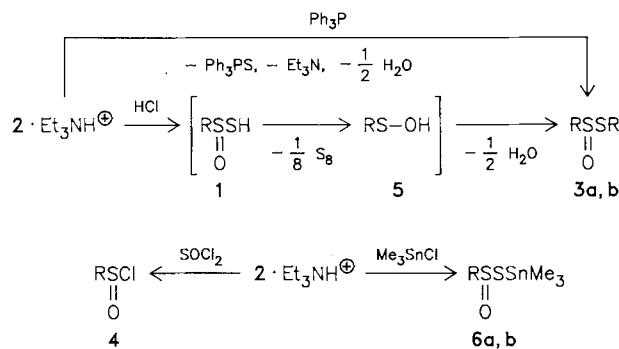


Abb. 1. Struktur von **2b · X[⊕]** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: C1-S1 1.845(3), S1-O 1.536(2), S1-S2 2.025(9), C11-S3 1.759(3), C11-N1 1.302(4), C11-N2 1.318(4), C12-S3 1.826(3); S2-S1-O 109.70(8), S2-S1-C1 104.74(8), O-S1-C1 103.12(9), N2-C11-S3 120.9(2), N1-C11-S3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

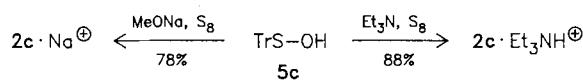
Schema 2 zeigt einige Reaktionen der Triethylammoniumsalze von **2**. Die durch Ansäubern erhaltenen freien Säuren **1a** und **1b** wandeln sich rasch und quantitativ über die Sulfinsäuren **5a** bzw. **5b** in die Thiosulfinate **3a** bzw. **3b** um. Im Gegensatz dazu bleibt die Reaktion bei **2c** 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 Thiolostruktur, 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 Sulfinsäure **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 Monothiophosphaten^[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 $\text{X}^+ \text{Cl}^-$ 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%); $\text{Fp} = 135\text{--}140^\circ\text{C}$.

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. Mikolajczyk, 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[⊕]**: $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_3\text{O}$, $\text{Fp} = 135\text{--}140^\circ\text{C}$ (aus Ethanol); triklin, Raumgruppe $\text{P}1$, $Z = 2$, $a = 6.385(2)$, $b = 9.459(1)$, $c = 16.445(2)$ Å, $\alpha = 82.45(1)$, $\beta = 82.78(2)$, $\gamma = 78.88(1)$ °, $V = 960.96$ 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 Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) und Graphitmonochromator innerhalb $1 \leq \theta \leq 25$ ° 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 ; $\text{Fp} = 184\text{--}185^\circ\text{C}$ (aus Chloroform/n-Hexan); ^1H -NMR (60 MHz, TMS_{int}, CDCl₃): δ = 0.55 (s, 9 H; Me₃Sn), 1.25 (s, 9 H; Me₃C); ^{13}C [^1H]-NMR (38.93 MHz, TMS_{int}, CDCl₃): δ = -2.44 (Me₃Sn), 23.77 (Me₃C), 60.40 (Me₃C); korrekte C₆H₈N₂S-Analyse. - **6b**: Sublimation bei ca. 135°C ; $\text{Fp} = 200^\circ\text{C}$ (aus Chloroform/n-Hexan); ^1H -NMR (60 MHz, TMS_{int}, CDCl₃): δ = 0.45 (s, 9 H; Me₃Sn), 1.22–1.40 (m, 6 H; Ad), 1.43–1.55 (m, 6 H; Ad), 1.60–1.71 (m, 3 H; Ad); ^{13}C [^1H]-NMR (38.93 MHz, TMS_{int}, CDCl₃): δ = -9.37 (Me₃Sn), 29.83, 35.96, 37.00 (Ad), 62.03 (C1 von Ad); korrekte C₆H₈N₂S-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.