

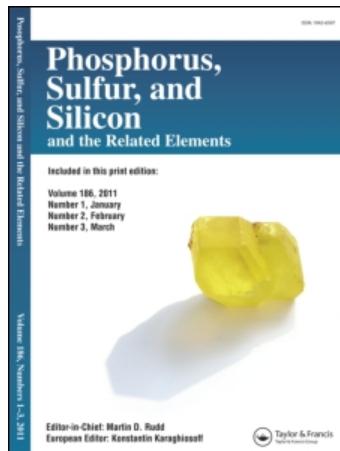
This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### BEITRÄGE ZUM REAKTIVEN VERHALTEN VON SULFINSÄUREDERIVATEN VIII<sup>1</sup>: ZUR SYNTHESE VON SULFINYLAZIRIDIDEN

Eberhard Wenschuh<sup>a</sup>, Wolfgang Seidel<sup>a</sup>, Adolf Zschunke<sup>a</sup>, Alfred Kolbe<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/S., Weinbergweg 16

**To cite this Article** Wenschuh, Eberhard , Seidel, Wolfgang , Zschunke, Adolf and Kolbe, Alfred(1981) 'BEITRÄGE ZUM REAKTIVEN VERHALTEN VON SULFINSÄUREDERIVATEN VIII<sup>1</sup>: ZUR SYNTHESE VON SULFINYLAZIRIDIDEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 10: 1, 21 — 25

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/03086648108078267

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108078267>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## BEITRÄGE ZUM REAKTIVEN VERHALTEN VON SULFINSÄUREDERIVATEN VIII<sup>1</sup>: ZUR SYNTHESE VON SULFINYLAZIRIDIDEN

EBERHARD WENSCHUH, WOLFGANG SEIDEL, ADOLF ZSCHUNKE, und ALFRED KOLBE

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg DDR-402 Halle/S., Weinbergweg 16*

(Received March 28, 1980)

Darstellung und spektroskopische Charakterisierung (<sup>1</sup>H-NMR-, IR-, Raman-Spektren) von Sulfinylazirididen werden beschrieben. Reaktionen mit H-aziden nukleophilen Partnern führen vorwiegend zu polymeren Produkten und nur in wenigen Fällen zu  $\beta$ -funktionellen N-Ethylsulfinamiden.

Preparation and spectroscopic properties (<sup>1</sup>H-NMR-, IR-, Raman spectra) of sulfinyl-aziridides are described. Reactions with H acidic nucleophiles lead mainly to polymeric products and only in some cases to the analogous  $\beta$ -functionally N-ethylsulfinamides.

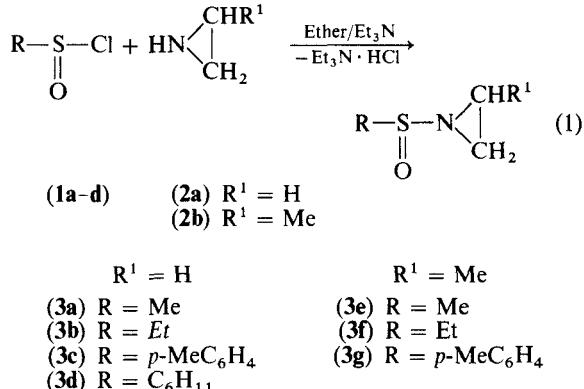
### EINLEITUNG

Während Darstellung, Eigenschaften und chemisches Verhalten von Aziridinen der Carbon-, Sulfon-<sup>2</sup> und Sulfensäuren<sup>3</sup> eingehend untersucht wurden, waren die entsprechenden Derivate der Sulfinsäuren bisher unbekannt. Aus diesem Grunde wandten wir uns im Rahmen unserer Untersuchungen über Sulfinsäurederivate der Synthese und Charakterisierung der Sulfinylaziridide zu. Gleichzeitig interessierte uns, ob daraus durch Reaktion mit H-aziden Nukleophilen  $\beta$ -funktionelle N-Ethylsulfinamide zugänglich sind. Im folgenden sollen die hierbei erzielten Resultate beschrieben werden.

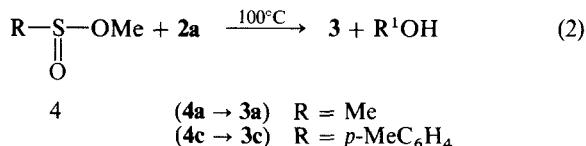
### Präparativ-chemische Untersuchungen

Für die Darstellung der Sulfinylaziridide erweist sich—wie für Sulfinamide generell—entweder die Aminolyse von Sulfinylchloriden in Gegenwart eines geeigneten HCl-Akzeptors oder von Methylsulfinaten mit den entsprechenden Aziridinen als geeignet.

Analog Gleichung 1 lassen sich aus den Sulfinylchloriden **1a-d** und den Aziridinen **2a** bzw. **2b** in etherischer Lösung bei Anwesenheit von Triethylamin die Sulfinylaziridide **3a-g** in guten Ausbeuten erhalten.



Sie stellen farblose, unzersetzte destillierbare Flüssigkeiten dar, die unter Inertgas kühl und dunkel aufbewahrt längere Zeit unverändert haltbar sind (nähere Einzelheiten vgl. Tabelle I). Sulfinylaziridide lassen sich entsprechend Gleichung 2 auch aus Methylsulfinaten und Aziridin ohne Anwesenheit eines Lösungsmittels darstellen. Da hierbei eine Synthesestufe mehr



erforderlich ist, haben wir diese Reaktion nur an je einem aliphatischen (**3a**) und aromatischen (**3c**) Vertreter durchgeführt.

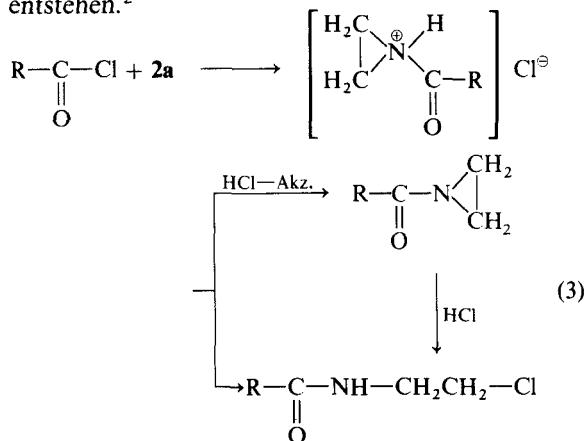
TABELLE I  
Sulfinylaziridide (Ausbeuten, Siedepunkte, Analysenwerte)

Verbindung	Ausbeute (% d. Th.)	Sdp (°C/Torr.)	Summenformel	Molmasse gef. <sup>b</sup> (ber.)	Analysen [gef. (ber.) %]	
					S	N
3a	74 (55 <sup>a</sup> )	38 – 40/5	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NOS	105 (105.15)	30.42 (30.48)	13.33 (13.07)
3b	65	50 – 52/5	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NOS	119 (119.18)	26.83 (26.89)	11.70 (11.76)
3c	45 (50 <sup>a</sup> )	82 – 84/2	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NOS	181 (181.24)	17.60 (17.68)	8.10 (7.73)
3d	45	86/2	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> NOS	173 (173.27)	18.75 (18.50)	8.19 (8.09)
3e	55	50 – 52/5	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NOS	119 (120.02)	26.95 (26.89)	11.85 (11.76)
3f	52	58 – 60/5	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NOS	133 (133.2)	24.10 (24.06)	10.50 (10.42)
3g	58	110/3	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NOS	195 (195.24)	16.48 (16.41)	7.05 (7.18)

<sup>a</sup> Entsprechend Gleichung 2 aus (4a) bzw. (4c).

<sup>b</sup> Massenspektroskopisch ermittelt.

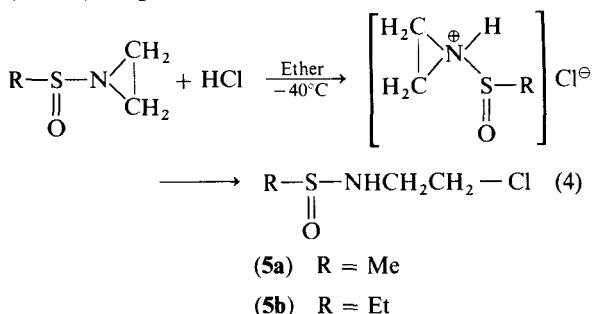
Von Acylazirididen ist bekannt, daß sie z.B. mit HCl sehr leicht zu den N- $\beta$ -Chlorethylsulfinamiden reagieren, bzw. daß diese direkt bei der Reaktion von Acylchloriden mit Aziridin ohne HCl-Akzeptor entsprechend Gleichung 3 entstehen.<sup>2</sup>



Aus diesem Grunde haben wir zunächst an einigen ausgewählten Sulfinylazirididen die Fähigkeit untersucht, derartige Ringöffnungsreaktionen einzugehen.

Tropft man bei –40°C zu (3a) und (3b) eine äquimolare Menge etherischer HCl, entsteht zunächst ein farbloser Niederschlag. Oberhalb –30°C setzt unter Rotfärbung eine exotherme Reaktion ein, die einer guten Kontrolle bedarf. Ganz offensichtlich sind, wie auch bei den Acylazirididen, zuerst die in Gleichung 4 formulierten Sulfinylaziridinium-chloride entstanden, welche dann unter

Ringöffnung zu den N- $\beta$ -Chlorethylsulfinamiden (5a–5b) reagieren.



(5a) und (5b) entstehen auch bei der Reaktion von (1a) und (1b) mit (2a) ohne Anwesenheit eines HCl-Akzeptors. Sie lassen sich jedoch weder unzersetzt destillieren noch sind die Rohprodukte längere Zeit stabil. Orientierende Versuche, ob Sulfinylaziridide auch mit anderen H-aziden Nukleophilen wie z.B. H<sub>2</sub>S, Alkoholen, Aminen oder Diethylphosphit die entsprechenden N- $\beta$ -substituierten Ethylsulfinamide ergeben, zeigten, daß in Abhängigkeit von den bisher gewählten Reaktionsbedingungen entweder keine Reaktion eintrat, oder aber überwiegend polymere Produkte resultierten, so daß sich weitere Experimente notwendig machen.

#### Spektroskopische Untersuchungen

Zur Charakterisierung der Sulfinylaziridide wurden die <sup>1</sup>H-NMR-, IR- und Ramanspektroskopie eingesetzt.

TABELLE II

<sup>1</sup>H-NMR-Daten von 3a (in CCl<sub>4</sub>)

Verbindung	T (°C)	Chemische Verschiebung δ[ppm]				Kopplungskonstante J[Hz]			
		H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	CH <sub>3</sub>	H <sub>1</sub> C H <sub>2</sub>				
3a	100	1.82	2.11	2.43	—	—	4	7	<1
3b	32	~1.85	~2.15	1.24	2.56	—	—	—	13
3c	32	~1.7	~2.0	2.29	2.71	7.16	—	—	—
					—	7.49	—	—	9

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen (3a–c) tritt bei 32°C eine Signalverbreiterung der Protonen am Aziridin-Ring auf, die auf einen Inversionsprozeß am Stickstoff zurückgeführt werden kann (Abbildung 1).

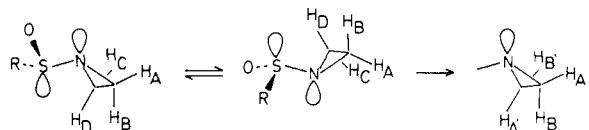


ABBILDUNG I Inversion am Stickstoff der Sulfinylaziridine.

Bei tiefer Temperatur (–60°C) resultiert für (3a) infolge langsamer Inversion ein ABCD-Spektrum der Aziridin-Protonen, welches bei 100°C in ein AA'BB'-Spektrum übergeht. Das zeigt, daß neben der schnellen Inversion am Stickstoff eine Rotation um die SN-Achse stattfindet (s. Abb. 1). Analog verhalten sich (3b–c). Eine grobe Abschätzung ( $\Delta v \sim 30$  Hz, T: 20–60°C) der Inversionsbarriere ( $\Delta G_{3/2}^\# = 60$ –70 kJ·mol<sup>–1</sup>) liefert die für Aziridine zu erwartenden Werte.<sup>4</sup>

Wie aus Abbildung 2 ersichtlich, existieren von (3e–g) jeweils zwei Diastereomere A und B. Im

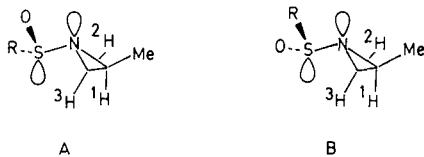


ABBILDUNG II Diastereomere der Sulfinylaziridine (3e–g).

Temperaturintervall von –60° bis +32°C ist keine Veränderung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von (3e) zu beobachten.

Sowohl im Falle von A als auch B ist offenbar das Gleichgewicht, welches aus der Inversion des Stickstoffs resultiert, sehr weit zugunsten einer Form—wahrscheinlich der mit zueinander transständigen Methyl- und R-S(O)-Gruppen—verschoben. Deshalb erscheint bei schneller Inversion ein Durchschnittsspektrum, welches weitgehend der stabilsten Form entspricht (Tabelle III). Dagegen besitzen die bei langsamer Inversion im Spektrum zu erwartenden Signale des zweiten Invertomers eine zu geringe Intensität. Gleicher gilt sinngemäß auch für (3f) und (3g).

Eine Zuordnung der CH<sub>3</sub>—S(O)-Signale in (3c) ( $\delta = 2.40, 2.47$  ppm) auf die Diastereomeren

TABELLE III  
<sup>1</sup>H-NMR-Daten von 3e–g (T = 32°C, in CCl<sub>4</sub>)

Verbindung	Diastereomer	Chemische Verschiebung δ[ppm]				Kopplungskonstante J[Hz]			
		<sup>1</sup> H	<sup>2</sup> H	<sup>3</sup> H	Me	1/2	1/3	2/3	1/Me
3e	A	2.15	1.73	2.42	1.25	4	7	<1	5.3
	B	2.60	1.53	2.00	1.30	4	7	<1	5.3
3f	A	2.14	1.73	2.42	1.24	4	6.8	<1	6
	B	2.60	1.52	2.00	1.27	4	6.8	<1	6
3g	A	—	1.75	2.17	0.94	4	7	<1	5.8
	B	—	1.66	1.93	1.26	4	7	<1	5.8

A bzw. B ist nicht möglich, da bisher keine Trennungen der Diastereomeren von (3e–g) vorgenommen, sondern lediglich 1:1 Gemische untersucht wurden.

Die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse erscheinen uns hinreichend interessant, um sie etwas genauer zu beleuchten. Wir können uns dabei weitgehend auf die Aussagen einer früheren Arbeit über sekundäre Sulfinamide<sup>5</sup> stützen. Hier sollen im wesentlichen die für (3a), (3b) und (3c) erzielten Resultate diskutiert werden.

Zunächst muß aber festgestellt werden, daß die IR-Spektren aller von uns dargestellten Sulfinylaziridide (3a–3g) eine zweifache SO-Valenzschwingungsbande in den Bereichen 1070–1078 cm<sup>−1</sup> und 1085–1095 cm<sup>−1</sup> enthalten. Diese Aufspaltung sollte auch hier analog dem Verhalten der sekundären *p*-Tolylsulfinamide eine Folge der durch die Drehung um die SN-Bindung hervorgerufenen Konformationsisomerie sein. Anhand der NEWMAN-Projektion (Abb. 3) kann man prinzipiell die Existenz dreier unterschiedlicher Konformationen erwarten.

Eine Zuordnung der Teilbanden gründen wir auf zwei Überlegungen: Die Konformationen a und c sind hinsichtlich der innermolekularen Wechselwirkung, die die SO-Bindung erfährt, weitgehend ähnlich, aber unterschiedlich zu b. Die größere Halbwertsbreite der höherfrequenten Bande deutet die Überlagerung der SO-Frequenzen der Konformeren vom Typ a und c an. Benutzt man weiter die Erfahrung, daß bei annähernd vergleichbaren Anordnungen die symmetrische mit der niedrigen Absorptionsfrequenz verknüpft ist, aber enthalpisch bevorzugt wird, so ist die Bande bei 1075 cm<sup>−1</sup>, deren Intensität mit fallender Temperatur wächst, dem Konformeren des Typs b zuzuordnen. (Die Enthalpiedifferenz zwischen den Konformationen b und den hier untereinander als enthalpisch gleich betrachteten Konformationen a und c beträgt nach Langseth u. Bernstein<sup>6</sup> 2.7 kJ/mol.). Die Barriere der Rotation um die SN-Achse ist trotz des schwachen Doppelbindungsanteils der SN-Bindung, den wir aus der Lage der SO-Frequenz schließen, hin-

reichend klein, so daß unterschiedliche Konformere NMR-spektroskopisch bei unserem Meßaufwand nicht wahrgenommen werden können. Auf einen Doppelbindungsanteil in der SN-Bindung schließen wir aus folgendem Befund: Früher hatten wir für CH<sub>3</sub>S(O)NHC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> die SO-Bande bei 1160 cm<sup>−1</sup> gefunden,<sup>5</sup> also bei erheblich höheren Frequenzen als bei dem analogen Sulfinylaziridid (3a). Danach beeinflußt der Aziridinring die SO- über die SN-Bindung hinweg beinahe in gleich starkem Maße wie der Phenylrest. Parallel dazu erscheinen auch dessen CH-Valenzschwingungen an der gleichen Stelle wie die des Aziridylrestes.

Im Gegensatz zu der relativ großen Ähnlichkeit der IR-Spektren untereinander, die im wesentlichen durch die doppelte SO-Bande und die Aziridylschwingungen bei 908 cm<sup>−1</sup> und 1230 cm<sup>−1</sup><sup>7</sup> charakterisiert ist, sind die Raman-Spektren überraschend uneinheitlich. Am auffälligsten ist das Verhalten der Linien für die SO-Schwingung. Während sich in (3c) im SO-Bereich zwei Linien befinden, erscheint bei (3b) außer der niederfrequenten Linie bei 1078 cm<sup>−1</sup> nur eine schwache Schulter bei 1088 cm<sup>−1</sup>. Im Falle von (3a) aber ist dieser Bereich vollständig linienfrei. Dieser Effekt weist auf eine bemerkenswert unterschiedliche Polarisierbarkeit in den diskutierten Verbindungen hin. Am wenigsten verständlich ist uns das Verhalten von (3b), da hier die Polarisierbarkeitsunterschiede durch die Drehung der Ethylgruppe hervorgerufen sein müssen.

Andere Zuordnungsmöglichkeiten, die man aus den Spektren dieser Verbindungsklasse erwarten könnte, sind zu spekulativ. So läßt sich z.B. keine sichere Zuordnung der SN-Valenzschwingung geben, obwohl sich in den Spektren zweier Verbindungen die Bande bzw. Linie bei 585 cm<sup>−1</sup> dafür anbietet.

Unser Interesse galt darüber hinaus dem in Gl. 4 als Intermediärem formulierten Methylsulfinylaziridinium-hydrochlorid, dessen IR-Spektrum bei −50°C untersucht wurde. Die wesentlichen Ergebnisse sind eine im Vergleich mit (3a) nach wie vor vorhandene Bande mit Schwerpunkt bei 1100 cm<sup>−1</sup>, die von der SO-Bindung herrührt, und das Auftauchen einer strukturierten Bande im Bereich 2000–2500 cm<sup>−1</sup>, die als charakteristisch für eine Ammoniumstruktur gilt.

Die Verschiebung der SO-Valenzschwingung nach höherer Wellenzahl (gegenüber (3a)) resultiert daraus, daß das Methylsulfinyl-aziridinium-hydrochlorid als Suspension in Nujol untersucht

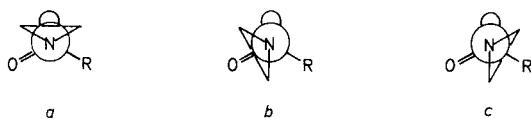


ABBILDUNG III NEWMAN-Projektionen der durch Rotation um die SN-Achse möglichen Konformationen der Sulfinylaziridide.

wurde. Damit halten wir die Existenz eines am Stickstoff protonierten Sulfinylaziridids als Zwischenprodukt der Reaktion von (3a) mit HCl (vgl. Gl. 4) für nachgewiesen.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die eingesetzten Sulfinylchloride (**1a-b**) wurden aus den Disulfiden mit Cl<sub>2</sub> in Gegenwart von (AcO)<sub>2</sub>O,<sup>8</sup> (**1c-d**) aus den Sulfinäuren mit SOCl<sub>2</sub> dargestellt, während die Methylsulfinate (**4a**) bzw. (**4c**) durch Alkoholyse von (**1a**) bzw. (**1c**) entstehen. Nähere Einzelheiten vgl.<sup>10</sup>

#### *Sulfinylaziridide (3a-3g)-Allgemeine Vorschrift:*

In einem mit Rückflußkühler, Rührwerk und Tropftrichter ausgestattetem 500 ml Dreihalskolben werden 0.6 mol (**2a**) bzw. (**2b**) und 0.6 mol Triethylamin in 200 ml abs. Ether gelöst, auf -40 bis -50°C abgekühlt und unter Rühren 0.58 mol des entsprechenden Sulfinylchlorides (**1a-d**) zugetropft. Anschließend wird noch ca. 1 h bei -30°C nachgeführt. Triethylaminhydrochlorid abfiltriert und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum fraktioniert. (**3a-g**) resultieren als klare, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die kühl und dunkel aufbewahrt längere Zeit unverändert haltbar sind. Unter Lichteinwirkung färben sie sich allmählich gelb und beginnen zu polymerisieren.

#### *N-β-Chlorethylsulfinamide (5a-5b):*

Zu 0.2 mol (**3a**) bzw. (**3b**) tropft man bei -50°C unter kräftigem Rühren eine äquimolare Menge etherischer HCl. Der zunächst

entstehende farblose Niederschlag löst sich beim langsamem Erwärmen der Reaktionsmischung auf Zimmertemperatur (in ca. 4 h) auf, wobei die Lösung eine rotorange Farbe annimmt. (**5a**) und (**5b**) lassen sich nicht unzersetzt destillieren. Die Elementaranalysen der Rohprodukte von Schwefel und Chlor stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den berechneten Werten überein; die IR-Spektren enthalten die für die SO- und NH-Funktion charakteristischen Valenzschwingungsbanden.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian HA-100, die IR-Spektren mit einem BECKMAN IR 12 aufgenommen.

#### LITERATUR

1. VII. Mitteilung: E. Wenschuh, C. Steyer und G. Bär, *Z. Chem.*, **19**, 211 (1979).
2. H. Bestian, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **566**, 210 (1950).
3. D. Kost und M. Raban, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 8333 (1976).
4. M. Jautelat und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 642 (1969).
5. A. Kolbe und E. Wenschuh, *J. Molec. Struct.*, **28**, 359 (1975).
6. A. Langseth und H. J. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **8**, 410 (1940).
7. W. J. Potts, *Spectrochim. Acta*, **21**, 511 (1965).
8. I. B. Douglass und R. V. Norton, *J. Org. Chem.*, **33**, 2104 (1968).
9. F. Kurzer, *J. Chem. Soc. [London]*, **1953**, 549.
10. W. Seidel, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Sektion Chemie, 1978.