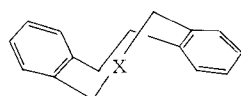


Die Verbindungen (2a)–(2f) wurden nach Standardmethoden (siehe ¹²⁾) aus 1,2-Bis(2-brommethylphenyl)äthan dargestellt¹³⁾. Ebenso ließ sich das Dibromid (4a) (Fp = 125–127°C), das mit PBr₃ aus dem Diol (4b)¹⁴⁾ erhalten worden war, in die Verbindungen (3a)–(3d) überführen. Es ist festgestellt worden¹²⁾, daß das Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektrum des sekundären Amins (2a) „ein frei drehbares Ringsystem“ anzeigt. Wir können auf der Basis der folgenden Ergebnisse die Konformationseigenschaften der „6,9,6“-Systeme (2) detaillierter beschreiben (Tabelle 1).

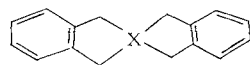
Im Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektrum zeigen die Verbindungen (2b), (2c), (2e) und (2f) ein einzelnes AB-System, wie es entweder homotopen oder enantiotopen¹⁵⁾ 11-CH₂- und 13-CH₂-Gruppen zukommt. Dies erfordert, daß die beobachtbare Grundzustandskonformation entweder C₂- oder C_s-Symmetrie haben muß. Eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten gestattet das ¹H-NMR-Spektrum des *N*-Benzyl-Derivats (2c), bei dem unterhalb –50°C die α -Benzyl-Protonen nachweislich diastereotop sind¹⁵⁾. Offensichtlich muß die Grundzustandskonformation C₂-Symmetrie haben, so daß ein C₂-Sessel (5) oder ein C₂-Twist-Boot (6) als einzige Möglichkeiten verbleiben¹⁶⁾. Die Entscheidung zugunsten des C₂-Sessels (5) als bevorzugte Konformation der „6,9,6“-Systeme (2) fiel durch Berechnungen der Spannungsennergie des Sulfids (2e)¹⁷⁾; eine Extrapolation auf die anderen Fälle ist vertretbar.



C₂-Sessel (+---+---)

C₂-Sessel* (---+---+)

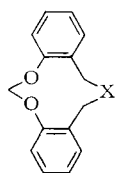
(5)



C₂-Boot (+---+---)

C₂-Boot* (---+---+)

(6)



C₂-Sessel (---+---+)

C₂-Sessel* (+---+---)

(7)

Wir ziehen den Schluß, daß die Größenordnung ($\Delta G^\ddagger = 9.8$ bis 11.3 kcal/mol) der Freien Aktivierungsenergie für die Ringinversion (C₂-Sessel \rightleftharpoons C₂-Sessel*) für (2b)–(2e) völlig im Einklang mit einer Torsion um Einfachbindungen ist. Dies steht im Gegensatz zu den viel höheren Werten¹¹⁾ ($\Delta G^\ddagger = 15.5$ bis 16.3 kcal/mol) für die dihydrierten „6,9,6“-Systeme (1a)–(1c), bei denen die Winkelspannung zweifellos erheblich zum Übergangszustand beiträgt. Der relativ hohe Wert für das Sulfon (2f) ($\Delta G^\ddagger = 13.7$ kcal/mol) beruht im wesentlichen auf dem höheren Platzbedarf der SO₂-Gruppe bei Torsionsprozessen.

Die „6,10,6“-Systeme (3) verhalten sich völlig analog (Tabelle 1). Die Verbindungen (3a), (3c) und (3d) zeigen im Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektrum für die Dioxymethylen-Protonen scharfe Singulets. Diese Beobachtung ist mit Konformationen der Symmetrie C₂ zu vereinbaren. Beim *N*-Benzyl-Derivat (3b) werden im Tieftemperaturspektrum zwei AB-Systeme, das eine für die 12-CH₂- und 14-CH₂-Protonen, das andere für die α -Benzyl-Protonen beobachtet. Demnach muß die Grundzustandskonformation C₂-Symmetrie haben. Die Änderungen des ¹H-NMR-Spektrums (Tabelle 1) zeigen, daß in der Tat eine Inversion unter Beteiligung einer beobachtbaren Konformation stattfindet, und daß die ausgewählte Grund-

zustandskonformation der C₂-Sessel (7) ist¹⁸⁾. Wegen der Schwierigkeiten aufgrund der Anwesenheit mehrerer Heteroatome wurden keine Berechnungen der Spannungsennergie durchgeführt. Die C₂-Sessel-Konformation (7) entspricht jedoch der durch Konformationsanalyse für monocyclische *cis*-, *cis*-1,6-Cyclodecadien-Derivate ausgewählten Konformation¹⁹⁾.

Eingegangen am 15. Juli 1974 [Z 80b]

CAS-Registry-Nummern:

(2b): 30115-78-7 / (2c): 31486-23-4 / (2d): 52810-62-5 / (2e): 52810-63-6 / (2f): 52810-64-7 / (3a): 52810-65-8 / (3b): 52873-51-5 / (3c): 52810-66-9 / (3d): 52810-67-0 / (4a): 52810-68-1 / (4b): 52810-69-2 / PBr₃: 7789-60-8.

[1] W. D. Ollis u. J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 86, 812 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, Nr. 11 (1974).

[2] G. Pala, E. Crescenzi u. G. Biette, *Tetrahedron* 26, 5789 (1970).

[3] E. D. Bergmann u. Z. Pelchowicz, *J. Amer. Chem. Soc.* 75, 4281 (1953).

[4] W. Baker, *J. Chem. Soc.* 1931, 1765.

[5] J. F. Stoddart in W. D. Ollis: *MTP International Review of Science, Series One*, Butterworths, London 1973, Bd. 1, S. 1.

[6] Die Beziehungen der Torsionswinkel beziehen sich bei (5) und (6) auf die Bindungen 13a-13, 13-12, 12-11, 11-10a, 6a-6, 6-5 und 5-4a: R. Crossley, A. P. Downing, M. Nögradi, A. Braga de Oliveira, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, *J. C. S. Perkin I* 1973, 105.

[7] Der C₂-Sessel ist um 6.5 kcal/mol stabiler als das C₂-Twist-Boot.

[8] Die Bezeichnungen der Torsionswinkel beziehen sich bei (7) auf die Bindungen 14a-14, 14-13, 13-12, 12-11a, 7a-7, 7-6, 6-5, 5-4a.

[9] J. Dale, T. Ekeland u. T. Schaag, *Chem. Commun.* 1968, 1477; H. L. Carrell, B. W. Roberts, J. Donohue u. J. J. Vollmer, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 5263 (1968); B. W. Roberts, J. J. Vollmer u. K. Servis, *ibid.* 90, 5264 (1968); A. Almenningsen, C. G. Jacobsen u. H. M. Seip, *Acta Chem. Scand.* 23, 1495 (1969); A. Feigenbaum u. J. M. Lehn, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 3724; J. Dale, *Pure Appl. Chem.* 25, 469 (1971); N. L. Allinger, M. T. Tribble u. J. T. Sprague, *J. Org. Chem.* 37, 2423 (1972); B. W. Roberts, J. J. Vollmer u. K. L. Servis, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 4578 (1974).

[10] R. J. Abraham, L. J. Kricka u. A. Ledwith, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 282.

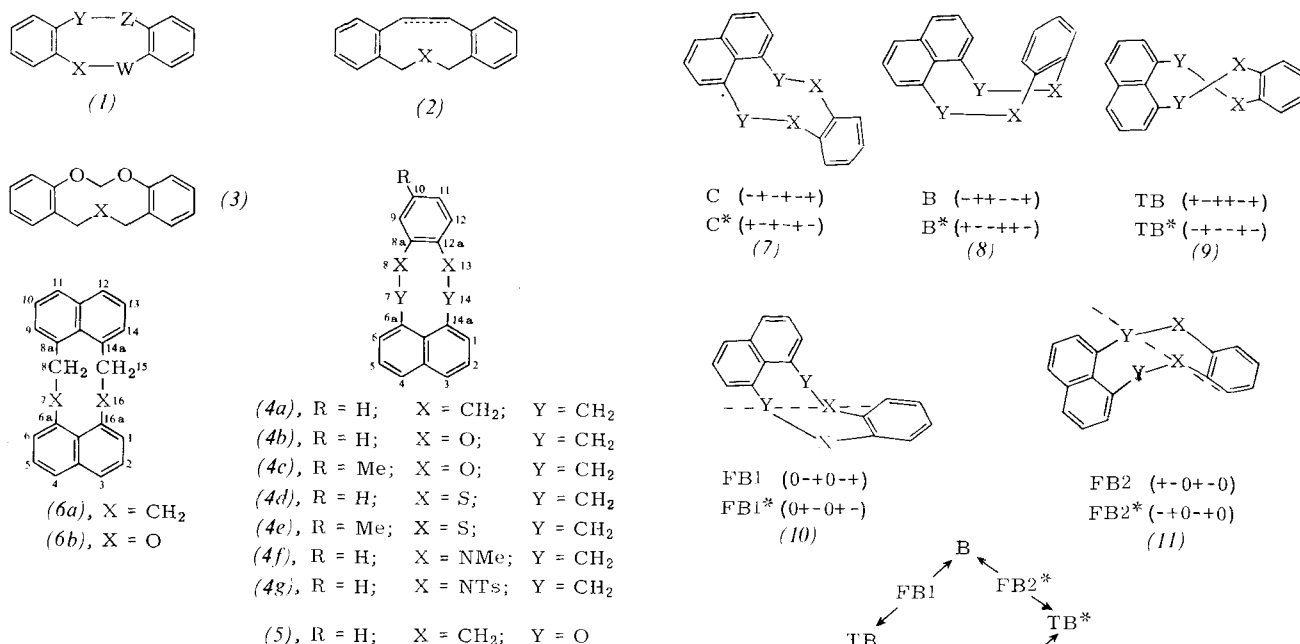
Konformationsuntersuchungen an Oxa-, Thia- und Aza-Derivaten von 7,8,13,14-Tetrahydrobenzo[1,2]cyclonona[5,6,7-de]naphthalin sowie an 8H,15H-7,16-Dioxacyclodeca[1,2,3-de:6,7,8-d'e']dinaphthalin

Von David J. Brickwood, W. David Ollis und J. Fraser Stoddart¹⁹⁾

Neuere Ergebnisse über das Konformationsverhalten von Kohlenwasserstoffen und Heterocyclen mit dem „6,8,6“- (1)^{11, 2)}, „6,9,6“- (2)^{13, 4)} und „6,10,6“-System (3)¹⁴⁾, die durch Auswertung der temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren und Berechnungen der Spannungsennergie erhalten wurden, haben uns zu ergänzenden Studien angeregt. Diese betreffen u. a. die Synthese und Untersuchung der Verbindungen (4) und (5), in deren Gerüst ein *ortho*-anellierter Benzolring von (2) [vgl. auch (1) und (3)] durch eine *peri*-anellierte Naphthalin-Gruppierung ersetzt ist.

Im Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektrum der Heterocyclen (4b), (4c), (4f), (4g) und (5) beobachteten wir (Tabelle 1) ein AB-System für die Methylenprotonen des Ringes, das beim Erwärmen zu einem scharfen Singulett koalesziert. Dies kann als Ringinversion unter Beteiligung von Konformationen gedeutet werden, in denen die Methylengruppen entweder über eine C_s-Symmetrie [Sessel C (7) oder Boot B (8)] oder über eine C₂-Symmetrie [Twist-Boot TB (9)] in Beziehung stehen (Abb. 1). Eine Konformationsanalyse zeigt, daß die *peri*-Wechselwirkung der Methylengruppen des Ringes in den

[*] Dr. D. J. Brickwood, Prof. Dr. W. D. Ollis und Dr. J. F. Stoddart
Department of Chemistry, The University,
Sheffield S3 7HF (England)



C- (7) und B-Konformationen (8) der Verbindungen (4b) bis (4g) besonders groß ist. Diese sterische Wechselwirkung ist in der TB-Konformation (9) teilweise aufgehoben; die stärksten nichtbindenden Wechselwirkungen bei (4b), (4c), (4f) und (4g) bestehen hier zwischen den Methylengruppen des Ringes und den Heteroatomen (X = O, NR').

Abb. 1. Konformationsänderungen der Verbindungen (4b), (4c), (4f), (4g) und (5). Die Bezeichnungen [1] der Torsionswinkel beziehen sich auf die Bindungen 6a-7, 7-8, 8-8a, 12a-13, 13-14 und 14-14a.

Tabelle 1. Parameter des 100-MHz-¹H-NMR-Spektrums und freie Aktivierungsenergien für die Ringinversion (TB ↔ TB*) der Verbindungen (4b), (4f), (4g), (5) und (6b) (T_c = Koaleszenztemperatur).

Verb.	Fp [°C]	Lösungsmittel	Prochirale Gruppe	v _A - v _B [Hz]	J _{AB} [Hz]	T _c [K]	ΔG* bei T _c [kcal/mol]
(4b) [a]	125-127	CDCl ₃ -CS ₂ (1:4)	OCH ₂	33.0	11.1	194	9.5
(4f)	100-102	CDCl ₃	NCH ₂	241.0	14.0	303	14.0
(4g)	> 320	CDCl ₃	NCH ₂	87.0	13.0	330	15.9
(5)	125-126	CDCl ₃ -CS ₂ (1:2)	OCH ₂	32.0	10.7	199	9.7
(6b)	214-215	CDCl ₃ -CS ₂ (2:1)	OCH ₂	28.6	10.0	212	10.4

[a] Das Singulett der 10-CH₃-Gruppe in (4c) (Fp = 120-121°C) bleibt bis -100°C scharf; dies zeigt das Fehlen eines Austauschs zwischen diastereomeren Konformationen.

Wir schlagen vor, daß die TB-Konformation (9) die beobachtete Grundzustandskonformation ist und daß bei der Ringinversion eine Pseudorotation TB ↔ TB* stattfindet (Abb. 1). Drei Beobachtungen stützen diesen Vorschlag: 1. Die Größenordnung der Differenz der chemischen Verschiebungen (v_A -

v_B) der 7-CH₂- und 14-CH₂-Protonen hängt signifikant von der Art des Heteroatoms im Ring ab (Tabelle 1 und 2). Es sind einige Beispiele^[5] für van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Heteroatomen und benachbarten Protonen bekannt, durch die das beteiligte Proton entschirmt wird. Auch die

Tabelle 2. Änderungen des 100-MHz-¹H-NMR-Spektrums und Aktivierungsparameter für die Konformationsänderungen der Verbindungen (4d) und (4e).

Verb.	Fp [°C]	Lösungsmittel	Gruppe	T [°C]	Chem. Verschiebung [τ] [a]	Kopplungskonstante [Hz]	Am Austausch beteiligte Seiten [a]	ΔG* [kcal/mol]	Vorgang	Rel. Population p ₁ p ₂
(4d)	195-197	CDCl ₃ :CS ₂ (2:1)	SCCH ₂	-51	4.51 (A1), 5.72 (B1) [b], J12.0	5.15 (A2), 5.53 (B2), J14.0	A1 → A2 B1 → B2	13.3	TB → C	0.86 0.14
				-33	4.50 (A12), 5.73 (B12), J12.0					
				+37	5.12 (AB12)		A1 ↔ B1	13.7	TB ↔ TB*	
(4e)	272-274	CDCl ₃	ArCH ₃	-55	7.62 (A), 8.08 (B)		A → B	12.6	C → TB	0.80 0.20
				+30	8.01 (AB)		B → A	13.2	TB → C	

[a] Bei ungekoppelten Zweiteitensystemen werden die Seiten mit (A) und (B) bezeichnet; Seiten, die zwei zeitlich gemittelten Signalen entsprechen, werden (AB) genannt. Mit (A1), (B1), (A2) und (B2) werden die Seiten von Viereitensystemen bezeichnet, die zu zwei AB-Systemen gekoppelt sind; Seiten, die zwei zeitlich gemittelten Signalen entsprechen, werden (AB1) [Mittelwert von (A1) und (B1)], (A12) [Mittelwert von (A1) und (A2)] etc. genannt.

[b] v_{A1} - v_{B1} = 121 Hz.

Erwartung^[6], daß der entschirmende Einfluß von Heteroatomen mit ihrer Polarisierbarkeit zusammenhängt, wird durch die Daten in Tabelle 1 und 2 erfüllt. 2. Wenn der Ring wie in (4d) und (4e) zwei Schwefelatome enthält, destabilisieren transannulare nichtbindende Wechselwirkungen mit den Methylengruppen des Ringes die TB-Konformation (9) soweit, daß sich bei tiefer Temperatur etwa 20 % einer zweiten Konformation nachweisen lassen (Tabelle 2). Es handelt sich vermutlich um die C-Konformation (7). 3. Die Tatsache, daß die Freien Aktivierungsenergien bei den Dithioninen [(4d) und (4e)] und Diazoninen [(4f) und (4g)] größer als bei den Dioxoninen [(4b) und (4c)] sind, ist mit dem Pseudorotationsdiagramm (Abb. 1) in Einklang, in welchem die gefalteten Boot-Konformationen FB [(10) und (11)] die Übergangszustände bilden. Die Spannung in diesen FB-Konformationen muß vor allem auf nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen den Methylengruppen des Ringes und den Heteroatomen (X=O, S, NR') beruhen.

Ähnliche Betrachtungen beim Dioxonin (5) und Dioxecin (6b) über die Differenz der chemischen Verschiebungen der diastereotopen Methylen-Protonen (H^A und H^B) und der Freien Aktivierungsenergien für die Ringinversion (Tabelle 1) führen zu ähnlichen Schlußfolgerungen. Das Diagramm, das die Konformationsumwandlungen miteinander in Beziehung setzt, enthält bei (5) und (6b) auch eine Ringinversion (TB⇌TB*) zwischen enantiomeren Twist-Boot-Konformationen.

Eingegangen am 15. Juli 1974 [Z 80c]

CAS-Registry-Nummern:

(4b): 33296-36-5 / (4c): 52826-30-9 / (4d): 52826-31-0 / (4e): 52826-32-1 / (4f): 52826-33-2 / (4g): 52826-34-3 / (5): 52826-35-4 / (6b): 52826-36-5.

[1] R. Crossley, A. P. Downing, M. Nográdi, A. Braga de Oliveira, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, J. C. S. Perkin I 1973, 105.

[2] M. Montecarlo, M. St. Jacques u. R. Wasylshen, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2023 (1973); D. J. Brickwood, W. D. Ollis u. J. F. Stoddart, unveröffentlichte Ergebnisse; W. D. Ollis u. J. F. Stoddart, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 571; A. Saunders u. J. M. Sprake, J. C. S. Perkin II 1972, 1660.

[3] W. D. Ollis u. J. F. Stoddart, Angew. Chem. 86, 812 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 11 (1974).

[4] W. D. Ollis u. J. F. Stoddart, Angew. Chem. 86, 813 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 11 (1974).

[5] S. Winstein, P. Carter, F. A. L. Anet u. A. J. R. Bourn, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5239 (1965); C. R. Johnson u. D. C. Vegh, Chem. Commun. 1969, 557; T. Sato u. K. Uno, J. C. S. Perkin I 1973, 895.

[6] L. M. Jackman u. S. Sternhell: Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy to Organic Chemistry. Pergamon, London 1969, S. 71.

2,3-Di-tert.-butylthiaziridin-1,1-dioxid^[**]

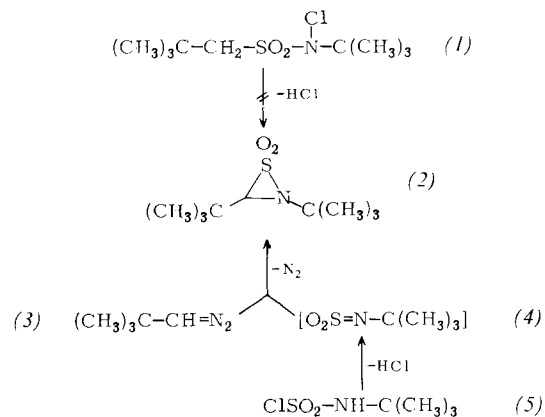
Von Helmut Quast und Frieder Kees^[*]

Die ersten Thiadiaziridine konnten kürzlich in Form ihrer 1,1-Dioxide dargestellt werden^[1,2]. Wir haben nun das erste Thiaziridin-1,1-dioxid (2) synthetisiert. Thiaziridin-1,1-dioxide sind bisher nur gelegentlich als Zwischenstufen postuliert worden^[3].

Eine 1,3-Eliminierung von HCl mißlang zwar bei dem aus Neopentylsulfonylchlorid^[4] leicht zugänglichen N-Chlorsulfonamid (1)^[5], dagegen konnten wir die zur Gewinnung von Thiiran-1,1-dioxiden bewährte Reaktion von Diazoverbindun-

[*] Doz. Dr. H. Quast und Dipl.-Chem. F. Kees
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

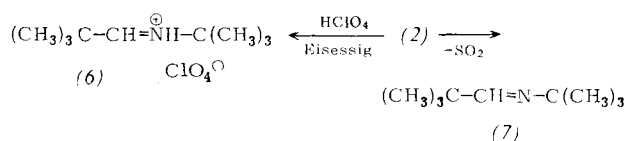
[**] Dreigliedrige Heterocyklen, 2. Mitteilung. - 1. Mitteilung: [2]. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind der geplanten Dissertation von F. Kees entnommen.



gen mit Sulphen^[6] auf das in situ aus (5)^[7] dargestellte N-Sulfonylamin (4)^[8] übertragen. (2) kristallisiert aus Pentan bei -78°C in farblosen Nadeln. Der Strukturbeweis gründet sich auf S-Analyse^[10], Basenäquivalentmasse, Spektren^[11] und Reaktionen.

Die für C₉H₁₉NO₂S zu erwartende Molekülmassenlinie konnte auch im 16-eV-Massenspektrum nicht gefunden werden. Das Massenspektrum zeigte vielmehr nur die Produkte des thermischen Zerfalls, (7) und SO₂, an. Dagegen gelang überraschend glatt die Bestimmung der Basenäquivalentmasse durch Titration mit 0.1 N Perchlorsäure in Eisessig^[12]. Dabei kristallisierten 91 % (6)^[13] aus.

Bei der Pyrolyse ohne Lösungsmittel erhält man nach 10 min bei 60–80°C 91–95 % SO₂, die nacheinander gasvolumetrisch und gravimetrisch bestimmt wurden^[15]. In CCl₄ entsteht neben SO₂ quantitativ das Azomethin (7), wie der IR- und NMR-spektroskopische Vergleich mit der authentischen Verbindung^[14] lehrt.



Die UV-spektroskopische Verfolgung der SO₂-Bildung in 2.5 · 10⁻⁴ M n-Hexan-Lösung bei 288.5 nm zeigt einen Zerfall nach erster Ordnung über mehr als drei Halbwertszeiten mit k (25°C) = (9.05 ± 0.05) · 10⁻⁵ s⁻¹.

2,3-Di-tert.-butylthiaziridin-1,1-dioxid (2)

Zur Lösung von 1.2 g (12.2 mmol) (3)^[9] und 1.26 g (12.5 mmol) Triäthylamin in 50 ml Äther wurden unter N₂ bei -78°C in 30 min 2.0 g (11.7 mmol) (5)^[7] in 30 ml Äther getropft. Nach weiteren 2 h bei -78°C wurde filtriert, der Äther bei -50°C im Vakuum abdestilliert und der Rückstand bei 0°C/10⁻⁵ Torr an einen auf -60°C gekühlten Finger sublimiert. Ausbeute: 1.02 g (43 %), Zers.-P.: 40–43°C. IR (CCl₄): Kein NH, 1325, 1177 cm⁻¹ (SO₂). - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.03 (s, tBu), 1.33 (s, tBu), 3.72 ppm (s, CH). - UV (n-Hexan): Nur Endabsorption oberhalb 200 nm^[11].

Eingegangen am 2. August 1974 [Z 89]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 53111-73-2 / (3): 762-64-1 / (5): 33581-95-2.

[1] a) J. W. Timberlake u. M. L. Hodges, J. Amer. Chem. Soc. 95, 634 (1973); b) J. W. Timberlake, M. L. Hodges u. A. W. Garner, Tetrahedron Lett. 1973, 3843; c) H.-H. Chang u. B. Weinstein, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 397.

[2] H. Quast u. F. Kees, Tetrahedron Lett. 1973, 1655.