

- [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): Mißlungen Syntheseverecke 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. Conner 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 Zersetzungsschleife 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.

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	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ CO ₂	113—114	50
(2)	(7a)	n-C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	CH ₃ O	34/0.2	40
(2)	(7b)	n-C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	CH ₃ CO ₂	[a]	25
(2)	(7c)	n-C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	p-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	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ CO ₂	115—116	40
(5)	(10a)	n-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

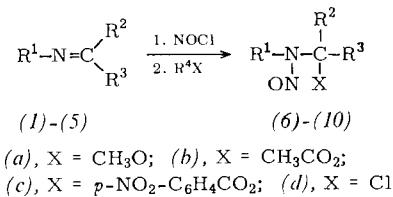
Von Manfred Wiessler^[*]

Die Addition von Nitrosylchlorid an Olefine führt zu vicinalen Chlor-nitroso-Verbindungen oder deren Dimeren^[11]. Die Addition von Nitrosylchlorid an Schiffssche Basen^[22] 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 Schiffssche Basen berichtet.

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

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-



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 Schiffssche 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 zerstört 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 -Alkoxynitrosaminen. 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, eingeengt und destilliert. (6b), K_p = 58 °C/0.05 Torr; Ausbeute: 2.05 g

(45 %); NMR (CDCl_3): $\tau = 4.55$ (2H, s), 7.95 (3H, s), 8.35 (9H, s); IR (CH_2Cl_2): 1755, 1480 cm^{-1} ; UV (Diäthyläther): $\lambda_{\text{max}} = 232 \text{ nm}$ ($\epsilon = 5700$).

Eingegangen am 22. August 1974 [Z 92]

[1] L. J. Beckham, W. A. Fessler u. M. A. Kise, Chem. Rev. 48, 319 (1951); R. Stroh in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1962, Bd. V/3, S. 934.

[2] J. Turcan, Bull. Soc. Chim. Fr. 52, 627 (1935).

[3] Nach Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1958, Bd. XI/2, S. 78, liegt dieses Azomethin vor; aufgrund der spektroskopischen Daten wird es besser als Perhydro-1,3,5-triazin formuliert.

[4] L. Keefer, Tetrahedron Letters, im Druck; M. Wiessler, ibid., im Druck.

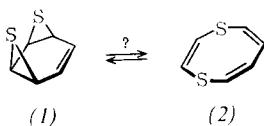
[5] K. Eiter, K. F. Hebenbrock u. H. J. Kabbe, Liebigs Ann. Chem. 765, 55 (1972).

[6] M. Wiessler, unveröffentlichte Versuche.

syn-Benzolbisepisulfid (*syn*-3,4:5,6-Bis(epithio)-1-cyclohexen) [**]

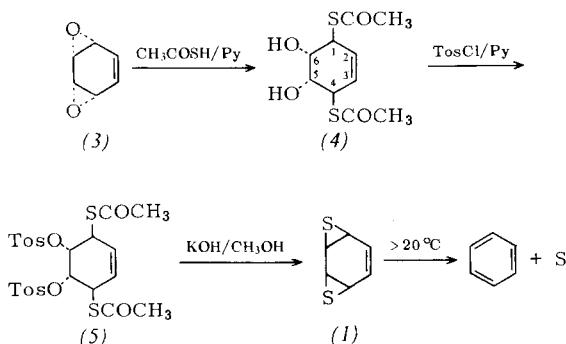
Von Emanuel Vogel, Erich Schmidbauer und Hans-Josef Altenbach*

Der noch unbekannte 10π -Heterocyclus 1,4-Dithiocin (2), der nach der Hückel-Regel als potentieller Aromat zu betrachten ist, war in den letzten Jahren Ziel mehrerer Syntheseversuche^[1, 2] sowie Gegenstand quantenmechanischer Berechnungen^[3, 4]. Während die experimentellen Bemühungen um (2) nur schwerlich Rückschlüsse auf die π -Elektronenstruktur der Verbindung gestatten, führen Hückel-Rechnungen – unter Verwendung von aus thermodynamischen Daten abgeleiteten Coulomb- und Resonanzintegralen für divalente Schwefel – zur Voraussage, daß (2) entgegen den Erwartungen keine besondere elektronische Stabilität besitzt^[4]. Wie bereits früher erläutert^[5, 6], besteht für (2) in der symmetrieerlaubten Valenzisomerisierung ($\pi 2_s + 2_s + \sigma 2_s$ -Prozeß) von *syn*-Benzolbisepisulfid (1) ein zwingend erscheinender Syntheseweg, sofern der achtgliedrige Heterocyclus aromatisch ist. Im folgenden berichten wir über (1), das erste bisher bekannte Arenepisulfid, und dessen thermischem Verhalten.



Für Versuche zur Synthese von (1) bot sich das von uns kürzlich beschriebene *syn*-Benzoldioxid (3)^[7] als Ausgangsverbindung an. Versetzt man die Lösung von (3) in Pyridin bei 0°C mit Thioessigsäure und röhrt die Reaktionslösung danach 4 h bei Raumtemperatur, so erhält man ein *S,S*-(5,6-Dihydroxy-2-cyclohexen-1,4-yl)bis(thioacetat), farblose Kristalle aus Diisopropyläther vom $\text{Fp} = 117^\circ\text{C}$ (Ausb. 13 %), bei dem es sich laut NMR-Spektrum [CDCl_3]: $\tau = 4.32$ (d, H-2, H-3), 5.65 (dd, H-1, H-4), 6.05 (d, H-5, H-6), 7.6 (s, CH_3)] um die dem Kondurit A^[8] analoge 1*r*, 4*c*, 5*t*, 6*t*-Verbindung (4) handelt. (4) liefert bei der Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin (0°C) das Ditosylat (5); Nadeln aus Dichlormethan/Pentan vom $\text{Fp} = 172$ – 173°C (Zers.), Ausb. 60 %. Anschließende Behandlung von (5) in Dichlormethan bei -20°C mit einem fünffachen Überschuß von KOH in Methanol führt glatt zum gewünschten *syn*-Benzolbisepisulfid (*syn*-3,4:5,6-Bis(epithio)-1-cyclohexen) (1), das nach Filtration der Reaktionslösung über eine 10-cm-Aluminiumoxid-

Säule bei -20°C und Abziehen des Solvens bei 0°C als kristalline Masse anfällt. Umlösen aus Äther bei tiefer Temperatur ergab farblose Nadeln vom $\text{Fp} = 34$ – 36°C (Zers.); Ausb. 80 % [Massenspektrum: m/e = 142 (M^+), 110 ($\text{M}^+ - \text{S}$), 78 ($\text{M}^+ - 2\text{S}$, 100 %)].



Das in Abb. 1 wiedergegebene ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von (1) zeigt ein Tripplett bei $\tau = 3.66$ (H-1, H-2) und Multipletts bei $\tau = 6.11$ (H-4, H-5) und 6.46 (H-3, H-6). Die Zuordnung der Episulfid-Protonen, nach der den allylischen Protonen H-3 und H-6 das Multiplett bei höherem Feld zukommt, beruht auf Doppelresonanzexperimenten, wie sie früher für (3) beschrieben wurden^[7]. Um die Kopplungskonstanten der Episulfid-Protonen zu erhalten, wurde die Resonanzfrequenz der olefinischen Protonen eingestrahlt und das hierbei resultierende AA'BB'-System analysiert; man fand $J_{3,4} = 5.94 \text{ Hz}$, $J_{3,5} = 0.49 \text{ Hz}$, $J_{3,6} = 0.23 \text{ Hz}$ und $J_{4,5} = 6.14 \text{ Hz}$. Der hohe Wert von $J_{4,5}$ erscheint bedeutsam, da er die *syn*-Konfiguration des vorliegenden Benzolbisepisulfids, die sich vorläufig allein auf den Syntheseweg stützt, bekräftigt^[9].

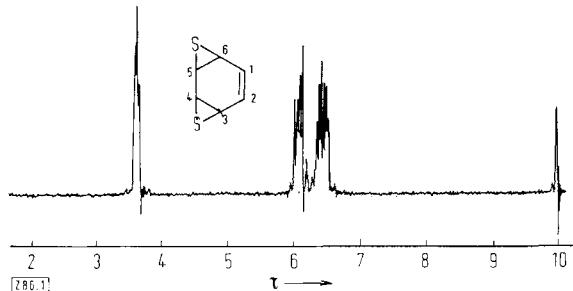
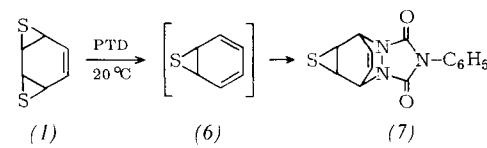


Abb. 1. 60-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von *syn*-Benzolbisepisulfid (1) in CDCl_3 bei -20°C ; TMS als interner Standard.

syn-Benzolbisepisulfid ist thermisch instabil. In Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst zersetzt es sich bereits bei 20°C mit einer Halbwertszeit von ca. 30 min (NMR-spektroskopisch ermittelt), wobei als Endprodukte Benzol und Schwefel entstehen. Erfolgte die Zersetzung von (1) in Gegenwart von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTD), so konnte in 10proz. Ausbeute das Diels-Alder-Addukt (7) des Benzolepisulfids (6) isoliert werden [$\text{Fp} = 157$ – 158°C (Zers.) aus CCl_4 /Pentan; NMR (CDCl_3): $\tau = 2.5$ (m, 5 aromat. H), 3.9 (t, 2 olefin. H), 4.6 (m, 2 tert. H), 6.62 (t, 2 Episulfid-H)^[10]]. Anhaltspunkte für die Bildung von (2) und von Thiepin^[11] bei der Thermolyse von (1) ergaben sich bisher nicht.



Die thermischen Eigenschaften von (1) untermauern die aufgrund theoretischer Argumente gemachte Voraussage, daß (2) kein 10π -Aromat ist.

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. E. Schmidbauer und Dr. H.-J. Altenbach
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.