

ZUR KONFORMATION EINIGER 3.3-DISUBSTITUIERTER THIETANOXIDE

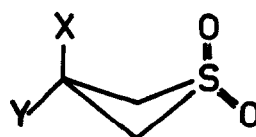
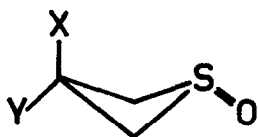
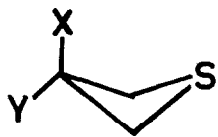
Wolfgang Wucherpfennig

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule München

(Received in Germany 15 January 1970; received in UK for publication 26 January 1970)

Während die NMR-Spektren des unsubstituierten oder monosubstituierten Thietans und seiner Oxide sehr komplex sind (1,2), lassen sich die Spektren der entsprechenden 3.3-disubstituierten Verbindungen leichter auswerten. Besonders mit Hilfe der long range-Kopplungen 4J sind Aussagen über die Konformation möglich. Wir haben drei 3.3-disubstituierte Thietanoxide dargestellt und ihre NMR-Spektren untersucht. Es zeigt sich dabei, daß alle drei Thietanoxide eine stark gefaltete Konformation mit äquatorialer S=O-Gruppe einnehmen. Die im ersten Augenblick erstaunliche Bevorzugung der äquatorialen S=O-Konformation erklärt sich aus der in Vierring starken 1.3-Wechselwirkung einer axialen S=O-Gruppe mit dem axialen 3-Substituenten.

Aus 3.3-Dimethylthietan (I) (3) wurde durch Oxidation mit NaJO_4 (4) das 3.3-Dimethylthietan-1-oxid (II) dargestellt (66% Reinausbeute). Die Oxidation von I mit H_2O_2 /Eisessig führte zum 3.3-Dimethylthietan-1.1-dioxid (III) (5). Das 3-Methyl-3-hydroxythietan (IV) wurde in Anlehnung an (6) aus 2-Chlormethyl-2-methyloxiran dargestellt (Kp.₂ 56° ; 40%). Die Oxidation mit NaJO_4 führte zu einem Gemisch aus 3-Methyl-3-cis-hydroxythietan-1-oxid (V) und 3-Methyl-3-trans-hydroxythietan-1-oxid (VI), das durch fraktionierte Kristallisation aus Essigester getrennt wurde (V: Fp. 106° ; 30%. VI: Fp. 76° ; 26%). Die Oxidation der Mutterlaugen mit H_2O_2 /Eisessig ergab das 3-Methyl-3-hydroxythietan-1.1-dioxid (VII) (Fp. $65,5^\circ$). Alle Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen und IR-Spektren.

I X = CH₃ Y = CH₃II X = CH₃ Y = CH₃III X = CH₃ Y = CH₃IV X = CH₃ Y = OHV X = CH₃ Y = OHVII X = OH Y = CH₃VI X = OH Y = CH₃

Die NMR-Spektren (Tabelle) von I und III zeigen chemisch äquivalente Ringprotonen und Methylgruppen, d.h. der Vierring ist entweder eben oder es liegt ein schnelles Gleichgewicht identischer, nichtebener Konformationen vor.

Im NMR-Spektrum von II wird eine long range-Kopplung von etwa 0,8 Hz zwischen

	I	II	III	IV	V	VI	VII
δ [ppm]	CCl ₄	CCl ₄	CCl ₄	CCl ₄	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃
H _e	} 2,88	3,41	} 3,81	3,01	3,85	3,74	} 4,22
H _a		2,96		3,42	3,51	3,20	
X	} 1,29	1,22	} 1,48	1,62	1,32		
Y		1,31				1,58	1,74
J [Hz]		CD ₃ OD		CCl ₄	CD ₃ OD	CD ₃ OD	
² J _{H_e-H_a}		-11,0		- 9,6	-11,2 ₅	-11,9 ₅	
⁴ J _{H_e-H'_e}		+ 5,7		+ 1,8 ₅	+ 6,0	+ 5,8	
⁴ J _{H_e-H'_a}		- 1,0		- 0,6 ₅	- 0,9	- 0,8	
⁴ J _{H_a-H'_a}		+ 0,1		- 0,2 ₅	+ 0,4	+ 1,9	
⁴ J _{H_a-X}		± 0,8		± 0,8	± 1,2	< 0,2 ^a)	< 0,2 ^a)
μ [D]	1,87 ^b)	4,03 ^b)	4,56 ^b)		3,60 ^c)	4,30 ^c)	4,73 ^c)

NMR-Parameter und Dipolmomente der Thietane I - VII

a) bezieht sich auf Y = CH₃e b) in CCl₄ c) in Dioxan

einer der beiden Methylgruppen und 2 chemisch äquivalenten Ringprotonen sichtbar. Diese Kopplung kann nur auftreten, wenn Ringprotonen und Methylgruppe annähernd anti-diaxial sind (planare W-Kopplung); sie ermöglicht so die Zuordnung der Signale und beweist gleichzeitig einen gefalteten Vierring. Diese Faltung wird durch die starke Kopplung der beiden äquatorialen Ringprotonen bestätigt. Die aus der long range-Kopplung getroffene Zuordnung der Ringprotonen wird durch ihren shift bestätigt: beim Übergang Sulfid-Sulfoxid werden (für beide S=O-Konfigurationen) benachbarte äquatoriale Ringprotonen stark entschirmt, während axiale Protonen unbeeinflusst bleiben oder schwach abgeschirmt werden (7). Das Signal der axialen Methylgruppe ist in II gegenüber I schwach abgeschirmt; das beweist eine äquatoriale Konformation der S=O-Gruppe, da anderenfalls eine starke Entschirmung der dann syn-diaxialen Methylgruppe auftreten müßte (2).

Bei IV sind im Gegensatz zu I die Ringprotonen nicht äquivalent. Aus den long range-Kopplungen der axialen Ringprotonen mit der Methylgruppe (0,8 Hz) sowie der äquatorialen Ringprotonen untereinander (1,8₅ Hz) folgt für IV eine Konformation mit schwächer gefaltetem Vierring und axialer Methylgruppe.

Im Spektrum des Sulfoxids V beweisen die großen long range-Kopplungen (1,2 bzw. 6,0 Hz) einen stärker gefalteten Vierring mit axialer Methylgruppe. Da das Signal der Methylgruppe beim Übergang IV→V um 0,3 ppm abgeschirmt wird, muß die S=O-Gruppe in V ebenso wie in II äquatorial stehen. Das Sulfoxid V stellt demnach das (bezogen auf die OH-Gruppe) cis-Isomere dar.

In dem isomeren Sulfoxid VI ist der Vierring ebenfalls stark gefaltet ($^4J_{H_e-H'_e} = 5,8$ Hz). Die Methylgruppe zeigt jedoch keine long range-Kopplung, muß also äquatorial stehen. Daß sich (verglichen mit V) die Konfiguration an C(3) und nicht an S(1) geändert hat, folgt auch aus dem shift der Methylgruppe, die gegenüber IV noch schwach abgeschirmt ist (diäquatoriale Lage von S=O und CH₃); eine syn-diaxiale Konformation müßte zu einer starken Entschirmung des Methylsignals führen und scheidet damit aus.

Das Sulfon VII zeigt in CDCl₃, C₆H₆ und CD₃OD nahezu äquivalente Ringprotonen,

so daß die Kopplungskonstanten nicht bestimmt werden konnten. Das Signal der Methylgruppe ist jedoch scharf, so daß der Vierring entweder eben oder gefaltet mit äquatorialer Methylgruppe sein muß. Der Grund dürfte die Abstoßung zwischen syn-diaxialer S=O- und CH₃-Gruppe sein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

L i t e r a t u r

- (1) W.D.Keller, T.R.Lusebrink und C.H.Sederholm, J.chem.Phys. 44, 782 (1966)
- (2) C.R.Johnson und W.O.Siegl, Tetrahedron Letters 1960, 1879
- (3) S.Searles, H.R.Hays und E.F.Lutz, J.Amer.chem.Soc. 80, 3168 (1958)
- (4) N.J.Leonard und C.R.Johnson, J.org.Chem. 27, 282 (1962)
- (5) H.J.Backer und K.J.Keuning, Rec.trav.chim.Pays-Bas 53, 808 (1934)
- (6) D.C.Dittmer und H.E.Christy, J.org.Chem. 26, 1324 (1961)
- (7) A.B.Foster und T.D.Inch, Chem.Comm. 1968, 1086