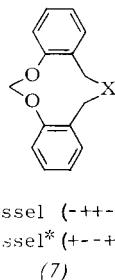
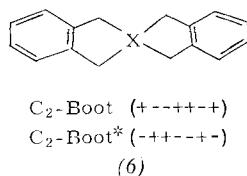
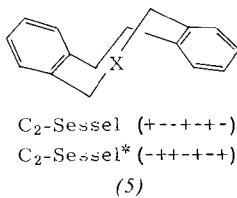


Die Verbindungen (2a)–(2f) wurden nach Standardmethoden (siehe<sup>[2]</sup>) aus 1,2-Bis(2-brommethylphenyl)äthan dargestellt<sup>[3]</sup>. Ebenso ließ sich das Dibromid (4a) ( $F_p = 125\text{--}127^\circ\text{C}$ ), das mit  $\text{PBr}_3$  aus dem Diol (4b)<sup>[4]</sup> erhalten worden war, in die Verbindungen (3a)–(3d) überführen. Es ist festgestellt worden<sup>[2]</sup>, daß das Raumtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des sekundären Amins (2a) „ein frei drehbares Ringsystem“ anzeigen. Wir können auf der Basis der folgenden Ergebnisse die Konformationseigenschaften der „6,9,6“-Systeme (2) detaillierter beschreiben (Tabelle 1).

Im Tief temperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen die Verbindungen (2b), (2c), (2e) und (2f) ein einzelnes AB-System, wie es entweder homotopen oder enantiotopen<sup>[5]</sup>  $11\text{-CH}_2$ - und  $13\text{-CH}_2$ -Gruppen zukommt. Dies erfordert, daß die beobachtbare Grundzustandskonformation entweder  $C_2$ - oder  $C_s$ -Symmetrie haben muß. Eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten gestattet das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *N*-Benzyl-Derivats (2c), bei dem unterhalb  $-50^\circ\text{C}$  die  $\alpha$ -Benzyl-Protonen nachweislich diastereotop sind<sup>[5]</sup>. Offensichtlich muß die Grundzustandskonformation  $C_2$ -Symmetrie haben, so daß ein  $C_2$ -Sessel (5) oder ein  $C_2$ -Twist-Boot (6) als einzige Möglichkeiten verbleiben<sup>[6]</sup>. Die Entscheidung zugunsten des  $C_2$ -Sessels (5) als bevorzugte Konformation der „6,9,6“-Systeme (2) fiel durch Berechnungen der Spannungsenergie des Sulfids (2e)<sup>[7]</sup>; eine Extrapolation auf die anderen Fälle ist vertretbar.



Wir ziehen den Schluß, daß die Größenordnung ( $\Delta G^\ddagger = 9.8$  bis  $11.3 \text{ kcal/mol}$ ) der Freien Aktivierungsenergie für die Ringinversion ( $C_2\text{-Sessel} \rightleftharpoons C_2\text{-Sessel}^*$ ) für (2b)–(2e) völlig im Einklang mit einer Torsion um Einfachbindungen ist. Dies steht im Gegensatz zu den viel höheren Werten<sup>[1]</sup> ( $\Delta G^\ddagger = 15.5$  bis  $16.3 \text{ kcal/mol}$ ) 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) ( $\Delta G^\ddagger = 13.7 \text{ kcal/mol}$ ) beruht im wesentlichen auf dem höheren Platzbedarf der  $\text{SO}_2$ -Gruppe bei Torsionsprozessen.

Die „6,10,6“-Systeme (3) verhalten sich völlig analog (Tabelle 1). Die Verbindungen (3a), (3c) und (3d) zeigen im Tief temperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Dioxymethylen-Protonen scharfe Singulets. Diese Beobachtung ist mit Konformationen der Symmetric  $C_2$  zu vereinbaren. Beim *N*-Benzyl-Derivat (3b) werden im Tief temperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei AB-Systeme, das eine für die  $12\text{-CH}_2$ - und  $14\text{-CH}_2$ -Protonen, das andere für die  $\alpha$ -Benzyl-Protonen beobachtet. Demnach muß die Grundzustandskonformation  $C_2$ -Symmetrie haben. Die Änderungen des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Tabelle 1) zeigen, daß in der Tat eine Inversion unter Beteiligung einer beobachtbaren Konformation stattfindet, und daß die ausgewählte Grund-

zustandskonformation der  $C_2$ -Sessel (7) ist<sup>[8]</sup>. Wegen der Schwierigkeiten aufgrund der Anwesenheit mehrerer Heteroatome wurden keine Berechnungen der Spannungsenergie durchgeführt. Die  $C_2$ -Sessel-Konformation (7) entspricht jedoch der durch Konformationsanalyse für monocyclische *cis*, *cis*-1,6-Cyclodecadien-Derivate ausgewählten Konformation<sup>[9]</sup>.

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 /  $\text{PBr}_3$ : 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 Bezeichnungen 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. Nogradi, A. Braga de Oliveira, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, J. C. S. Perkin I 1973, 105.

[7] Der  $C_2$ -Sessel ist um 6.5 kcal/mol stabiler als das  $C_2$ -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. Schaug, Chem. Commun. 1968, 1477; H. L. Carroll, 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. Almenningen, 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.

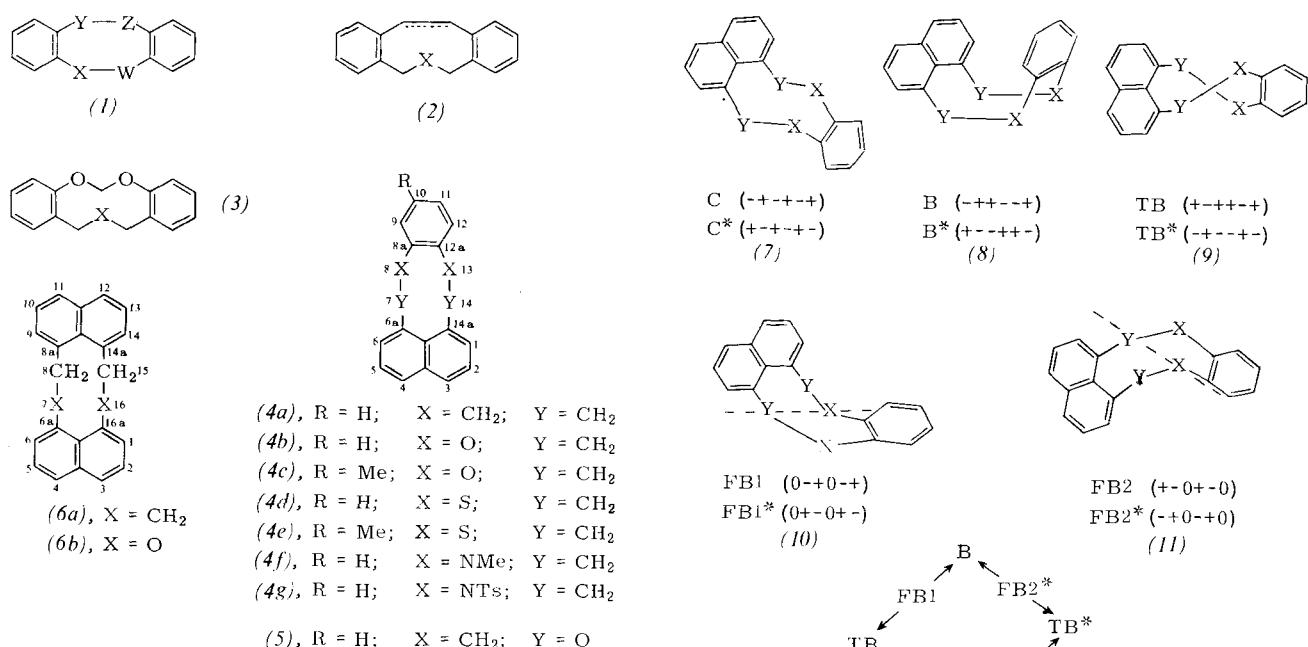
## Konformationsuntersuchungen an Oxa-, Thia- und Aza-Derivaten von 7,8,13,14-Tetrahydrobenzo[1,2]cyclonona[5,6,7-de]naphthalin sowie an 8*H*,15*H*-7,16-Dioxa-cyclodeca[1,2,3-de:6,7,8-d'e']dinaphthalin

Von David J. Brickwood, W. David Ollis und J. Fraser Stoddart<sup>[1]</sup>

Neuere Ergebnisse über das Konformationsverhalten von Kohlenwasserstoffen und Heterocyclen mit dem „6,8,6“(1)<sup>[1, 2]</sup>, „6,9,6“(2)<sup>[3, 4]</sup> und „6,10,6“(3)<sup>[4]</sup>, die durch Auswertung der temperaturabhängigen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Berechnungen der Spannungsenergie 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 Naphthalinringgruppierung ersetzt ist.

Im Tief temperatur- $^1\text{H-NMR}$ -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 koalesciert. 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  $C_2$ -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, 8a-12a, 12a-13, 13-14 und 14-14a.

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

Verb.	Fp [°C]	Lösungsmittel	Prochirale Gruppe	$\nu_A - \nu_B$ [Hz]	$J_{AB}$ [Hz]	$T_c$ [K]	$\Delta G^+ \text{ bei } T_c$ [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- $CH_3$ -Gruppe in (4c) ( $F_p=120-121^\circ C$ ) bleibt bis  $-100^\circ C$  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  $TB \rightleftharpoons TB^*$  stattfindet (Abb. 1). Drei Beobachtungen stützen diesen Vorschlag: 1. Die Größenordnung der Differenz der chemischen Verschiebungen ( $\nu_A -$

$\nu_B$ ) der 7- $CH_2$ - und 14- $CH_2$ -Protonen hängt signifikant von der Art des Heteroatoms im Ring ab (Tabelle 1 und 2). Es sind einige Beispiele<sup>[5]</sup> 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 [ $\tau$ ] [a] Kopplungskonstante [Hz]	Am Austausch beteiligte Seiten [a]	$\Delta G^*$ [kcal/mol]	Vorgang	Rel. Population $p_1$ $p_2$
(4d)	195-197	$CDCl_3:CS_2$ (2:1)	$SCH_2$	-51	4.51 (A1), 5.72 (B1) [b], $J12.0$ 5.15 (A2), 5.53 (B2), $J14.0$ -33 4.50 (A12), 5.73 (B12), $J12.0$ +37 5.12 (AB12)	A1 → A2 B1 → B2 A1 ⇌ B1 A → B B → A	13.3 13.7 12.6 13.2	$TB \rightarrow C$ $TB \rightleftharpoons TB^*$ $C \rightarrow TB$ $TB \rightarrow C$	0.86 0.80 0.20
(4e)	272-274	$CDCl_3$	$ArCH_3$	-55	7.62 (A), 8.08 (B)				
				+30	8.01 (AB)				

[a] Bei ungekoppelten Zweiseitensystemen 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 Vierseitensystemen 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]  $\nu_{A1} - \nu_{B1} = 121$  Hz.

Erwartung<sup>[6]</sup>, 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 Dioxygen (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 ( $TB \rightleftharpoons TB^*$ ) zwischen enantiomeren Twist-Boot-Konformatio-

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. Nogradi, A. Braga de Oliveira, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, J. C. S. Perkin I 1973, 105.
- [2] M. Montecatino, M. St. Jacques u. R. Wasylissen, 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. Weinstein, P. Carter, F. A. L. Anet u. A. J. R. Bourn, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5239 (1965); C. R. Johnson u. D. C. Veyh, 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<sup>[\*\*]</sup>

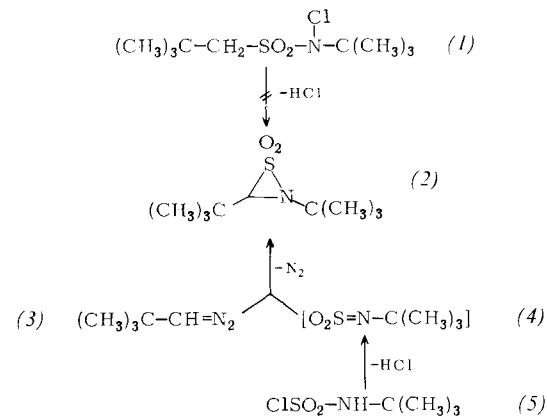
Von Helmut Quast und Frieder Kees<sup>[\*]</sup>

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

Eine 1,3-Eliminierung von HCl mißlang zwar bei dem aus Neopentylsulfonylchlorid<sup>[4]</sup> leicht zugänglichen *N*-Chlorsulfonamid (1)<sup>[5]</sup>, 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

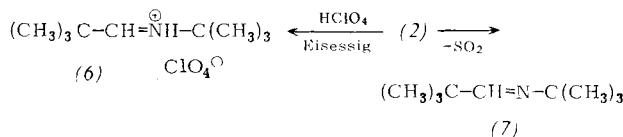
[\*\*] Dreigliedrige Heterocyclen, 2. Mitteilung. - 1. Mitteilung: [2]. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind der geplanten Dissertation von F. Kees entnommen.



gen mit Sulfenen<sup>[6]</sup> auf das in situ aus (5)<sup>[7]</sup> dargestellte *N*-Sulfonylamin (4)<sup>[8]</sup> übertragen. (2) kristallisiert aus Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  in farblosen Nadeln. Der Strukturbeweis gründet sich auf S-Analyse<sup>[10]</sup>, Basenäquivalentmasse, Spektren<sup>[11]</sup> und Reaktionen.

Die für  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$  zu erwartende Molekülmassenlinie konnte auch im 16-eV-Massenspektrum nicht gefunden werden. Das Massenspektrum zeigte vielmehr nur die Produkte des thermischen Zerfalls. (7) und  $\text{SO}_2$ , an. Dagegen gelang überraschend glatt die Bestimmung der Basenäquivalentmasse durch Titration mit 0.1 N Perchlorsäure in Eisessig<sup>[12]</sup>. Dabei kristallisierten 91 % (6)<sup>[13]</sup> aus.

Bei der Pyrolyse ohne Lösungsmittel erhält man nach 10 min bei  $60-80^\circ\text{C}$  91-95 %  $\text{SO}_2$ , die nacheinander gasvolumetrisch und gravimetrisch bestimmt wurden<sup>[15]</sup>. In  $\text{CCl}_4$  entsteht neben  $\text{SO}_2$  quantitativ das Azomethin (7), wie der IR- und NMR-spektroskopische Vergleich mit der authentischen Verbindung<sup>[14]</sup> lehrt.



Die UV-spektroskopische Verfolgung der  $\text{SO}_2$ -Bildung in  $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  n-Hexan-Lösung bei  $288.5 \text{ nm}$  zeigt einen Zerfall nach erster Ordnung über mehr als drei Halbwertszeiten mit  $k(25^\circ\text{C}) = (9.05 \pm 0.05) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

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

Zur Lösung von 1.2 g (12.2 mmol) (3)<sup>[9]</sup> und 1.26 g (12.5 mmol) Triäthylamin in 50 ml Äther wurden unter  $\text{N}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  in 30 min 2.0 g (11.7 mmol) (5)<sup>[7]</sup> in 30 ml Äther getropft. Nach weiteren 2 h bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde filtriert, der Äther bei  $-50^\circ\text{C}$  im Vakuum abdestilliert und der Rückstand bei  $0^\circ\text{C}/10^{-5} \text{ Torr}$  an einen auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlten Finger sublimiert. Ausbeute: 1.02 g (43 %). Zers.-P.:  $40-43^\circ\text{C}$ . IR ( $\text{CCl}_4$ ): Kein NH,  $1325, 1177 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ).  ${}^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.03$  (s, tBu), 1.33 (s, tBu), 3.72 ppm (s, CH). – UV (n-Hexan): Nur Endabsorption oberhalb 200 nm<sup>[11]</sup>.

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.