

## Synthese und Zerfall eines Thiadiaziridin-1,1-dioxids<sup>1)</sup>

Helmut Quast\* und Frieder Kees

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 16. August 1976

Aus einem Überblick über Schwefel enthaltende Systeme, die prinzipiell in einer Dreiringstruktur vorliegen können, geht hervor, daß neben den Thiiran-Derivaten nur die 1,1-Dioxe von Thiaziridinen und Thiadiaziridinen stabiler sein sollten als ihre ringoffenen Isomeren. Das Thiadiaziridin-1,1-dioxid **6d** entsteht aus dem Kaliumsalz des *N,N'*-Diadamantylsulfamids **5d** mit *tert*-Butylhypochlorit in hoher Ausbeute. In trockenen, aprotischen Lösungsmitteln ist **6d** bei 80°C längere Zeit beständig. Feuchtigkeit löst den Zerfall in SO<sub>2</sub> und Diazen **7d** aus. In Kohlenwasserstoffen bei 170°C wird hauptsächlich die N–N-Bindung zu einem Diradikal gespalten, das vom Solvens Wasserstoff abstrahiert und in das Sulfamid **5d** übergeht. In Mesitylen und *p*-Diisopropylbenzol wurden Dimere der aus dem Solvens entstehenden Radikale isoliert. Der elektronenstoßinduzierte Zerfall zeigt gewisse Parallelen zum Thermolyseverlauf; dabei tritt jedoch vorwiegend die charakteristische Spaltung der Adamantylgruppen ein.

### Synthesis and Decomposition of a Thiadiaziridine 1,1-Dioxide<sup>1)</sup>

A survey of sulfur containing systems which in principle may exist as three-membered rings reveals that besides the thiirane derivatives only the 1,1-dioxides of thiaziridines and of thiadiaziridines can be expected to be more stable than their ring-opened isomers. The thiadiaziridine 1,1-dioxide **6d** is formed in high yield from the potassium salt of *N,N'*-diadamantylsulfamide **5d** and *tert*-butyl hypochlorite. In dry aprotic solvents, **6d** resists prolonged heating to 80°C. Moisture gives rise to decomposition into SO<sub>2</sub> and the diazene **7d**. In hydrocarbon solvents at 170°C predominantly a diradical is formed by cleavage of the N–N bond. The diradical abstracts hydrogen from the solvent to afford the sulfamide **5d**. In mesitylene and *p*-diisopropylbenzene, respectively, dimers of the solvent-derived radicals have been isolated. The electron impact induced decomposition parallels the thermolysis to a certain extent. However, the typical cleavage of the adamantyl groups prevails.

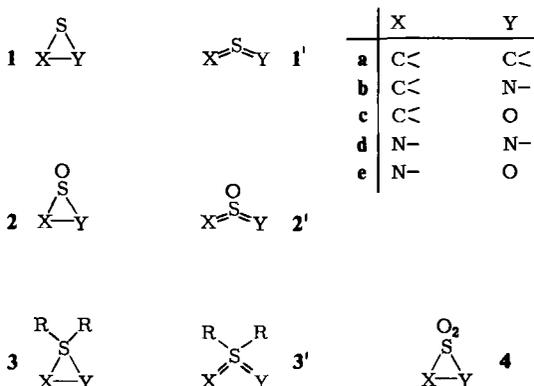
Dreigliedrige Heterocyklen mit Schwefel und weiteren Heteroatomen als Ringgliedern spielen bisher neben den Thiiran-Derivaten nur eine sehr bescheidene Rolle als Zwischenstufen mehr oder weniger plausibler Reaktionsmechanismen<sup>2)</sup>. Wir legten uns die Frage vor, welche dieser Verbindungen unter geeigneten Bedingungen isolierbar sind und haben versucht, zur Chemie dreigliedriger Ringe und des Schwefels neue Beiträge zu liefern.

<sup>1)</sup> Dreigliedrige Heterocyklen, 4. Mittel. Die Ergebnisse sind der Dissertation von F. Kees, Univ. Würzburg 1976, entnommen. 3. Mittel.: H. Quast, M. Heuschmann und M. O. Abdel-Rahman, *Angew. Chem.* **87**, 487 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 486 (1975).

<sup>2)</sup> D. C. Dittmer in D. H. Reid, *Specialist Periodical Reports, Organic Compounds of Sulphur, Selenium, and Tellurium*, Bd. 3, S. 85, The Chemical Society, Burlington House, London 1975.

## Zur Stabilität dreigliedriger Schwefelheterocyclen

Es ist zweckmäßig, zunächst den Bereich abzugrenzen, in dem die Suche nach neuen, isolierbaren Ringsystemen aussichtsreich erscheint. Auf der Potentialfläche eines Dreirings befinden sich nämlich in der Nachbarschaft stets ringoffene Strukturen<sup>3-5)</sup>. Eine Reihe von Faktoren, bei Elementen der zweiten Periode auch die mögliche Beteiligung von d-Orbitalen, bestimmt die Energieunterschiede und die Höhe der trennenden Barrieren. Bereits ein kurzer Überblick über die bekannten Systeme mit Schwefel zeigt, daß meistens an Stelle einer möglichen Dreiring-Struktur die ringoffene Anordnung verwirklicht ist.



Bei den entsprechenden Kombinationen von zweifach koordiniertem Schwefel mit Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff (1, 1') ist nur für das CSC-System der Thiiran-Ring **1a**<sup>6)</sup> energetisch günstiger als die offene Thiocarbonyl-ylid-Struktur **1a'**<sup>7)</sup>. Die übrigen liegen als Heterocumulene mit Schwefel als Zentralatom vor: Thion-Simide **1b'**<sup>8)</sup>, Sulfine **1c'**<sup>9)</sup>, Schwefeldiimide **1d'**<sup>4, 10)</sup>, N-Sulfinylamine **1e'**<sup>11)</sup> und schließlich Schwefeldioxid<sup>12)</sup>. Wie jedoch die Schwefelabspaltung aus Sulfinen<sup>3)</sup> und aus Diarylschwefeldiimiden<sup>4)</sup> nahelegt, ist ein electrocyclischer Ringschluß gelegentlich thermisch erreichbar.

<sup>3)</sup> J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5005 (1974); B. Schilling und J. P. Snyder, ebenda **97**, 4422 (1975), und dort zitierte Literatur.

<sup>4)</sup> J. R. Grunwell und W. C. Danison jr., *Int. J. Sulfur Chem.* **8**, 379 (1973), und dort zitierte Literatur.

<sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> R. Huisgen, XXIII<sup>rd</sup> Int. Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston, USA 1971, Bd. 1, S. 175, Butterworths, London 1971; R. Hoffmann, ebenda Bd. 2, S. 233. — <sup>5b)</sup> F. D. Greene, R. L. Camp, L. Kim, J. F. Pazos, D. B. Sclove und C. J. Wilkerson, ebenda Bd. 2, S. 235.

<sup>6)</sup> Zur Struktur s. J. Sheridan in A. R. Katritzky, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Bd. 6, S. 53, Academic Press, New York und London 1974; P. J. Wheatley, ebenda Bd. 5, S. 9, 1972.

<sup>7)</sup> Zusammenfassung: R. M. Kellogg, *Tetrahedron* **32**, 2165 (1976).

<sup>8)</sup> E. M. Burgess und H. R. Penton jr., *J. Org. Chem.* **39**, 2885 (1974).

<sup>9)</sup> E. Block, R. E. Penn, R. J. Olsen und P. F. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1264 (1976), und dort zitierte Literatur.

<sup>10)</sup> Zusammenfassung: G. Kresze und A. Wucherpfennig, *Angew. Chem.* **79**, 109 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 149 (1967).

<sup>11)</sup> N. Schönberger und G. Kresze, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1725, und dort zitierte Literatur.

<sup>12)</sup> H. H. Szmant, *The Sulfur-Oxygen-Bond*, in A. Senning, *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, Dekker, New York 1971.

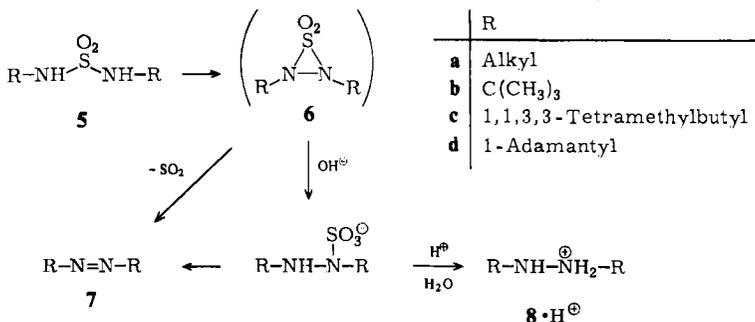
Auch bei Dreiringen vom Typ 2 mit Schwefel der Koordinationszahl drei bewirkt bereits ein weiteres Heteroatom eine größere Stabilität der nichtcyclischen Anordnung. Dem Thiiranoxid **2a**<sup>6)</sup> stehen die Iminosulfene **2b**<sup>13)</sup>, Sulfene **2c**<sup>14)</sup>, *N*-Sulfonylamine **2e**<sup>15)</sup> und Schwefeltrioxid<sup>12)</sup> gegenüber. Der photochemische und thermische Zerfall des Sulfens<sup>14)</sup> zeigen aber, daß kurzlebige cyclische Isomere wie **2c** auftreten können.

Bei vierfach koordiniertem Schwefel ist die besondere Stabilität der Wertigkeitsstufe VI entscheidend. Ringschluß von **3'** würde diese aufheben. Sulfoxonium-ylide **3e'**<sup>16)</sup>, Sulfo-diimide **3d'**<sup>17,18)</sup>, Sulfoximide **3e'**<sup>18)</sup> und Sulfone<sup>18)</sup> besitzen daher eine nichtcyclische Struktur. Andererseits kann die Ringöffnung von **4** nur zu instabilen Diradikalen oder Dipolen führen.

Aufgrund dieser Überlegungen war zu erwarten, daß isolierbare Thiaziridine und Thiadiaziridine am ehesten unter den Thiaziridin-1,1-dioxiden **4b**<sup>19)</sup> und Thiadiaziridin-1,1-dioxiden **4d** zu finden sein sollten. Wir berichten hier über die Synthese, einige Reaktionen und die Thermolyse des 2,3-Di(1-adamantyl)thiadiaziridin-1,1-dioxids **6d**<sup>20)</sup>, das sich durch besondere Stabilität gegenüber anderen Di-*tert*-alkylthiadiaziridin-1,1-dioxiden auszeichnet, die gleichzeitig von anderen Arbeitskreisen<sup>21-24)</sup> untersucht wurden.

### Darstellung und Struktur des 2,3-Di(1-adamantyl)thiadiaziridin-1,1-dioxids (**6d**)

Während das Auftreten von Thiadiaziridin-1-oxiden **2d** noch hypothetisch ist<sup>25)</sup>, durften Thiadiaziridin-1,1-dioide **6** (= **4d**) als gesicherte Zwischenstufen gelten. Sowada<sup>26)</sup>



<sup>13)</sup> T. Nagai und N. Tokura, Int. J. Sulfur Chem., Part B 7, 207 (1972).

<sup>14)</sup> Zusammenfassung: J. F. King, Acc. Chem. Res. 8, 10 (1975).

<sup>15)</sup> E. M. Burgess und W. M. Williams, J. Am. Chem. Soc. 94, 4386 (1972); J. D. Catt und W. L. Matier, J. Org. Chem. 39, 566 (1974).

<sup>16)</sup> H. König, Fortschr. Chem. Forsch. 9, 487 (1968).

<sup>17)</sup> Zusammenfassung: M. Haake in A. Senning, Topics in Sulfur Chemistry, Bd. 1, S. 187, Thieme Verlag, Stuttgart 1976.

<sup>18)</sup> B. Solouki, H. Bock und R. Appel, Chem. Ber. 108, 897 (1975), und dort zitierte Literatur; Zusammenfassung: S. L. Huang und D. Swern, Phosphorus and Sulfur 1, 309 (1976).

<sup>19)</sup> H. Quast und F. Kees, Angew. Chem. 86, 816 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 742 (1974).

<sup>20)</sup> Vorläufige Mitt.: H. Quast und F. Kees, Tetrahedron Lett. 1973, 1655.

<sup>21)</sup> J. W. Timberlake und M. L. Hodges, J. Am. Chem. Soc. 95, 634 (1973); Korrektur: ebenda 95, 6511 (1973).

<sup>22)</sup> J. W. Timberlake, M. L. Hodges und A. W. Garner, Tetrahedron Lett. 1973, 3843.

<sup>23)</sup> H.-H. Chang und B. Weinstein, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 397.

<sup>24)</sup> L. M. Trefonas und L. D. Cheung, J. Am. Chem. Soc. 95, 636 (1973).

<sup>25)</sup> L. Benati, G. De Luca, G. Maccagnani und A. Tundo, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 702.

<sup>26)</sup> R. Sowada, J. Prakt. Chem. 23, 128 (1964).

hatte bei der Chlorierung von *N,N'*-Dialkylsulfamiden **5a** gelbe „Zersetzungsprodukte“ und Sulfat beobachtet, wenn Natronlauge anwesend war. *Ohme* und *Schmitz*<sup>27)</sup> erkannten, daß dabei 1,2-Dialkyldiazene **7a** entstanden, und bauten diese Reaktion zu einer allgemeinen Synthese von 1,2-Dialkyldiazenen **7a**<sup>28, 29, 30)</sup> und 1,2-Dialkylhydrazinen **8a**<sup>28)</sup> aus, die auch auf 1-Alkyl-2-aryldiazene anwendbar ist<sup>31)</sup>. Dabei hängen die Folgereaktionen der Thiadiaziridin-1,1-dioxid-Zwischenstufe **6** von den Reaktionsbedingungen ab<sup>28, 30)</sup>.

Die einfache Synthese von 1,2-Di-*tert*-alkyldiaziridinonen<sup>32)</sup> und Diaziridiniminen<sup>33)</sup> aus Harnstoffen bzw. Guanidinen durch *N*-Chlorierung und 1,3-Eliminierung von HCl unter schonenden Bedingungen legte die gleichen Substituenten und dieselbe Versuchsführung für die Isolierung eines Thiadiaziridin-1,1-dioxids nahe. Orientierende Versuche mit *N,N'*-Di-*tert*-butylsulfamid (**5b**)<sup>29a, 34)</sup> führten aber nur zu einem recht zersetzlichen Produkt, dessen einfaches <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\delta = 1.34$  ppm, s, in CCl<sub>4</sub>) und quantitativer Zerfall in SO<sub>2</sub> und 1,2-Di-*tert*-butyldiazene (**7b**)<sup>29a)</sup> die Thiadiaziridin-1,1-dioxid-Struktur **6b** sehr wahrscheinlich machte.

Dagegen entstand aus dem Kaliumsalz des *N,N'*-Di(1-adamantyl)sulfamids<sup>29b)</sup> (**5d**) mit 2 mol *tert*-Butylhypochlorit in *tert*-Butylalkohol/Tetrachlorkohlenstoff bei 0°C in hoher Ausbeute ein farbloses, überraschend stabiles, aus Hexan kristallisierendes Produkt, das erst bei 173–174°C unter Rotbraunfärbung und geringfügiger Gasentwicklung schmolz.

Elementaranalyse, Redoxäquivalentmasse (s. u.), Spektren und Reaktionen sichern die Thiadiaziridin-1,1-dioxid-Konstitution **6d**.

Das UV-Spektrum in Cyclohexan zeigte nur Endabsorption oberhalb 200 nm. Die intensiven SO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen im IR-Spektrum von **6** waren erwartungsgemäß<sup>35)</sup>

<sup>27)</sup> R. Ohme und E. Schmitz, *Angew. Chem.* 77, 429 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 4, 433 (1965).

<sup>28)</sup> R. Ohme und H. Preuschhof, *Liebigs Ann. Chem.* 713, 74 (1968); R. Ohme, H. Preuschhof und H. U. Heyne, *Org. Synth.* 52, 11 (1972); Zusammenfassung: J. W. Timberlake und J. C. Stowell in S. Patai, *The Chemistry of the Hydrazo, Azo, and Azoxy Groups*, Teil 1, S. 69, Wiley, New York 1975.

<sup>29)</sup> <sup>29a)</sup> J. C. Stowell, *J. Org. Chem.* 32, 2360 (1967). — <sup>29b)</sup> A. Oberlinner und Ch. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4685; A. Oberlinner, Dissertation, Univ. Münster 1970. — <sup>29c)</sup> F. D. Greene, M. A. Berwick und J. C. Stowell, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 867 (1970); P. S. Engel, J. L. Wood, J. A. Sweet und J. L. Malgrave, *ebenda* 96, 2381 (1974); P. S. Engel und D. J. Bishop, *ebenda* 97, 6754 (1975).

<sup>30)</sup> P. S. Engel, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2301; J. W. Timberlake, M. L. Hodges und K. Betterton, *Synthesis* 1972, 632.

<sup>31)</sup> N. A. Porter, M. E. Landis und L. J. Marnett, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 795 (1971); N. A. Porter und P. M. Iloff jr., *J. Chem. Soc. D* 1971, 1575; N. A. Porter und L. J. Marnett, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4361 (1973); *N,N'*-Diarylsulfamide geben andere Produkte: D. L. Forster, T. L. Gilchrist und C. W. Rees, *J. Chem. Soc. C* 1971, 993.

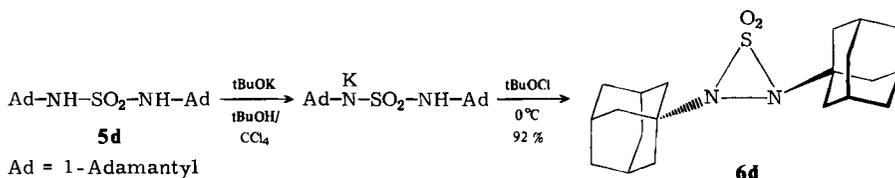
<sup>32)</sup> F. D. Greene, J. C. Stowell und W. R. Bergmark, *J. Org. Chem.* 34, 2254 (1969).

<sup>33)</sup> H. Quast und E. Schmitt, *Chem. Ber.* 103, 1234 (1970); K.-H. Ross, Dissertation, Univ. Würzburg 1974.

<sup>34)</sup> R. Sowada, *Z. Chem.* 8, 24 (1968).

<sup>35)</sup> Vgl. die CH<sub>2</sub>-Valenzschwingungen von Cyclopropanen (L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, S. 18, 3. Aufl., Chapman und Hall, London 1975) und die SO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen von Thiiran-1,1-dioxiden (G. Hesse, E. Reichold und S. Majmudar, *Chem. Ber.* 90, 2106 (1957); G. Opitz und K. Fischer, *Angew. Chem.* 77, 41 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 4, 70 (1965); L. A. Carpino und R. H. Rynbrandt, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5682 (1966); L. A. Paquette, L. S. Wittenbrook und V. V. Kane, *ebenda* 89, 4487 (1967); N. Tokura, T. Nagai und S. Matsumura, *J. Org. Chem.* 31, 349 (1966)).

gegenüber denen des Sulfamids **5d** nach höheren Frequenzen verschoben. Bereits das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wies auf die Äquivalenz der beiden 1-Adamantylreste hin. In Tetrachlorkohlenstoff erschienen drei verbreiterte Absorptionen, die aufgrund ihrer Intensität, Lage und ASIS in Benzol<sup>36)</sup> den  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Wasserstoffen zuzuordnen waren. Noch beweiskräftiger war das Auftreten von nur vier Signalen im  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, deren Zuordnung zu den  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -C-Atomen durch Off-resonance-Entkopplung und infolge der Lagekonstanz der  $\delta^{13}\text{C}$ -Signale<sup>37)</sup> gesichert ist. Diese Ergebnisse ließen keinen Zweifel an einer symmetrischen Struktur. Von 2,3-Bis(1,1,3,3-tetramethylbutyl)thiadiaziridin-1,1-dioxid (**6c**) wurde bereits eine Röntgenstrukturanalyse mitgeteilt<sup>24)</sup>.



### Einige Reaktionen von **6d**

N–N-Bindungen in dreigliedrigen Ringen werden leicht reduktiv gespalten<sup>38)</sup>. So reduziert Iodid in Eisessig **6d** glatt zum Sulfamid **5d**. Diese Reaktion erlaubt wie bei Diaziridinen<sup>38)</sup> eine iodometrische Bestimmung der Redoxäquivalentmasse. Nach *Timberlake*<sup>22)</sup> entsteht Sulfamid durch katalytische Hydrierung, Grignard-Verbindungen, Thiophenol in siedendem Benzol und teilweise auch mit Lithiumaluminiumhydrid aus dem entsprechenden Thiadiaziridin-1,1-dioxid.

Der Ablauf der Diazen-Synthese von *Ohme* und *Schmitz*<sup>27, 28)</sup> läßt Ringöffnung der Thiadiaziridin-1,1-dioxide durch Angriff von Nucleophilen am Schwefel erwarten. Danach kann durch Hydrolyse in saurem Medium<sup>28)</sup>, Sulfonatspaltung<sup>39a)</sup> zum Hydrazin, unter basischen Bedingungen 1,2-Eliminierung<sup>22, 39)</sup> oder Oxidation<sup>28)</sup> zum Diazen stattfinden.

Noch unbekannt war das Verhalten eines Thiadiaziridin-1,1-dioxids gegenüber Säuren. Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Lösung von **6d** in Benzol schied sehr rasch einen farblosen Niederschlag ab, der bereits beim Trocknen im Vakuum Chlorwasserstoff verlor und dabei in das Diadamantyl diazen **7d** überging, das quantitativ isoliert wurde. Dieses schwerlösliche, instabile Addukt entstand leicht in Umkehrung des Zerfalls aus **7d** und Chlorwasserstoff und ist wahrscheinlich als **10** zu formulieren<sup>40)</sup>. 2,3-Bis(1,1,3,3-tetramethylbutyl)thiadiaziridin-1,1-dioxid (**6c**) bildet mit Chlorwasserstoff in Pentan ebenfalls Diazen (**7c**)<sup>22)</sup>.

<sup>36)</sup> R. C. Fort, jr., *Adamantane. The Chemistry of Diamond Molecules*. Marcel Dekker, New York und Basel 1976.

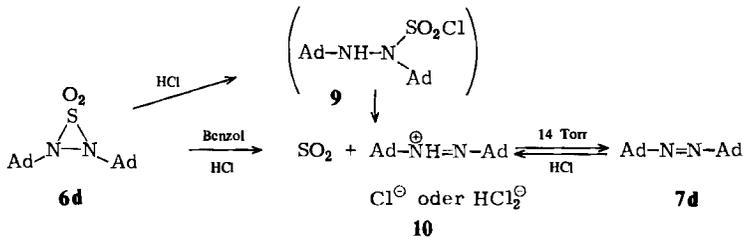
<sup>37)</sup> G. E. Maciel, H. C. Dorn, R. L. Greene, W. A. Kleschick, M. R. Peterson jr. und G. H. Wahl jr., *Org. Magn. Reson.* **6**, 178 (1974).

<sup>38)</sup> E. Schmitz, *Dreiringe mit zwei Heteroatomen*, Springer Verlag, Berlin 1967.

<sup>39a)</sup> H. Dorn, G. Hilgetag und A. Zubek, *Chem. Ber.* **98**, 3357 (1965), und dort zitierte Literatur. –

<sup>39b)</sup> R. Galland, A. Heesing und B.-U. Kaiser, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 97.

<sup>40)</sup> Vgl. E. Haselbach und E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4531.



Die Reaktion von **6d** mit Chlorwasserstoff besitzt Parallelen bei Diaziridinonen<sup>32)</sup> und Aziridinonen<sup>41)</sup>. Um zu unterscheiden, ob es sich um einen thermischen Zerfall handelt, der als Folge der durch Protonierung hervorgerufenen Unsymmetrie<sup>3, 42, 43)</sup> bereits bei tiefer Temperatur eintritt, oder ob nucleophile Beteiligung des Chlorid-Ions eine Rolle spielt wie bei der Hydrolyse von Sulfonamiden durch konzentrierte Salzsäure<sup>39a)</sup>, untersuchten wir <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch die Protonierung von **6d** in Abwesenheit nucleophiler Anionen. In Trifluormethansulfonsäure zeigen **6d** und Diadamantyl diazen **7d** verschiedene <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, die länger als 20 Stunden unverändert bleiben. In Chloroform in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäure entsteht nur langsam Diazen **7d**. Dadurch wird eine Beteiligung des Chlorids bei der 2+1-Cycloreversion durch Chlorwasserstoff in Benzol – vielleicht im Sinne von **9** – wahrscheinlich gemacht.

### Thermolyse von **6d**

Im Zusammenhang mit der 2+1-Cycloreversion von Thiiran-1,1-dioxiden<sup>3, 43)</sup> und Thiaziridin-1,1-dioxiden<sup>19)</sup> war das thermische Verhalten von **6d** von besonderem Interesse. Die Di-*tert*-butyl-Verbindung **6b** zerfällt bereits in siedendem Pentan oder Benzol<sup>22)</sup> in Schwefeldioxid und Di-*tert*-butyldiazen (**7b**). Dabei scheint die Zerfallsgeschwindigkeit von der Reinheit der Probe abzuhängen<sup>44)</sup>. Die Bis(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-Verbindung **6c** zersetzt sich erst ab 130°C. Die thermische Instabilität des als Thermolyseprodukt vermuteten Diazens **7c**<sup>45)</sup> erschwerte jedoch eine Produktanalyse<sup>21)</sup>. Diesen Nachteil besitzt das sehr stabile Diadamantyl diazen **7d** nicht<sup>29b, 46)</sup>.

Unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsschluss (in abgeschmolzener Ampulle unter Argon) war **6d** bei 80°C längere Zeit stabil. Es konnte aus Lösungen in Cyclohexan, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff nach zwei Tagen quantitativ und praktisch schmelzpunktsrein, aus Acetonitril immer noch zu 94% zurückgewonnen werden, obwohl in diesem Lösungsmittel stärkere Verfärbung eintrat. Dagegen wurden nach zwei Tagen in feuchtem, siedendem Benzol 40–50%, in Ethanol unter Rückfluß 84% Diadamantyl diazen **7d** neben unverändertem **6d** und ca. 10% einer unlöslichen, farblosen Verbindung isoliert. Die Versuche beweisen, daß die Spaltung unter diesen Bedingungen *kein* rein thermischer Zerfall der Thiadiaziridin-1,1-dioxide ist, sondern durch Feuchtigkeit oder

<sup>41)</sup> K. Bott, Liebigs Ann. Chem. **755**, 58 (1972).

<sup>42)</sup> R. Hoffmann, H. Fujimoto, J. R. Swenson und Ch.-Ch. Wan, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7644 (1973).

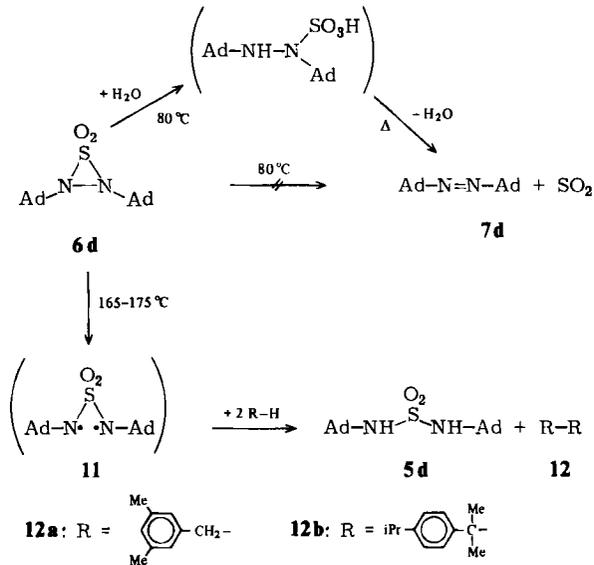
<sup>43)</sup> W. L. Mock, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3673 (1975).

<sup>44)</sup> Lit. <sup>22)</sup>, Fußnote 6.

<sup>45)</sup> J. W. Timberlake und A. W. Garner, J. Org. Chem. **41**, 1666 (1976); W. Duisman, R. Hertel, J. Meister und C. Rüdhardt, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1820.

<sup>46)</sup> M. Procházka, O. Ryba und D. Lím, Coll. Czech. Chem. Commun. **33**, 3387 (1968).

OH-haltige Lösungsmittel ausgelöst wird. Die Annahme einer nucleophilen Ringöffnung wie bei der Hydrolyse (vgl. S. 1782) und der Reaktion mit Chlorwasserstoff in Benzol, gefolgt von einer thermisch induzierten 1,2-Eliminierung<sup>39)</sup> von schwefliger Säure, liegt nahe.



Tab.: Produkte der Thermolyse von 2,3-Di(1-adamantyl)thiadiaziridin-1,1-dioxid (**6d**) bei ca.  $170^\circ\text{C}$

Lösungsmittel	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Dauer (h)	$\text{SO}_2$	Ausbeute (%) Sulfamid <b>5d</b>	$\text{R}-\text{R}$ <b>12</b>
Mesitylen	165	0.5	15	78	21–23
<i>p</i> -Diisopropylbenzol	165–170	0.5	1–3	75–78	8
<sup>a)</sup>		0.5	47		
<i>n</i> -Decan	174	0.5	14–16	63–67	—
<i>tert</i> -Butylbenzol	168	2	14	83 <sup>b)</sup>	—
<sup>c)</sup>		0.5	7	83 <sup>b)</sup>	—
Benzol <sup>d)</sup>	169	1		90	—
—	170–180	0.5	8	5 <sup>e)</sup>	—

<sup>a)</sup> Feuchtes Solvens; 43% Diadamantyl diazen **7d** wurden UV-spektroskopisch bestimmt.

<sup>b)</sup> Stärker verunreinigt, Schmelzbereich  $200-230^\circ\text{C}$ .

<sup>c)</sup> Unter Zusatz von 2 mol trockenem Pyridin.

<sup>d)</sup> Im Bombenrohr;  $\text{SO}_2$  wurde nicht bestimmt; stärker verunreinigtes Sulfamid **5d** vom Schmelzbereich  $170-190^\circ\text{C}$ .

<sup>e)</sup> Nach präp. SC an Kieselgel mit Chloroform + 1% Methanol.

Einen unerwarteten Verlauf nahm die Thermolyse von **6d** bei ca.  $170^\circ\text{C}$ . Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß entstand nur wenig Schwefeldioxid (Tab.). Entsprechend konnten nur geringe Mengen Diadamantyl diazen **7d** nach dünn-schichtchromatogra-

phischer Abtrennung  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert werden. Feuchtigkeit steigerte wie bei  $80^\circ\text{C}$  auch hier die Ausbeute an Schwefeldioxid und **7d** beträchtlich. Dagegen hatte Zusatz von Pyridin keinen Einfluß. Hauptprodukt der Thermolyse in trockenen Kohlenwasserstoffen war das Sulfamid **5d**! Die gleichzeitige Isolierung von 1,2-Diarylethanen **12** bei der Verwendung von Mesitylen oder *p*-Diisopropylbenzol wies diese Lösungsmittel als die H-Donatoren und den Reaktionsablauf als Radikalprozeß aus. In Übereinstimmung damit entstanden in Lösungsmitteln mit sehr festen C–H-Bindungen stärker verunreinigtes Sulfamid **5d**, in Hexafluorbenzol bei  $170^\circ\text{C}$  nur undefinierte Zersetzungsprodukte. Doch selbst ohne Solvens wurden dünn-schichtchromatographisch noch 5% Sulfamid **5d** isoliert.

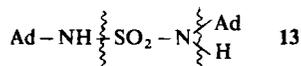
Diese Versuche – wohl kaum jedoch die Reduktion von **6c** durch Thiophenol in siedendem Benzol<sup>22)</sup> – rechtfertigen die Annahme, daß bei  $170^\circ\text{C}$  primär Spaltung der stark gedehnten N–N-Bindung<sup>24)</sup> zu einem Diradikal (**11**) eintritt, das dann vom Solvens oder von Adamantylresten Wasserstoff abstrahiert. Eine gewisse Parallele findet dieser Ablauf in der komplizierten Thermolyse des 1,2-Di-*tert*-butyldiaziridins<sup>5b)</sup>. Zwar läßt sich nicht ausschließen, daß bei  $170^\circ\text{C}$  auch rein thermischer Zerfall in Schwefeldioxid und Diazen **7d** eine bescheidene Rolle spielt, sehr wahrscheinlich wird die gefundene, geringe Spaltung aber durch Wasserspuren katalysiert. Diese Ergebnisse mahnen auch bei anderen, als 2+1-Cycloreversion formulierten Reaktionen zur Vorsicht in der mechanistischen Deutung.

Ein echter Vergleich der thermischen Stabilität der Thiadiaziridin-1,1-dioxide untereinander ist erst möglich, wenn dieser scheinbar cheletrope Zerfall ausgeschlossen ist.

### Elektronenstoßinduzierter Zerfall von **6d**

Die oft diskutierte Analogie zwischen thermischem und elektronenstoßinduziertem Zerfall<sup>47)</sup> gab Anlaß zu der Frage, ob die unerwarteten Ergebnisse der Thermolyse des Thiadiaziridin-1,1-dioxids **6d** in seinem Massenspektrum eine Entsprechung fänden. Bei den thermisch sehr labilen Thiaziridin-1,1-dioxiden<sup>19)</sup> ist das durchaus der Fall.

Zum Vergleich untersuchten wir zunächst die Fragmentierung der thermischen Zerfallsprodukte Diadamantyl diazen **7d** und Diadamantylsulfamid **5d**. Im 12- und 70-eV-Spektrum von **7d** beobachtet man oberhalb des Basispeaks bei  $m/e = 135$ , dem Adamantyl-Kation, nur Peaks sehr geringer Intensität: neben dem Molekül-Ion die für Diazene typischen Ionen  $M + 1$ ,  $M - 1$  und  $M - \text{N}_2$ <sup>48)</sup> sowie  $M - \text{C}_{10}\text{H}_{15}$  und das einer Abspaltung von  $\text{C}_4\text{H}_9$  entsprechende Bruchstück, das für 1-heteroatom-substituierte Adamantane charakteristisch ist<sup>36, 49)</sup>.



Auch im 12-eV-Massenspektrum des Sulfamids **5d** rührt der Basispeak von dem Ion  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$  her. Die größeren Fragmente, insbesondere der Molekülpeak, sind aber wesentlich

<sup>47)</sup> R. C. Dougherty, Fortschr. Chem. Forsch. **45**, 93 (1974).

<sup>48)</sup> S. W. Tam in S. Patai, The Chemistry of the Hydrazo, Azo, and Azoxy Groups, Teil 1, S. 109, Wiley, New York 1975.

<sup>49)</sup> K. K. Khullar, C. L. Bell und L. Bauer, J. Org. Chem. **38**, 1042 (1973).

intensiver als bei der Azoverbindung **7d**. Außer der erwarteten Abspaltung von  $C_4H_9$ <sup>36, 49</sup> beobachtet man in geringem Umfang auch Verlust von  $C_3H_7$  und die in **13** angedeuteten Zerfallsrichtungen. Die Herkunft eines Fragments mit  $m/e = 268$  blieb unklar.

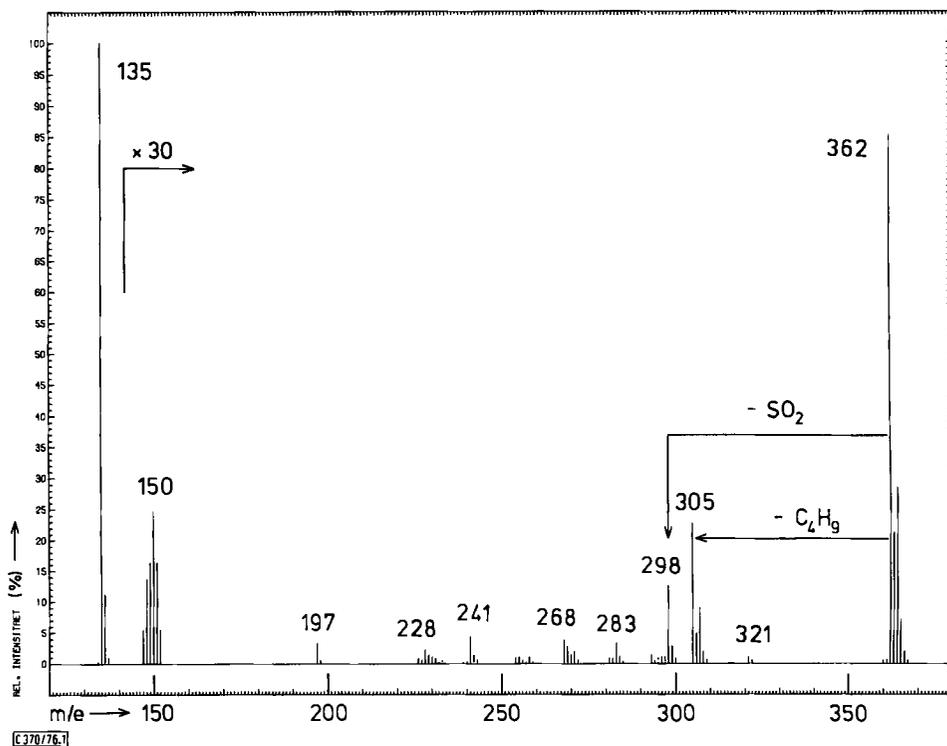


Abb.: 12-eV-Massenspektrum des 2,3-Di(1-adamantyl)thiadiaziridin-1,1-dioxids (**6d**)

Die Massenspektren des Thiadiaziridin-1,1-dioxids **6d** wurden bei Tiegeltemperaturen von  $80 - 120^\circ C$  aufgenommen, also deutlich unterhalb des Bereichs thermischer Zersetzung. Trotzdem waren stets Peaks vorhanden (Abb.), die auch beim Sulfamid **5d** und beim Diadamantylidiazin **7d** auftraten. Will man nicht annehmen, daß diese von anders nicht nachweisbaren Verunreinigungen herrühren, so zeigt sich darin tatsächlich eine gewisse Parallelität zwischen elektronenstoßinduziertem und thermischem Zerfall. Besonders charakteristisch für **6d** ist aber neben dem Molekül-Ion der  $M - C_4H_9$ -Peak ( $m/e = 305$ ). Aus einem Intensitätsvergleich geht hervor, daß das scheinbar zur  $SO_2$ -Abspaltung prädestinierte Thiadiaziridin-1,1-dioxid **6d** im Massenspektrometer nicht die einer Cycloreversion entsprechende, sondern die typische Spaltung eines Adamantylrests bevorzugt.

Besonderen Dank schulden wir Herrn V. Formáček, Bruker-Physik AG, Karlsruhe-Forchheim, für die  $^{13}C$ -NMR-Spektren, Herrn Dr. N. Pelz für die Massenspektren und Frau H. Heinze für die Aufnahme der 90-MHz- $^1H$ -NMR-Spektren an einem Gerät HFX-90 der Fa. Bruker-Physik AG, das die Stiftung Volkswagenwerk zur Verfügung stellte. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gerät IR 20 A der Firma Beckman, Eichung gegen Polystyrol. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Spektrometer HFX-90 der Firma Bruker-Physik AG oder T-60 der Firma Varian, TMS als interner Standard. — Massenspektren: Spektrometer CH 7 der Firma Varian-MAT. — UV-Spektren: Cary 17 der Firma Varian. — Schmelzpunkte wurden an einem Gerät der Firma Büchi ermittelt und sind unkorrigiert.

Argon wurde in einer Normag-Gasreinigungsanlage der Fa. O. Fritz, Hofheim a. T., bei 120°C über BTS-Katalysator (BASF) geleitet und über Kieselgel, Kaliumhydroxid, Magnesiumperchlorat und Phosphorpentoxid getrocknet.

Die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe wurden für die Thermolyse wie folgt gereinigt: Mesitylen wurde über eine 1-m-Vigreuxkolonne fraktioniert (Sdp. 164–165°C/755 Torr) und danach über Natrium destilliert. *p*-Diisopropylbenzol wurde mit wäßriger Eisen(II)-sulfat-Lösung geschüttelt, über Kaliumcarbonat getrocknet, über eine 1-m-Vigreuxkolonne fraktioniert (Sdp. 88–89°C/17 Torr) und über Natrium i. Vak. destilliert. *tert*-Butylbenzol wurde über eine 1,5-m-Kolonne mit V4A-Maschendrahringen fraktioniert (Sdp. 167,6–167,8°C/732 Torr), *n*-Decan über Natrium destilliert (Sdp. 174°C/755 Torr).

1,2-Bis(3,5-dimethylphenyl)ethan (**12a**) wurde in Anlehnung an Kharash<sup>50)</sup> aus 3,5-Dimethylbenzylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid und 3,5-Dimethylbenzylbromid<sup>51)</sup> erhalten. Farblose Kristalle vom Schmp. 73–74°C nach wiederholter Kristallisation aus Methanol. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ (ppm) = 2.25 (s, 4 Me), 2.73 (s, 2 CH<sub>2</sub>), 6.72 (verbr. s, 6 Ar–H).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub> (238,4) Ber. C 90.70 H 9.30 Gef. C 90.81 H 9.23

1,2-Di(1-adamantyl)diazene (**7d**) wurde nach Literaturangaben<sup>29b)</sup> aus *N,N'*-Di(1-adamantyl)sulfamid (**5d**) dargestellt und zeigte mit Literaturwerten übereinstimmende UV-<sup>29b, 46, 52)</sup> und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>53)</sup>. Blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 290–292°C (abgeschmolzenes Rohr) aus Benzol/Methanol (Lit. 280–282°C<sup>29b)</sup>, 286–294°C<sup>46)</sup>, 280–284°C<sup>52)</sup>, 271–272°C<sup>53)</sup>).

MS (70 eV, Tiegeltemp. 45°C, Temp. der Ionenquelle 200°C): *m/e* (%) = 299 (M + 1, 0,2), 298 (M, 0,3), 297 (M – 1, 0,2), 270 (M – N<sub>2</sub>, 0,6), 241 (M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 0,1), 163 (M – C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>, 0,5), 135 (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>, 100).

*N,N'*-Di(1-adamantyl)sulfamid (**5d**): 1-Aminoadamantan wurde durch Lösen in 2 N HCl und Ausfällen mit 2 N NaOH gereinigt. Schmp. 209–210°C (abgeschmolzenes Rohr) (Lit. 185 bis 188°C<sup>54)</sup>, 160–190°C<sup>55)</sup>).

In Anlehnung an Lit.<sup>29a, 34, 56)</sup> wurden zu einer Lösung von 18,2 g (0,12 mol) 1-Aminoadamantan in 350 ml Petrolether (50–70°C) in 1,5 h bei –4 bis –2°C eine Lösung von 4,07 g (2,44 ml, 30 mmol) frisch destilliertem Sulfurylchlorid in 50 ml Petrolether getropft. Nach 2 h wurde i. Vak. eingedampft, mit 250 ml heißem Wasser digeriert und der Rückstand mit 100 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. wurden aus Benzol 7,77 g (71%) farblose Blättchen vom Schmp. 248 bis 249°C erhalten (Lit. 239°C<sup>29b)</sup>). (Durch Eindampfen des Waschwassers wurden 10,5 g (86%) 1-Adamantylammoniumchlorid zurückgewonnen.)

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3275 (NH), 1307 (antisym. SO<sub>2</sub>), 1150 (sym. SO<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.67 (verbr. s, 12H), 2.02 (verbr. s, 18H), 4.12 (breit, NH). — MS (12 eV, Tiegeltemp.

<sup>50)</sup> D. C. Sayles und M. S. Kharash, J. Org. Chem. **26**, 4210 (1961).

<sup>51)</sup> L. H. Schwartzman und B. B. Corson, J. Am. Chem. Soc. **78**, 322 (1956).

<sup>52)</sup> D. J. Severn und E. M. Kosower, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1710 (1969).

<sup>53)</sup> H. Stetter und E. Smulders, Chem. Ber. **104**, 917 (1971).

<sup>54)</sup> Z. Dolejšek, S. Hála, V. Hanuš und S. Landa, Coll. Czech. Chem. Commun. **31**, 435 (1966).

<sup>55)</sup> H. Stetter, J. Mayer, M. Schwarz und K. Wulff, Chem. Ber. **93**, 226 (1960).

<sup>56)</sup> M. Bermann und J. R. Van Wazer, Synthesis **1972**, 576.

130°C, Temp. der Ionenquelle 200°C):  $m/e$  (%) = 364 ( $M^+$ , 49), 321 ( $M - C_3H_7$ , 1), 307 ( $M - C_4H_9$ , 18), 295 (2), 271 (4), 268 (11), 228 ( $M - C_{10}H_{16}$ , 2), 150 ( $C_{10}H_{15}NH$ , 4), 135 ( $C_{10}H_{15}$ , 100).

**2,3-Di(1-adamantyl)thiadiaziridin-1,1-dioxid (6d)**: Eine Lösung von 645 mg (16.5 mmol) Kalium in 100 ml trockenem *tert*-Butylalkohol wurde mit 70 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff und unter gutem Rühren mit 5.48 g (15 mmol) Sulfamid **5d** versetzt. Zum entstandenen Brei wurde bei  $-8^\circ C$  in 1 h eine Lösung von 3.26 g (30 mmol) *tert*-Butylhypochlorit in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff getropft. Nach 1 h bei  $0^\circ C$  wurde in 300 ml Eiswasser + 100 ml Tetrachlorkohlenstoff gegossen, die organische Phase dreimal mit je 150 ml Eiswasser gewaschen und über  $CaCl_2$  getrocknet. Unter  $0^\circ C$  wurde i. Ölpumpenvak. eingedampft und der Rest *tert*-Butylalkohol durch wiederholte Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff und Eindampfen entfernt. Nach Trocknen i. Vak. 5.00 g (92%) farbloses Pulver vom Schmp.  $169-171^\circ C$ . Aus 350 ml Petrolether ( $50-70^\circ C$ ) 4.15 g (76%) farblose, flache Nadeln vom Schmp.  $173-174^\circ C$ .

IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ): 1335 (antisym.  $SO_2$ ), 1202 (sym.  $SO_2$ ). —  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.68 (verbr. s,  $\delta$ -H), 1.92 (verbr. s,  $\beta$ -H), 2.15 (verbr. s,  $\gamma$ -H); ( $C_6H_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.43 (verbr. s,  $\delta$ -H), 1.90 (verbr. s,  $\beta$ -,  $\gamma$ -H). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 29.8 ( $\gamma$ -C), 36.1 ( $\delta$ -C), 40.6 ( $\beta$ -C), 61.0 ( $\alpha$ -C). — MS (12 eV, Tiegeltemp.  $120^\circ C$ , Temp. der Ionenquelle  $200^\circ C$ , Abb.):  $m/e$  (%) = 362 (M, 3), 305 ( $M - C_4H_9$ , 1), 135 ( $C_{10}H_{15}$ , 100).

$C_{20}H_{30}N_2O_2S$  (362.5) Ber. C 66.26 H 8.34 N 7.72 S 8.85

Gef. C 66.51 H 8.31 N 7.80 S 8.88

Redoxäquiv.-Masse Ber. 181.3 Gef. 182.1, 179.6

#### Reaktion von **6d** bzw. **7d** mit Chlorwasserstoff

a) In eine Lösung von 181 mg (0.5 mmol) **6d** in 15 ml trockenem Benzol oder Cyclohexan wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach wenigen min entstand ein farbloser Niederschlag. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei  $40^\circ C/14$  Torr erhielt man 150 mg (quantitat.) **7d** vom Schmp.  $283-286^\circ C$  (IR-,  $^1H$ -NMR-Spektrum).

b) Wurde der wie unter a) hergestellte Niederschlag abgesaugt und mit Petrolether ( $30-50^\circ C$ ) gewaschen, erhielt man 105 mg einer feinkristallinen, farblosen Verbindung, die zwar den gleichen Schmp. und praktisch das gleiche IR-Spektrum (Nujol) aufwies wie **7d** und beim Trocknen i. Vak. in **7d** überging, sich aber in der Löslichkeit von **7d** deutlich unterschied (unlöslich in *n*-Pentan, Tetrachlorkohlenstoff, Acetonitril, Methanol, löslich in Dichlormethan).

c) In eine Lösung von 1.00 g (3.35 mmol) **7d** in 20 ml trockenem Benzol wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Der farblose Niederschlag wurde abgesaugt und mit Pentan gewaschen: 1.10 g farblose Kristalle. Trocknen bei 14 Torr ergab 865 mg (87%) **7d** vom Schmp.  $288-290^\circ C$  (IR-,  $^1H$ -NMR-Spektrum, Löslichkeit).

#### Reduktion von **6d** mit Iodid in Eisessig

Bestimmung der Redoxäquivalentmasse: Ca. 0.2 mmol **6d** in 3 ml Chloroform wurden mit 30 ml analysenreinem Eisessig und einer Spatelspitze Kaliumiodid versetzt. Das ausgeschiedene Iod wurde auf Entfärbung mit einer 0.1 N  $Na_2S_2O_3$ -Lösung titriert, die zuvor auf die gleiche Weise gegen Kaliumiodat eingestellt worden war. Die austitrierte Lösung wurde mit 50 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Chloroform extrahiert. Nach Eindampfen i. Vak. und Umfällen des Rückstands aus Benzol mit Petrolether 72% Sulfamid **5d** vom Schmp.  $244-246^\circ C$  (IR-,  $^1H$ -NMR-Spektrum).

Thermolyse von **6d** in siedendem Ethanol bzw. Benzol: 363 mg (1 mmol) **6d** wurden in 20 ml Ethanol (Uvasol, Fa. Merck) 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. wurde mit 15 ml Petrolether ( $50-70^\circ C$ ) digeriert und filtriert. Aus dem Filtrat wurden durch Eindampfen 250 mg (84%) Diadamantyl diazen **7d** vom Schmp.  $282-286^\circ C$  (abgeschmolzenes Rohr) erhalten (UV-, IR- und  $^1H$ -NMR-Spektrum). Aus dem Rückstand wurden durch Digerieren mit 10 ml Tetrachlor-

kohlenstoff 30 mg (8%) Ausgangsverbindung **6d** herausgelöst, die noch mit wenig **7d** verunreinigt waren (IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum). 55 mg Rückstand waren in allen Lösungsmitteln unlöslich.

In Benzol (kristallisierbar, Fa. Merck) wurden auf die gleiche Weise erhalten: 140 mg (47%) **7d** vom Schmelzbereich 260–280°C (abgeschmolzenes Rohr), 180 mg (50%) **6d** vom Schmp. 165 bis 168°C und 30 mg unlöslicher Rückstand.

*Thermolyse von 6d in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen:* Apparatur: 50-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Thermometer, Intensivkühler und Stahlkanüle zum Durchleiten von Argon. Dem Rückflußkühler waren drei U-Rohre angeschlossen, von denen die beiden äußeren mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Fa. Merck, zur Exsiccatorfüllung), das mittlere mit Natronasbest gefüllt war. Zunächst wurden 25 ml Lösungsmittel im stetigen Argonstrom 15 min unter Rückfluß, im Falle von *p*-Diisopropylbenzol auf 165–175°C erhitzt. Nach 2 h bei Raumtemp. wurde das mittlere U-Rohr ausgewogen. 544 mg (1.5 mmol) fein gepulvertes **6d** wurden eingewogen und unter Rühren und Durchleiten von Argon in ca. 3 min auf die in der Tab. angegebene Temperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde 2–4 h mit Argon gespült, bis das Gewicht des mittleren U-Rohrs konstant blieb. Das Lösungsmittel wurde i. Ölpumpenvak. abdestilliert und der Rückstand mit 25 ml Petrolether (50–70°C) digeriert. Das unlösliche Sulfamid **5d** wurde abfiltriert und durch Schmp. und IR-Spektrum charakterisiert (Tab.). Die in Petrolether löslichen Verbindungen wurden durch präp. SC an Kieselgel mit Hexan getrennt. Ca. 10–20 mg Diadamantylidiazene **7d** wurden durch  $R_F$ -Wert und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identifiziert.

In *Mesitylen* wurden außerdem 75–81 mg (21–23%) 1,2-Bis(3,5-dimethylphenyl)ethan (**12a**) vom Schmp. 71–73°C erhalten, laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit der authentischen Probe.

In *p*-Diisopropylbenzol erhielt man nach präp. SC 40 mg (8%) 2,3-Bis(4-isopropylphenyl)-2,3-dimethylbutan (**12b**) als farblose Kristalle vom Schmp. 122–132°C, nach erneuter präp. SC 30 mg vom Schmp. 125–127°C (klare Schmelze bei 132°C).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1501, 1365, 1070, 1002, 815. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.23 (d,  $J = 7$  Hz, 4 $\text{CH}_3$ ), 1.25 (s, 4 $\text{CH}_3$ ), 2.83 (sept.,  $J = 7$  Hz, 2H), 6.92 (s, 8Ar-H). – MS (70 eV, Tiegeltemp. 25°C, Temp. der Ionenquelle 210°C):  $m/e$  (%) = 322 (M, 2), 320 (M – 2, 3), 277 (M – 2, –  $\text{C}_3\text{H}_7$ , 7), 203 (M –  $\text{C}_9\text{H}_{11}$ , 1), 162 (16), 161 (M/2, 100), 160 (10).

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}$  (322.5) Ber. C 89.38 H 10.63

Gef. C 89.13 H 10.89 Mol.-Masse 318 (osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

*Thermolyse von 6d im Bombenrohr:* 181 mg (0.5 mmol) fein gepulvertes **6d** wurden in einer unter Argon ausgeheizten Ampulle auf  $10^{-5}$  Torr evakuiert. 10 ml Lösungsmittel über  $\text{LiAlH}_4$  wurden i. Hochvak. einkondensiert. Die bei  $10^{-5}$  Torr abgeschmolzene Ampulle wurde im Thermostaten 1 h auf  $169.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  erhitzt.

In analysenreinem Benzol wurden 160 mg (90%) hellbraunes Pulver vom Schmp. 170–190°C erhalten, dessen IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weitgehend mit denen des Sulfamids **5d** übereinstimmen. DC an Kieselgel mit Chloroform zeigte neben **5d** ( $R_F = 0.23$ ) und sehr wenig Diadamantylidiazene **7d** ( $R_F = 0.63$ ) noch eine dritte, unbekannte Verbindung ( $R_F = 0.31$ ) an.

In Hexafluorbenzol (Fa. Merck, zur Synthese) entstand ein braunes, honigartiges Produkt, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weitgehend dem der Ausgangsverbindung **6d** glich. Durch DC an Kieselgel mit Benzol konnte nur **6d**, nicht aber **5d** oder **7d** nachgewiesen werden.

[370/76]