

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.

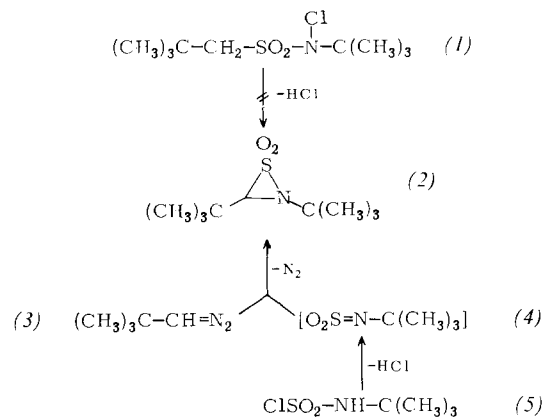
[6] L. M. Jackman u. S. Sternhell: Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy to Organic Chemistry. Pergamon, London 1969, S. 71.

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].

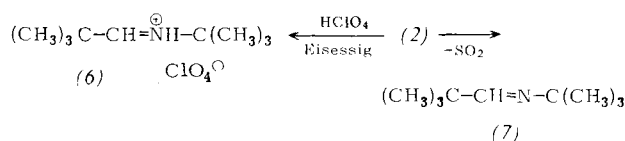
Eine 1,3-Eliminierung von HCl mißlang zwar bei dem aus Neopentylsulfonylchlorid^[4] leicht zugänglichen N-Chlorsulfonamid (1)^[5], dagegen konnten wir die zur Gewinnung von Thiiran-1,1-dioxiden bewährte Reaktion von Diazoverbindun-



gen mit Sulfenen^[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 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ zu erwartende Molekülmassenlinie konnte auch im 16-eV-Massenspektrum nicht gefunden werden. Das Massenspektrum zeigte vielmehr nur die Produkte des thermischen Zerfalls, (7) und SO_2 , 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 $60-80^\circ\text{C}$ 91–95 % SO_2 , die nacheinander gasvolumetrisch und gravimetrisch bestimmt wurden^[15]. In CCl_4 entsteht neben SO_2 quantitativ das Azomethin (7), wie der IR- und NMR-spektroskopische Vergleich mit der authentischen Verbindung^[14] lehrt.



Die UV-spektroskopische Verfolgung der SO_2 -Bildung in $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ n-Hexan-Lösung bei 288.5 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)^[9] und 1.26 g (12.5 mmol) Triäthylamin in 50 ml Äther wurden unter N_2 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 $0^\circ\text{C}/10^{-5}$ Torr an einen auf -60°C gekühlten Finger sublimiert. Ausbeute: 1.02 g (43 %), Zers.-P.: $40-43^\circ\text{C}$. IR (CCl_4): Kein NH, 1325, 1177 cm^{-1} (SO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.03$ (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.

[*] 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.

[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.

- [3] a) B. Johnson u. J. B. Douglass, J. Amer. Chem. Soc. 63, 1571 (1941); F. G. Bordwell u. G. D. Cooper, *ibid.* 73, 5187 (1951); W. V. Farrar, J. Chem. Soc. 1960, 3058; b) Anmerkung bei der Korrektur (15. Okt. 1974): Mißlungene Synthesversuche wurden inzwischen mitgeteilt: J. C. Sheehan, U. Zoller u. D. Ben-Ishai, J. Org. Chem. 39, 1817 (1974).
- [4] H. Quast u. F. Kees, Synthesis 1974, 489.
- [5] F. Kees, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1972.
- [6] Zusammenfassung: N. H. Fischer, Synthesis 1970, 393.
- [7] W. L. Matier, W. T. Comer u. D. Deitchman, J. Med. Chem. 15, 538 (1972).
- [8] Zur Chemie der *N*-Sulfonylamine s. B. Weinstein u. H. H. Chang, Tetrahedron Lett. 1974, 901, und dort zit. Lit.
- [9] G. M. Kaufmann, J. A. Smith, G. G. Van der Stouw u. H. Shechter, J. Amer. Chem. Soc. 87, 935 (1965).
- [10] Die hohe Zersetzlichkeit schloß eine C,H,N-Analyse aus.
- [11] Vgl. dazu die spektroskopischen Daten von 2,3-Di-*tert*-butylthiiran-1,1-dioxid [5] [IR (CCl₄): 1315, 1162 cm⁻¹ (SO₂); ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.13 (s, tBu), 2.90 ppm (s, CH)] und 2,3-Di-*tert*-butylthiadiaziridin-1,1-dioxid [1a, 1c].
- [12] W. Huber: Titrations in Nonaqueous Solvents. Academic Press, New York 1967.

ein. Nach Zugabe von CH₃OH/(C₂H₅)₃N, CH₃CO₂H/(C₂H₅)₃N bzw. *p*-NO₂-C₆H₄CO₂H/(C₂H₅)₃N bei der gleichen Temperatur und Aufarbeitung lassen sich die Verbindungen (6a), (6b) bzw. (6c) isolieren. Auf gleichem Wege wurden alle in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen vom Typ (7)–(10) synthetisiert. Ihre Strukturen sind durch analytische und spektroskopische Befunde gesichert.

Beim Versuch, die Verbindung (9a) darzustellen, wurde wieder das Ausgangsmaterial isoliert. Der Methyläther hatte sich offenbar bei –30°C gebildet, während der Aufarbeitung je-

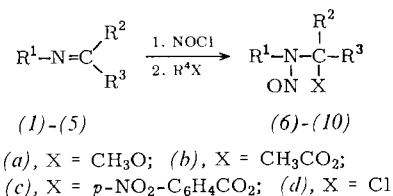


Tabelle 1. Dargestellte α -funktionelle *N*-Nitrosamine vom Typ (6)–(10).

Edukt	Produkt	R ¹	R ²	R ³	X	Fp [°C] Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]
(1)	(6a)	(CH ₃) ₃ C	H	H	CH ₃ O	52/0.05	35
(1)	(6b)	(CH ₃) ₃ C	H	H	CH ₃ CO ₂	58/0.05	45
(1)	(6c)	(CH ₃) ₃ C	H	H	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ CO ₂	113–114	50
(2)	(7a)	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	CH ₃ O	34/0.2	40
(2)	(7b)	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	CH ₃ CO ₂	[a]	25
(2)	(7c)	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ CO ₂	Öl	25
(3)	(8a)	–(CH ₂) ₄ –	H	H	CH ₃ O	52/0.2	30
(3)	(8b)	–(CH ₂) ₄ –	H	H	CH ₃ CO ₂	[a]	20
(4)	(9a)	CH ₃	H	C ₆ H ₅	CH ₃ O	[b]	
(4)	(9b)	CH ₃	H	C ₆ H ₅	CH ₃ CO ₂	[c]	30
(4)	(9c)	CH ₃	H	C ₆ H ₅	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ CO ₂	115–116	40
(5)	(10a)	<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	[c]	30

- [a] Kurzweg-Destillation.
[b] Siehe Text.
[c] Nicht destilliert.

- [13] Identifiziert durch Vergleich mit der aus (7) [14] und Perchlorsäure erhaltenen authentischen Verbindung.
- [14] R. Bonnett, J. Chem. Soc. 1965, 2313; J. C. Sheehan u. J. H. Beeson, J. Amer. Chem. Soc. 89, 362 (1967).
- [15] Apparatur: H. Quast u. E. Schmitt, Liebigs Ann. Chem. 732, 43 (1970).

Synthese α -funktioneller Nitrosamine

Von Manfred Wiessler^[*]

Die Addition von Nitrosylchlorid an Olefine führt zu vicinalen Chlor-nitroso-Verbindungen oder deren Dimeren^[1]. Die Addition von Nitrosylchlorid an Schiffische Basen^[2] könnte bei gleichem Verlauf α -Chlor-*N*-nitroso-Verbindungen ergeben – ideale Zwischenprodukte der Synthese α -funktioneller Nitrosamine. Hier interessiert vor allem die Synthese von α -Hydroxy-nitrosaminen oder deren Estern, da diese große Bedeutung für die Aufklärung des Metabolismus von Nitrosaminen und die Untersuchung der carcinogenen Wirkung dieser Stoffklasse besitzen. Im folgenden sei kurz über die Addition von Nitrosylchlorid an Schiffische Basen berichtet.

Wird die Schiffische Base (1)^[3] bei –30°C mit der stöchiometrischen Menge NOCl umgesetzt, so tritt rasch Entfärbung

doch Methylnitrit unter Rückbildung der Doppelbindung abgespalten. Daß auch tertiäre Methyläther dargestellt werden können, zeigt die Isolierung von (10a).

Es darf angenommen werden, daß durch Addition von NOCl an die Schiffischen Basen (1)–(5) die Chloride (6d)–(10d) gebildet werden. Bestätigt wird dies durch die Isolierung von (6d) [NMR (CDCl₃): τ = 4.90 (2H, s), 8.35 (9H, s)]. Das Chlorid zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur. Da die sekundären Chloride noch reaktiver sein sollten, haben wir ihre Isolierung nicht versucht. Bis jetzt ist das auf anderem Wege zugängliche *N*-Chlormethyl-*N*-nitrosomethylamin der einzige bei Raumtemperatur stabile Vertreter dieser Stoffklasse^[4].

Diese Methode ergänzt und erweitert die Eitersche Synthese^[5] von α -Alkoxy-nitrosaminen. Die Verbindungen (6a), (7a) und (8a) sind in geringen Ausbeuten auch nach der Eiterschen Methode zugänglich, doch lassen sich die Verunreinigungen nicht abtrennen^[6].

N-*tert*-Butyl-*N*-nitrosoaminomethylacetat (6b)

Zu 25 ml einer 1 M NOCl-Lösung in CH₂Cl₂ werden bei –30°C 25 mmol *N*-Methylen-*tert*-butylamin (1) in 20 ml CH₂Cl₂ getropft. 10 min danach werden 25 mmol Triäthylammoniumacetat in CH₂Cl₂ bei der gleichen Temperatur eingetropft. Das Kältebad wird entfernt; nachdem die Lösung sich auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird sie mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet, eingengt und destilliert. (6b), Kp = 58°C/0.05 Torr; Ausbeute: 2.05 g

[*] Dr. M. Wiessler
Institut für experimentelle Toxikologie und Chemotherapie am Deutschen Krebsforschungszentrum
69 Heidelberg, Kirschnerstraße 6