

Thiaziridin-1,1-dioxide¹⁾

Helmut Quast* und Frieder Kees

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

Eingegangen am 2. Juni 1980

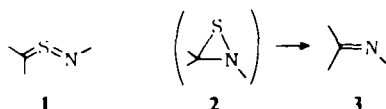
Da Versuche zur 1,3-Eliminierung von Halogenwasserstoff aus α -Chlorsulfonamiden, α -Bromsulfonamiden oder *N*-Chlorsulfonamiden nicht zu isolierbaren Thiaziridin-1,1-dioxiden **4** führten, wurden bei -78°C Diazoalkane **10** mit *N*-Sulfonylaminen **14** umgesetzt, die durch Chlorwasserstoff-Eliminierung mit Triethylamin aus Sulfamoylchloriden **13** *in situ* erzeugt wurden. Unterhalb von -30°C erhielt man aus *tert*-Alkyldiazomethanen und *tert*-Alkylsulfamoylchloriden die 2,3-Di-*tert*-alkylthiaziridin-1,1-dioxide **4f–i** in 32–47% Ausbeute als farblose, thermisch labile Kristalle. Ihre Konstitution wurde durch IR-, UV- und ¹H-NMR-Spektren sowie durch ihren quantitativen thermischen Zerfall in Schwefeldioxid und Aldimin **9** gesichert. Disubstituierte Diazomethane **23** gaben mit *tert*-Butylsulfonylamin neben *N-tert*-Butylketiminen, den Zerfallsprodukten intermediärer, trisubstituierter Thiaziridin-1,1-dioxide **21**, *tert*-Butylsulfinylamin **25** und Keton **26**, die vermutlich durch cheletropen Zerfall von Oxathiränen **24** entstanden.

Thiaziridine 1,1-Dioxides¹⁾

Experiments towards a 1,3-elimination of hydrogen halides from α -chlorosulfonamides, α -bromosulfonamides, and *N*-chlorosulfonamides did not yield isolable thiaziridine 1,1-dioxides **4**. Therefore, at -78°C , the diazoalkanes **10** were allowed to react with *N*-sulfonyl amines **14** generated *in situ* by hydrogen chloride elimination from sulfamoyl chlorides with triethylamine. If the work-up temperature was kept below -30°C , from *tert*-alkyldiazomethanes and *tert*-alkylsulfamoyl chlorides the 2,3-di-*tert*-alkylthiaziridine 1,1-dioxides **4f–i** were obtained in 32–47% yield. They form colorless, thermally labile crystals. Their structure was based on IR, UV and ¹H-NMR spectra as well as on the quantitative thermal decomposition into sulfur dioxide and aldimines. The disubstituted diazomethanes **23** reacted with *tert*-butylsulfonylamine affording, besides *N-tert*-butylketimines (the decomposition products of intermediate trisubstituted thiaziridine 1,1-dioxides **21**), *tert*-butylsulfinylamine **25** and ketones **26**. The latter products presumably resulted from the cheletropic decomposition of the oxathiranes **24**.

Dreigliedrige Ringe sollten sich isolieren lassen, wenn sowohl mögliche *intramolekulare* Strukturänderungen, wie die Ringöffnung zu acyclischen Isomeren²⁾, der cheletrope Zerfall³⁾ und Isomerisierungen unter Beteiligung von Substituenten, durch Aktivierungsbarrieren als auch *intermolekulare* Ringöffnungen mit anderen Partnern durch große Substituenten und schonende Bedingungen verhindert werden. Diese heuristischen Prinzipien ermöglichten im vergangenen Jahrzehnt die gezielte Darstellung einer beachtlichen Zahl neuer Dreiringe, insbesondere solcher mit Elementen höherer Perioden⁴⁾.

Aus der Gegenüberstellung von Schwefeldreiringen mit ihren acyclischen Isomeren⁵⁾ ging hervor, daß die trotz zahlreicher Isolierungsversuche⁶⁾ noch unbekanntenen Thiaziridine **2** (thermodynamisch?) weniger stabil sind als ihre acyclischen Isomeren, die Thion-S-imide **1**⁷⁾, und außerdem sehr leicht durch Verlust von Schwefel in die Imine **3** übergehen⁸⁾.

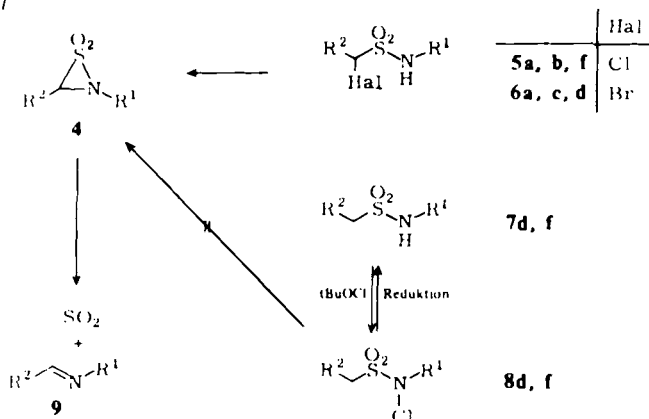


Da die Öffnung von Dreiringen mit SO_2 als Ringglied nicht zu stabileren acyclischen Isomeren führen kann⁵⁾, sollten Thiaziridin-1,1-dioxide **4** noch am ehesten zu fassen sein. Wir berichten hier über die Realisierung dieses Konzepts⁹⁾.

Thiaziridin-1,1-dioxide durch 1,3-Eliminierung

Beim Behandeln der α -Halogenalkansulfonsäureanilide **5a**, **5b**, **6a** mit verdünntem wäßrigem Alkali oder heißer Natriumcarbonat-Lösung entstanden Sulfit und die Iminе **9** bzw. deren Hydrolyseprodukte¹⁰⁻¹²⁾ (Schema 1).

Schema 1



	R ¹	R ²	Lit.
a	Aryl	H	10-12)
b	4-Cl-C ₆ H ₄	Me	12)
c	tBu	H	15)
d	tBu	Ph	15)

*)Ad = 1-Adamantyl

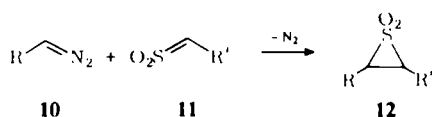
	R ¹	R ²
e	Me	tBu
f	tBu	tBu
g	tBu	Ad ^{*)}
h	Ad	tBu
i	Ad	Ad

*Bordwell*¹³⁾ erkannte die Analogie zur *Ramberg-Bäcklund-Reaktion*¹³⁾ und postulierte die Thiaziridin-1,1-dioxid-Zwischenstufen **4**. Solche wurden auch für die Schwefeldioxid-Abspaltung aus (*E*)-*N*-Styrylsulfonylamidinen¹⁴⁾ und aus Benzylbenzoldiazosulfon¹⁵⁾ diskutiert. *Sheehan* und Mitarbeiter versuchten vergeblich, isolierbare Thiaziridin-1,1-dioxide **4** aus den α -Bromsulfonsäureamidinen **6c** und **6d** zu gewinnen¹⁶⁾. **6c** reagierte jedoch in Gegenwart von Basen mit sich selbst unter intermolekularer nucleophiler Substitution, während **6d** mit Kalium-*tert*-butylat in Ether selbst bei -12°C das Imin **9d** (Ausb. 65%) ergab. Auch die alternative Chlorwasserstoff-Eliminierung aus dem *N*-Chlorsulfonamid **8d** mißlang, da mit allen Basen Reduktion von **8d** zum Sulfonamid **7d** eintrat¹⁶⁾. Die gleiche Erfahrung hatten wir in einem frühen Stadium der vorliegenden Arbeit mit dem noch stärker als **8d** sterisch gehinderten *N*-Chlorsulfonamid **8f** gemacht, das aus 2,2-Dimethylpropane-sulfonylchlorid¹⁷⁾ über das Sulfonamid **7f** leicht zugänglich ist: Mit

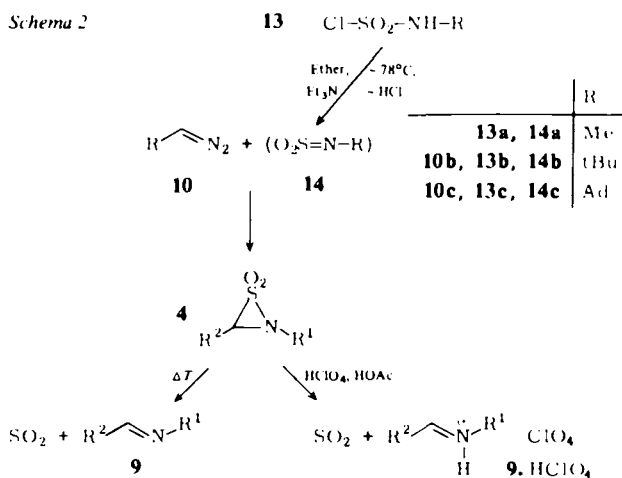
Kalium-*tert*-butylat oder Kaliumhydroxid in verschiedenen Lösungsmitteln beobachtete man entweder überhaupt keine Umsetzung oder Reduktion zum Sulfonamid **7f**. Versuche zur Synthese des als mögliche Vorstufe für **4f** attraktiveren α -Chlorsulfonamids **5f** waren schon auf der Stufe des 1-Chlor-2,2-dimethylpropan-sulfonylchlorids gescheitert. Dieses ließ sich nicht aus dem Natriumhydrogensulfid-Addukt des 2,2-Dimethylpropanals und Phosphorpentachlorid¹⁸⁾ gewinnen. Auch gelang es nicht, die α -Stellung des 2,2-Dimethylpropan-sulfonylchlorids zu chlorieren¹⁹⁾. Eine neue Route zu isolierbaren Thiaziridin-1,1-dioxiden **4** mußte somit gefunden werden.

Thiaziridin-1,1-dioxide aus Diazoalkanen und *N*-Sulfonylaminen

Bei der eleganten Thiiran-1,1-dioxid-Synthese von *Opitz* und *Fischer*²⁰⁾ werden Diazoalkane **10** bei tiefer Temperatur mit Sulfenen **11** umgesetzt, die durch Chlorwasserstoff-Eliminierung aus Sulfonylchloriden *in situ* erzeugt werden.



Aus Sulfamoylchloriden **13**, die man aus primären Ammoniumchloriden und Sulfurylchlorid^{21,22)}, durch Thermolyse von *N*-Chlorsulfonylurethanen²³⁾ oder aus Sulfamidsäuren und Phosphorpentachlorid²⁴⁾ gewinnt, eliminieren tertiäre Amine bereits bei tiefer Temperatur Chlorwasserstoff²²⁾. Die dabei entstehenden *N*-Sulfonylamine **14** sollten sich wie die Sulfe **11** mit Diazoalkanen **10** *in situ* abfangen lassen und dabei Thiaziridin-1,1-dioxide **4** liefern (Schema 2).



Substituentenschlüssel für **4** und **9** s. Schema 1

Die benötigten Diazoalkane **10**, **23a**, **23b** erhielten wir in ausgezeichneten Ausbeuten in reiner, lösungsmittelfreier Form nach *Shechter*^{25,26)} durch Vakuumpyrolyse der Lithiumsalze von Tosylhydrazonen. Die schwerflüchtigen Diazoverbindungen mußten

bei 10^{-4} bis 10^{-5} Torr in einer Sublimationsapparatur, deren Finger mit flüssigem Stickstoff gekühlt war, hergestellt werden. Noch besser eigneten sich die Natriumsalze²⁷⁾, die besonders bequem aus den Tosylhydrazonen und Natriumhydrid zu erhalten waren. Die Verwendung von *n*-Butyllithium zur Herstellung der Lithiumsalze von Tosylhydrazonen führte nämlich in einigen Fällen zu Nebenreaktionen^{25,28)} oder änderte den Reaktionsverlauf²⁹⁾.

Gab man zu 2,2-Dimethyldiazopropan (**10b**) und Triethylamin in Ether bei -78°C langsam Methylsulfamoylchlorid (**13a**) und arbeitete nach 2 h bei -78°C bei Temperaturen unter -30°C auf, so erhielt man als einziges identifizierbares Produkt das Imin **9e**, offenbar ein Folgeprodukt des primär gebildeten Thiaziridin-1,1-dioxids **4e**. Setzte man die *tert*-Alkyldiazomethane **10b**, **10c** auf die gleiche Weise mit den *N-tert*-Alkylsulfamoylchloriden **13b**, **13c** um, so konnten die gesuchten Thiaziridin-1,1-dioxide **4f**–**i** in Ausbeuten von 32–47% isoliert werden (Tab. 1). Es sind sehr empfindliche, farblose, kristalline Verbindungen, die (außer **4i**) bei tiefer Temperatur aus Pentan oder Pentan/Ether umkristallisiert werden können.

Tab. 1. Ausbeuten, Zersetzungspunkte, zur Umkristallisation verwendete Lösungsmittel und in Tetrachlormethan gemessene spektroskopische Daten der nach Schema 2 dargestellten Thiaziridin-1,1-dioxide **4f**–**i**

Verb.	Ausb. [%]	Zers.-P. [$^{\circ}\text{C}$]	SO_2 -Valenzschwingungen [cm^{-1}]	
			$\tilde{\nu}_s$	$\tilde{\nu}_{as}$
4f	41–47	40–43 (Pentan)	1172	1320
4g	35	48–51 (Pentan)	1173 ^{b)}	1322, 1312
4h	32	70–74 (Pentan/Ether)	1177	1322, 1316 (m), 1307 (m)
4i	45	^{c)}	1177	1323, 1313 (m), 1305 (m)

	¹ H-NMR-Spektrum [ppm] ^{a)}		
	3-H (s)	R ¹	R ²
4f	3.72	1.33 (tBu)	1.13 (tBu)
4g	3.50	1.31 (tBu)	1.73, 2.00 (Ad)
4h	3.82	1.68, 1.92, 2.13 (Ad)	1.10 (tBu)
4i	3.65	1.72, 1.92, 2.13 (Ad)	

^{a)} Die Absorptionen der 1-Adamantylreste sind breite Signale. – ^{b)} Abb. 1. – ^{c)} **4i** färbt sich ab 230°C leicht braun und schmilzt bei 280 – 290°C . Das Imin **9i** schmilzt bei 290 – 292°C ³⁰⁾.

Wegen der hohen Zersetzlichkeit wurden in keinem Fall befriedigende C,H,N-Analysenwerte erhalten. Die elementare Zusammensetzung von **4f** ergab sich aus der S-Analyse, der mit Perchlorsäure in Eisessig³¹⁾ ermittelten Basenäquivalentmasse und der quantitativen Bestimmung der gasförmigen Thermolyseprodukte (s. unten).

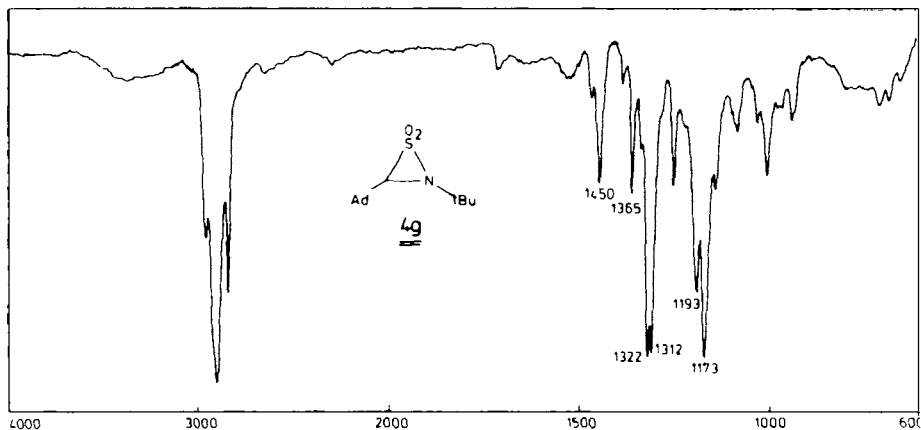
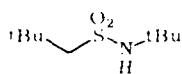


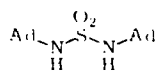
Abb. 1. IR-Spektrum des Thiaziridin-1,1-dioxids **4g** in Tetrachlormethan (Schichtdicke 0.1 mm)

**7f**

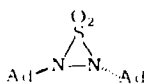
$\tilde{\nu}_s(\text{SO}_2)$ 1143
 $\tilde{\nu}_{as}(\text{SO}_2)$ 1310 (Nujol)

**15⁹⁾**

1162
 1315 (CCl₄)

**16⁵⁾**

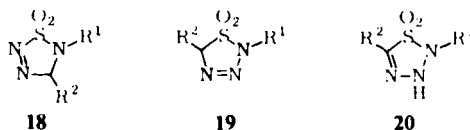
$\tilde{\nu}_s(\text{SO}_2)$ 1150
 $\tilde{\nu}_{as}(\text{SO}_2)$ 1307 (Nujol)

**17⁵⁾**

1202
 1335 (Nujol)

Im Massenspektrometer beobachtete man auch bei 16 eV keinen Molekülpeak, sondern stets als Peaks der höchsten Massenzahl Ionen der Zusammensetzung $M^+ - \text{SO}_2$, die ganz offensichtlich den Molekülionen der Imine **9f**–**i** entsprechen; denn das Massenspektrum von **4f** stimmte bis auf die Anwesenheit des Ions SO_2^+ überein mit dem des Imins **9f**³²⁾. Das Ion SO_2^+ bildete in den Massenspektren von **4g** und **i** den Basispeak. Die Thiaziridin-1,1-dioxide verhalten sich damit bei der durch Elektronenstoß induzierten Ionisation im Massenspektrometer wie andere Dreiringe^{30,32)}, insbesondere Schwefeldreiringe³³⁾, die ebenfalls keine oder nur verschwindend geringe Molekülpeaks zeigen. Hinweise auf eine andere Fragmentierung von **4**, etwa in *N*-Sulfonylamin oder – nach einer Valenzisomerisierung wie bei Aziridinonen^{30,32)} – in *N*-Sulfinylamin und Keton konnten im Massenspektrum nicht gefunden werden.

Das UV-Spektrum von **4f** in n-Hexan zeigte nur Endabsorption oberhalb von 200 nm. Dieser Befund schloß alle Strukturen mit Doppelbindungen, z. B. **18** und **19**, die denkbaren [3 + 2]Cycloaddukte der Diazoverbindungen **10** und der *N*-Sulfonylamine **14**, sowie **20**, ein mögliches Folgeprodukt von **19**, aus.



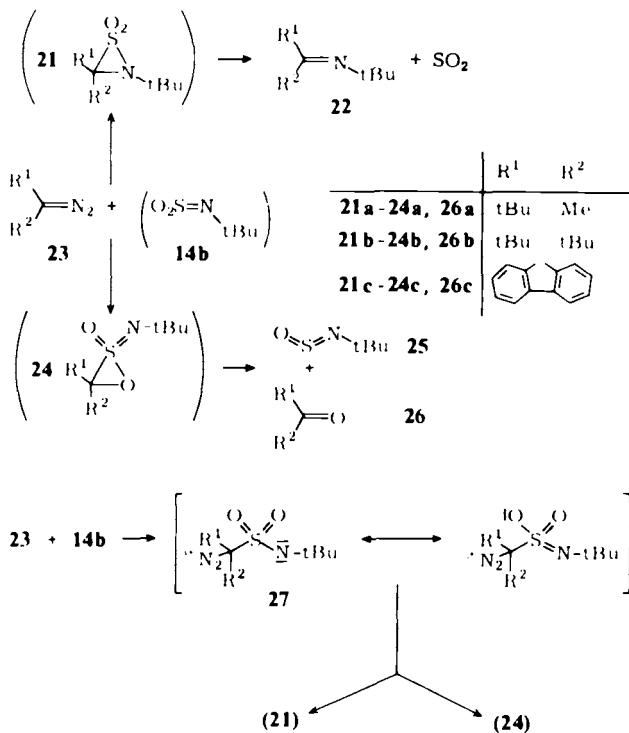
Die ¹H-NMR-Spektren von **4f** – **i** (Tab. 1) waren gut vereinbar mit der Thiaziridin-1,1-dioxid-Struktur. Erwartungsgemäß absorbierten die Ringprotonen bei wesentlich tieferem Feld als die des Thiiran-1,1-dioxids **15** (2.90 ppm in Tetrachlormethan)⁹⁾. Ein wichtiges Argument für die Dreiringstruktur ließ sich aus den SO₂-Valenzschwingungen in den IR-Spektren ableiten (Tab. 1). Bei allen Dreiringen mit einer exocyclischen Doppelbindung besteht infolge des großen Winkels zwischen Doppelbindung und Ring eine starke kinetische Kopplung, die gegenüber acyclischen Modellverbindungen eine sehr hohe Doppelbindungsfrequenz bewirkt³⁴⁾. Wie der Vergleich der symmetrischen und antisymmetrischen SO₂-Valenzschwingungen der Dreiringe mit SO₂ als Ringglied³⁵⁾ **4**, **15**, **17** mit den entsprechenden Werten acyclischer Modellverbindungen, **7f**, **16** und verzweigter aliphatischer Sulfone ($\bar{\nu}_s = 1136 - 1145 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{as} = 1307 - 1317 \text{ cm}^{-1}$ ³⁶⁾) lehrte, trat dieser Effekt in geringerem Maße auch bei den SO₂-Dreiringen auf. Erwartungsgemäß wurde dabei die symmetrische SO₂-Frequenz stärker erhöht als die bei **4** und **15** kaum beeinflusste antisymmetrische SO₂-Frequenz. Die Werte von **4**, **15** und **17** wichen daher signifikant von dem linearen Zusammenhang zwischen symmetrischer und antisymmetrischer SO₂-Frequenz³⁷⁾ ab.

Um die Grenzen der Thiaziridin-1,1-dioxid-Synthese abzustecken, setzten wir *tert*-Butylsulfamoylchlorid (**13b**) in Gegenwart von Triethylamin noch mit anderen Diazoverbindungen um. Diazomethan ergab nur braune Polymere. Mit 2-Diazo-3,3-dimethylbutan (**23a**) erhielten wir neben dem erwarteten Ketimin **22a** überraschenderweise das Keton **26a** und *tert*-Butylsulfinylamin (**25**) im Verhältnis 2:5:3 bis 3:4:3 (¹H-NMR-Spektrum). **26a** und **25** wurden durch Zugabe von authentischen Proben zum Gemisch, das Ketimin **22a** sowie das Keton **26a** durch ihre Doppelbindungsfrequenzen im IR-Spektrum³⁸⁾ charakterisiert. **22a** wurde als Perchlorat isoliert. Das sterisch stark gehinderte Diazoalkan **23b**²⁷⁾ und Diazofluoren (**23c**) reagierten erst in einigen Stunden bei 20 – 25 °C vollständig (IR-Spektren). Im Falle von **23b** war das Produktverhältnis Ketimin **22b**: Keton **26b**: *N*-Sulfinylamin **25** ca. 1:7:2. Als Produkt des Diazofluorens (**23c**) erhielt man neben wenig Fluorenon (**26c**) (IR-Spektrum) nur das Ketimin **22c**, das als Perchlorat isoliert wurde.

Keton **26** und *N*-Sulfinylamin **25** scheinen auf dem gleichen Wege entstanden zu sein. Daß weniger *N*-Sulfinylamin als Keton beobachtet wurde, liegt höchstwahrscheinlich an Aufarbeitungsverlusten infolge der hohen Flüchtigkeit von **25**. In der Reihe der Diazoalkane **23** nimmt das Verhältnis Keton **26**: Ketimin **22** mit der Größe der Substituenten des Diazomethans zu. Offenbar weicht die Reaktion dem sterisch ungünstiger werdenden Thiaziridin-1,1-dioxid **21** teilweise aus. Als plausible Alternative erscheint das

Oxathiiran **24**, durch dessen cheletropen Zerfall die Bildung der Produkte Keton **26** und *N*-Sulfinylamin **25** zwanglos zu erklären ist³⁹). Da die Reaktion wahrscheinlich zweistufig abläuft, könnte die Verzweigung auf der Stufe des Zwitterions **27** stattfinden.

Schema 3



Zerfall der Thiaziridin-1,1-dioxide

Aus dem Thiaziridin-1,1-dioxid **4f** entstand schon bei 20–25 °C in Tetrachlormethan quantitativ das Aldimin **9f**⁴⁰) (IR-, ¹H-NMR-Spektren). Beim Zerfall in *n*-Hexan erschien neben der Absorption von **9f** (λ_{max} 247 nm, $\epsilon = 81$) das charakteristische, strukturierte Spektrum des Schwefeldioxids (λ_{max} 288.5 nm). Um die gasförmigen Zerfallsprodukte zu bestimmen, wurde **4f** 10 min ohne Lösungsmittel auf 63–67 °C erhitzt. Man erhielt dabei volumetrisch 0.97 mol Gas, das praktisch vollständig von Natronasbest absorbiert wurde und danach eine Auswaage von 0.95 mol Schwefeldioxid lieferte. Das sicherte neben der Schwefelanalyse die elementare Zusammensetzung von **4f**. Bei der Ermittlung der Basenäquivalentmasse von **4f** durch Titration mit Perchlorsäure in Eisessig³¹) kristallisierten sofort 91% des Iminiumperchlorats **9f** · HClO₄ analysenrein aus. Diese durch Perchlorsäure in Eisessig bewirkte Umwandlung wurde auch zur Identifizierung der übrigen Thiaziridin-1,1-dioxide **4g**–**i** herangezogen.

Die große thermische Labilität der Thiaziridin-1,1-dioxide **4** macht die Chemie dieser Verbindungen sehr einseitig. Sie erklärt auch, weshalb frühere Syntheseveruche¹⁶⁾

gescheitert sind. Eine kinetische Untersuchung des cheletropen Zerfalls der Thiaziridin-1,1-dioxide **4** soll an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Wir danken Herrn Dr. N. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für großzügige finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen s. Lit.⁵⁾.

Basenäquivalentmassen wurden durch Titration mit 0.1 M HClO₄ in Eisessig bestimmt³¹⁾. *Redoxäquivalentmassen* wurden iodometrisch ermittelt⁵⁾. *Stickstoff* und *Schwefeldioxid* wurden über Diphosphorpentoxid getrocknet. *Ether* und *Tetrahydrofuran* wurden unter Stickstoff aus Umlaufapparaturen über Lithiumaluminiumhydrid in die Reaktionsgefäße destilliert. *Triethylamin* wurde über gepulvertem Kaliumhydroxid getrocknet und destilliert. *Sulfurylchlorid* wurde über Diphosphorpentoxid destilliert.

Vergleichsverbindungen

tert-Butylsulfanylamin (25): In Anlehnung an die Vorschrift für *n*-Butylsulfanylamin⁴¹⁾ wurde in 1 h bei -7°C unter Stickstoff zu 21.9 g (0.3 mol) *tert*-Butylamin in 100 ml Ether eine Lösung von 11.9 g (0.1 mol) gereinigtem⁴²⁾ Thionylchlorid in 75 ml Ether getropft. Man rührte ohne Kühlung noch 45 min und filtrierte das *tert*-Butylammoniumchlorid (19.8 g, 90%) ab. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wurde bei Normaldruck, der Rest vorsichtig bei 14 Torr abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 20–25°C Badtemp./10⁻² Torr rasch destilliert. Man erhielt 3.1 g (26%) **25** als farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft trübt. IR (ohne Lösungsmittel, cm⁻¹): 1370, 1260, 1105. ¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 1.51 (tBu) (Lit.⁴³⁾ 1.50).

N-(2,2-Dimethylpropyliden)-*tert*-butylammoniumperchlorat (**9f** · HClO₄): 140 mg (0.99 mmol) **9f**⁴⁰⁾ in 5 ml Ether wurden mit 10 ml einer 0.1 M Lösung von Perchlorsäure in Eisessig versetzt und 15 h auf +4°C gekühlt. Man erhielt 135 mg (56%) farblose Kristalle, die aus Methanol in glänzenden Blättchen mit Schmp. > 300°C kristallisierten. IR- und ¹H-NMR-Spektren stimmten überein mit denen des aus **4f** erhaltenen Produkts.

N-(2,2-Dimethylpropyliden)methylamin (**9e**): Bei -78°C wurden zu 4.10 g (0.13 mol) trockenem Methylamin 11.2 g (0.13 mol) 2,2-Dimethylpropanal gegeben. Die Mischung blieb 2 h bei -20°C und danach 0.5 h bei 20°C stehen. Man trennte das Wasser ab und trocknete bei 0°C 1 h über gepulvertem Kaliumhydroxid, das danach abfiltriert und mit Pentan gewaschen wurde. Destillation ergab 1.82 g mit Sdp. 68–79°C und 7.24 g mit Sdp. 79–80°C (70%) als farblose Flüssigkeit. Fraktionierung der zweiten Fraktion über eine 20-cm-Fischer-Spaltröhrenkolonne lieferte reines **9e** als farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit mit Sdp. 79.1–79.8°C/742 Torr. IR (ohne Lösungsmittel, cm⁻¹): 1673 (C=N). ¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 1.02 (tBu), 3.18 (d, *J* = 1.6 Hz, Me), 7.43 (q, *J* = 1.6 Hz, CH).

C₆H₁₃N (99.2) Ber. C 72.66 H 13.21 N 14.12 Äquiv.-Masse 99.2
Gef. C 72.60 H 12.84 N 14.58 Äquiv.-Masse 98.6, 97.9

Vorstufen und Reagenzien

N-*tert*-Butyl-2,2-dimethylpropansulfonsaureamid (**7f**): In Anlehnung an Lit.⁴⁴⁾ wurde in 30 min bei -7 bis -3°C zu 15.4 g (0.21 mol) *tert*-Butylamin in 30 ml Ether eine Lösung von 13.7 g (80 mmol) 2,2-Dimethylpropansulfonsäurechlorid¹⁷⁾ in 20 ml Ether getropft. Nach 15 min ohne Kühlung wurde die Mischung mit Eiswasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Lösungsmittel und Reaktionsprodukt destillierte man i. Vak. und erhielt 13.4 g (81%) farb-

lose Kristalle mit Schmp. 74 – 75°C, Sdp. 98 – 100°C/2 · 10⁻³ Torr. – IR (Nujol, cm⁻¹): 3285 (NH), 1310, 1143 (SO₂). – ¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 1.13 (tBu), 1.35 (tBu), 2.90 (CH₂).

C₉H₂₁NO₂S (207.3) Ber. N 6.76 S 15.47 Gef. N 6.70 S 15.44

N-tert-Butyl-N-chlor-2,2-dimethylpropansulfonsäureamid (8f): 1.05 g (5 mmol) **7f** und 600 mg (5.5 mmol) *tert*-Butylhypochlorit wurden in 7 ml Tetrachlormethan 24 h bei 20 – 25°C⁴⁵⁾ unter Lichtausschluß gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde das blaßgelbe Öl mit 2 ml Petrolether versetzt und auf – 78°C gekühlt. Man erhielt 1.06 g (87%) farblose Kristalle mit Schmp. 25 – 27°C, die sich bei 20°C langsam zersetzten, aber bei – 20°C im Dunkeln haltbar waren. Lösungen von **8f** in Dichlormethan oder Petrolether waren stabil; in Ether oder Tetrahydrofuran trat auch im Dunkeln langsame Reduktion zu **7f** ein. – IR (ohne Lösungsmittel, cm⁻¹): 1330, 1145 (SO₂). – ¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 1.17 (tBu), 1.50 (tBu), 3.15 (CH₂).

C₉H₂₀ClNO₂S (241.8) Ber. Cl 14.66 N 5.79 S 13.26 Gef. Cl 14.82 N 5.87 S 13.23

Redoxäquivalentmasse: Ber. 120.9 Gef. 119.8, 121.1

Sulfamoylchloride 13 wurden nach modifizierten Literaturangaben²¹⁾ dargestellt.

Methylsulfamoylchlorid (13a) wurde aus 13.5 g (0.2 mol) Methylammoniumchlorid in 150 ml Acetonitril, 26.7 g (0.2 mol) Sulfurylchlorid und 0.1 ml Antimonpentachlorid als Katalysator erhalten^{21b)}. Ausb. 17.2 g (66%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 65°C/10⁻² Torr (Lit.^{21b)} Sdp. 70°C/4 · 10⁻² Torr). – IR (ohne Lösungsmittel, cm⁻¹): 3310 (NH), 1360, 1185 (SO₂). – ¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 2.99 (d, *J* = 5 Hz, Me), 5.93 (breit, NH).

tert-Butylsulfamoylchlorid (13b): a) **13b** wurde aus 11.06 g (0.15 mol) *tert*-Butylamin in 150 ml Acetonitril, gasförmigem Chlorwasserstoff (bis zur sauren Reaktion der Mischung), 40.8 g (0.3 mol) Sulfurylchlorid und 3.0 g Antimonpentachlorid als Katalysator erhalten. Ausb. 9.68 g (38%, 67% bezogen auf umgesetztes *tert*-Butylammoniumchlorid) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 67°C/10⁻² Torr (Lit.^{21c)} Sdp. 55 – 57°C/0.03 – 0.05 Torr). Ging man von *tert*-Butylammoniumchlorid aus, betrug die Ausbeute nur 22%, 50% bez. auf Umsatz. – IR (ohne Lösungsmittel, cm⁻¹): 3280 (NH), 1365, 1165 (SO₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1.48 (tBu), 6.03 (breit, NH).

b) In Anlehnung an Lit.²¹⁾ erhielt man aus 7.08 g (50 mmol) Chlorsulfonylisocyanat in 20 ml Hexan und 3.70 g (50 mmol) *tert*-Butylalkohol in 30 ml Hexan 5.52 g (64%) **13b** mit den gleichen physikalischen und spektroskopischen Daten.

1-Adamantylsulfamoylchlorid (13c) wurde aus 18.8 g (0.1 mol) 1-Adamantylammoniumchlorid in 60 ml Acetonitril und insgesamt 88.5 g (0.65 mol) Sulfurylchlorid erhalten^{21c)}. Ausb. 7% (26% bez. auf Umsatz, 13.5 g (71%) 1-Adamantylammoniumchlorid wurden zurückgewonnen) farblose Kristalle (aus *n*-Hexan) mit Schmp. 106 – 107°C (Lit.^{21c)} Schmp. 104 – 106°C). – IR (Nujol, cm⁻¹): 3280 (NH), 1375, 1180 cm⁻¹ (SO₂). – ¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 1.72 (verbr., 12H), 2.08 (breit, 3H), 5.85 (breit, NH).

Tosylhydrazon des 2,2-Dimethylpropanals: Unter Stickstoff wurden bei – 50 bis – 60°C zu 100 ml (ca. 1.5 mol) Orthoameisensäure-trimethylester 330 ml einer 1.5 M Lösung von *tert*-Butylmagnesiumchlorid (0.495 mol) in Tetrahydrofuran getropft. Man rührte noch 0.5 h und tropfte bei – 25 bis 0°C 50 ml Wasser, danach ca. 45 ml konz. Salzsäure bis zur sauren Reaktion zu. Man extrahierte die wäßrige Phase mit Ether und trocknete die vereinigten organischen Phasen über Kaliumcarbonat. Nach Zugabe von 75.0 g (0.4 mol) Tosylhydrazin wurde die Mischung 15 h gerührt. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand aus 450 ml Ethanol/Wasser (3:1) umkristallisiert. Man erhielt 81.0 g farblose Kristalle mit Schmp. 112 – 113°C (Lit.²⁵⁾ Schmp. 112°C) und nach Einengen der Mutterlauge weitere 5.5 g vom gleichen Schmp.: Ausb. 69%. – IR (Nujol, cm⁻¹): 3200 (NH), 1598 (aromat. C = C), 1328, 1165 (SO₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1.00 (tBu), 2.42 (Me), 7.06 (CH), 7.15 – 7.93 (4 Ar – H).

Die *Diazoalkane* **10b**, **10c**, **23a** und **23b** wurden aus dem Lithiumsalz (bei **10b**) bzw. aus den Natriumsalzen (bei **10b** – **23b**) der entsprechenden Tosylhydrazone durch trockene Pyrolyse in 2 h bei 90 – 120°C/10⁻² – 10⁻³ Torr (bei **10b**) bzw. 10⁻⁴ – 10⁻⁵ Torr (bei **10c** – **23b**) in Ausbeuten von 92 – 100% erhalten. Die mit Butyllithium in Ether bzw. mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran²⁷⁾ hergestellten Salze der Tosylhydrazone wurden bei 40 – 65°C/10⁻³ Torr 0,5 h getrocknet. Die Vorlage (bei **10b**) bzw. der Finger der Sublimationsapparatur (bei **10c** – **23b**) wurden mit flüssigem Stickstoff gekühlt. ¹H-NMR (CCl₄): **10b**, δ (ppm) = 1.10 (tBu), 3.30 (CH); **23a**, δ (ppm) = 1.09 (tBu), 1.75 (Me); **23b**, δ (ppm) = 1.20 (tBu) (Lit.²⁷⁾ 1.25).

Thiaziridin-1,1-dioxide **4f** – **i**

Allgemeine Vorschrift: Unter Stickstoff wurden bei – 78°C in 0,5 h zu einer Lösung von 10 mmol Diazoverbindung **10b** bzw. **10c** und 1,11 g (11 mmol) Triethylamin in 30 ml Ether eine Lösung von 10 mmol Sulfamoylchlorid **13b** bzw. **13c** in 20 ml Ether getropft. Wegen der geringen Löslichkeit von **4i** in Ether wurde anstelle von Ether Tetrahydrofuran verwendet. Man rührte noch 2 h bei – 78°C und filtrierte die Lösung vom ausgeschiedenen Triethylammoniumchlorid durch eine auf – 30°C gekühlte Fritte unter Stickstoff in einen – 78°C kalten Kolben. Danach wurde das Lösungsmittel bei – 50 bis – 30°C/10⁻² – 10⁻³ Torr abdestilliert.

2,3-Di-tert-butylthiaziridin-1,1-dioxid (4f): Das nach der allgemeinen Vorschrift erhaltene Rohprodukt wurde in 50 ml Pentan aufgenommen. Bei – 20°C wurde die Lösung filtriert. Bei – 78°C kristallisierten farblose Nadeln. Das Rohprodukt konnte auch durch Sublimation bei 0°C/10⁻⁵ Torr an einen auf – 60°C gekühlten Finger gereinigt werden. Zur Analyse wurden frisch umkristallisierte und bei 0°C/10⁻³ Torr kurz getrocknete Proben verwendet.

C₉H₁₉NO₂S (205.3) Ber. S 15.62 Äquiv.-Masse 205.3
Gef. S 15.72, 15.65 Äquiv.-Masse 201.8, 208.1, 207.9

Bei der Titration der Basenäquivalentmasse mit 0,1 M Perchlorsäure in Eisessig kristallisierten 91% **9f**·HClO₄ als farblose, glänzende Blättchen mit Schmp. > 300°C, übereinstimmend mit einer authentischen Probe (IR-, ¹H-NMR-Spektrum). – IR (Nujol, cm⁻¹): 3210 (NH), 1690 (C = NH –). – ¹H-NMR (CF₃CO₂H): δ (ppm) = 1.40 (tBu), 1.62 (tBu), 8.37 (d, J = 18 Hz, CH).

C₉H₂₀ClNO₄ (241.7) Ber. Cl 14.67 N 5.80 Gef. Cl 14.70 N 5.80

3-(1-Adamantyl)-2-tert-butylthiaziridin-1,1-dioxid (4g): Kristallisation des nach der allgemeinen Vorschrift erhaltenen Rohprodukts aus 70 ml Pentan bei – 70°C ergab farblose, feine Kristalle: C₁₅H₂₅NO₂S (283.4).

Zur Identifizierung wurde **4g** mit 0,1 M Perchlorsäure in Eisessig in **9g**·HClO₄ übergeführt, das in farblosen, glänzenden Blättchen mit Schmp. > 280°C kristallisierte. – IR (Nujol, cm⁻¹): 3210 (NH), 1690 (C = NH –). – ¹H-NMR (CF₃CO₂H): δ (ppm) = 1.60 (tBu), 1.93, 1.97, 2.30 (verbr., Ad), 8.12 (d, J = 18 Hz, CH).

C₁₅H₂₆ClNO₄ (319.8) Ber. Cl 11.09 N 4.38 Gef. Cl 11.05 N 4.40

2-(1-Adamantyl)-3-tert-butylthiaziridin-1,1-dioxid (4h): Nach Einengen der nach der allgemeinen Vorschrift erhaltenen, filtrierten Reaktionslösung auf 20 ml wurden 20 ml Pentan zugegeben. Man filtrierte die Lösung bei – 20°C. Bei – 78°C kristallisierten feine, farblose Kristalle: C₁₅H₂₅NO₂S (283.4).

Zur Identifizierung wurde **4h** mit 0,1 M Perchlorsäure in Eisessig in **9h**·HClO₄ übergeführt, das in farblosen, glänzenden Blättchen mit Schmp. > 280°C kristallisierte. – IR (Nujol, cm⁻¹): 3210 (NH), 1685 (C = NH –). – ¹H-NMR (CF₃CO₂H): δ (ppm) = 1.40 (tBu), 1.85, 2.10, 2.33 (verbr., Ad), 8.27 (d, J = 18 Hz, CH).

C₁₅H₂₆ClNO₄ (319.8) Ber. Cl 11.09 N 4.38 Gef. Cl 11.42 N 4.45

2,3-Di(1-adamantyl)thiaziridin-1,1-dioxid (4i): Da Versuche, das nach der allgemeinen Vorschrift erhaltene Rohprodukt aus Pentan, Ether oder Tetrahydrofuran umzukristallisieren, fehlgeschlugen, wurde es bei 0°C in Tetrachlormethan gelöst. Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels bei 0°C/10⁻²–10⁻³ Torr ergaben farblose, feine Kristalle: C₂₁H₃₁NO₂S (361.5).

Zur Identifizierung wurde **4i** mit 0.1 M Perchlorsäure in Eisessig in **9i** · HClO₄ übergeführt, das in farblosen, glänzenden Blättchen mit Schmp. >280°C kristallisierte. – IR (Nujol, cm⁻¹): 3200 (NH), 1685 (C = NH-). – ¹H-NMR (CF₃CO₂H): δ (ppm) = 1.93, 2.12, 2.25 (verbr. Ad), 8.02 (d, J = 18 Hz, CH).

C₂₁H₃₂ClNO₄ (397.8) Ber. Cl 8.91 N 3.52 Gef. Cl 9.14 N 3.47

Umsetzung von 2-Diazo-3,3-dimethylbutan (23a) mit tert-Butylsulfamoylchlorid (13b): Die Komponenten wurden nach der allgemeinen Vorschrift für Thiaziridin-1,1-dioxide umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde bei 0°C/14 Torr abdestilliert. Man erhielt 1.50 g farbloses Öl, laut ¹H-NMR-Spektrum neben wenig Ether ein Gemisch von **22a**, **26a** und **25** im Verhältnis 3:4:3. Ein ähnlicher Ansatz ergab das Verhältnis 2:5:3. **22a**, IR (cm⁻¹): 1662 (C = N). – ¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 1.02 (tBu), 1.20 (tBu), 1.82 (Me). Das Imin **22a** wurde mit 0.1 M Perchlorsäure in Eisessig in **22a** · HClO₄ übergeführt, das als farblose Kristalle mit Zers.-P. 261°C anfiel.

C₁₀H₂₂ClNO₄ (255.7) Ber. Cl 13.86 N 5.48 Gef. Cl 13.80 N 5.56

Umsetzung von 3-Diazo-2,2,4,4-tetramethylpentan (23b) mit tert-Butylsulfamoylchlorid (13b): Zu einer Lösung von 460 mg (3 mmol) **23b** und 310 mg (3.07 mmol) Triethylamin in 15 ml Ether wurde unter Stickstoff bei –7°C in 10 min eine Lösung von 515 mg (3 mmol) **13b** in 5 ml Ether getropft. Man rührte noch 45 min ohne Kühlung und verfolgte dabei IR-spektroskopisch das Verschwinden der Diazo-Bande bei 2040 cm⁻¹. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile bei 20–25°C/2·10⁻² Torr in eine auf –195°C gekühlte Vorlage destilliert. Die Hauptmenge Ether wurde bei Normaldruck abdestilliert. Man erhielt 660 mg farbloses Öl, das aus Ether sowie aus **26b** und **25** im Verhältnis 2:1 bestand. Das Produkt eines ähnlichen Ansatzes zeigte neben **26b** und **25** im ¹H-NMR-Spektrum zwei Singulets (0.88 und 1.14 ppm) gleicher Intensität und eine IR-Absorption bei 1645 cm⁻¹, was für die Anwesenheit von **22b** sprach. Das Verhältnis **22b**:**26b**:**25** betrug ca. 1:7:2.

Umsetzung von 9-Diazo-fluoren (23c) mit tert-Butylsulfamoylchlorid (13b): Zu einer Lösung von 575 mg (3 mmol) **23c** und 610 mg (6 mmol) Triethylamin in 30 ml Tetrahydrofuran wurde bei –60°C in 0.5 h eine Lösung von 515 mg (3 mmol) **13b** in 10 ml Tetrahydrofuran getropft. Man rührte ohne Kühlung, bis die Diazo-Bande im IR-Spektrum bei 2050 cm⁻¹ verschwunden war (15 h). Man filtrierte die rotbraune Lösung, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt 780 mg gelbbraunes Öl, laut IR- und ¹H-NMR-Spektrum **22c** mit wenig **26c**. **22c**: IR (ohne Lösungsmittel, cm⁻¹): 1635 (C = N). ¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 1.60 (tBu), 7.1–8.0 (Ar–H). **22c** wurde mit 0.1 M Perchlorsäure in Eisessig in das Perchlorat **22c** · HClO₄ übergeführt. Man erhielt 470 mg (47%) blaßrote Blättchen mit Schmp. >270°C. – IR (Nujol, cm⁻¹): 3340 (NH), 1642 (C = NH-), 1595 (aromat. C = C). – ¹H-NMR (CF₃CO₂H): δ (ppm) = 1.92 (tBu), 7.1–8.2 (Ar–H).

C₁₇H₁₈ClNO₄ (335.8) Ber. Cl 10.56 N 4.17 Gef. Cl 10.55 N 4.24

Thermolyse von 4f: Die beiden äußeren U-Rohre der Apparatur⁴⁶⁾ waren mit Diphosphor-pentoxid, das mittlere mit Natronasbest gefüllt; man thermostatisierte Reaktionsgefäß und Gasburette auf +19°C, den Kühler auf –5°C und spülte 0.5 h mit Stickstoff. 126 mg (0.61 mmol) frisch umkristallisiertes **4f** wurden eingewogen, in 5 min auf 65°C erhitzt und weitere 10 min bei 63–67°C belassen. Man erhielt 14.1 ml Gas bei 19°C/734 Torr (97%), die nach Absorption an Natronasbest 37.1 mg wogen, entsprechend einer Ausbeute von 95% Schwefeldioxid.

- ¹⁾ Dreigliedrige Heterocyclen, 8. Mitteil. Die Ergebnisse sind der Dissertation von *F. Kees*, Univ. Würzburg 1976, entnommen. 6. und 7. Mitteil.: *H. Quast* und *M. Heuschmann*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 390, und Lit.^{4b)}
- ²⁾ ^{2a)} Zusammenfassungen experimenteller Untersuchungen: *R. Huisgen*, XXIIIrd Int. Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston, USA 1971, Bd. 1, S. 175, Butterworths, London 1971; *F. D. Greene*, *R. L. Camp*, *L. Kim*, *J. F. Pazos*, *D. B. Sclove* und *C. J. Wilkerson*, ebenda Bd. 2, S. 235; *R. Huisgen*, Angew. Chem. **89**, 589 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 572 (1977); *R. M. Kellogg*, Tetrahedron **32**, 2165 (1976). – ^{2b)} Theoretische Studien zur Öffnung gesättigter Dreiringe: *W. A. Lathan*, *L. Radom*, *P. C. Hariharan*, *W. J. Hehre* und *J. A. Pople*, Top. Curr. Chem. **40**, 1 (1973); *R. Hoffmann*, XXIIIrd Int. Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston, USA 1971, Bd. 2, S. 233, Butterworths, London 1971; *E. F. Hayes* und *A. K. Q. Siu*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2090 (1971); *J. P. Snyder*, ebenda **96**, 5005 (1974); *B. Schilling* und *J. P. Snyder*, **97**, 4422 (1975); *B. Biqot*, *D. Roux*, *A. Serin* und *A. Devaquet*, ebenda **101**, 2560 (1979); *R. G. Weiss*, Tetrahedron **27**, 271 (1971); *J. Sauer*, ebenda **35**, 2109 (1979).
- ³⁾ *W. L. Mock* in *A. P. Marchand* und *R. E. Lehr*, Pericyclic Reactions, 1. Aufl., Bd. 2, S. 141, Academic Press, New York 1977.
- ⁴⁾ ^{4a)} *D. Seyferth*, J. Organomet. Chem. **100**, 237 (1975); *M. V. George* und *R. Balasubramanian*, J. Organomet. Chem. Library **2**, 103 (1976); *M. Baudler*, Pure Appl. Chem. **52**, 755 (1980). – ^{4b)} *H. Quast*, Nachr. Chem. Tech. Lab. **27**, 120 (1979). – ^{4c)} *H. Quast*, Heterocycles **14**, 1677 (1980).
- ⁵⁾ *H. Quast* und *F. Kees*, Chem. Ber. **110**, 1780 (1977).
- ⁶⁾ *D. St. C. Black* und *K. G. Watson*, Angew. Chem. **83**, 355 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 327 (1971); Angew. Chem. **84**, 34 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 47 (1972); Aust. J. Chem. **26**, 2159, 2177, 2491 (1973); *R. Neidlein* und *J. Tauber*, Arch. Pharm. (Weinheim) **304**, 687 (1971); *R. Neidlein* und *K. Salzmann*, Synthesis **1975**, 52; *G. L'abbé*, *G. Verhelst*, *S. Toppet*, *G. S. D. King* und *J. Briers*, J. Org. Chem. **41**, 3403 (1976), und dort zitierte frühere Arbeiten; *K. Oka* und *S. Hara*, Tetrahedron Lett. **1977**, 2939.
- ⁷⁾ *A. Tangermann* und *B. Zwanenburg*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **98**, 127 (1979), und dort zitierte Literatur; *Z. Saito* und *S. Motoko*, J. Org. Chem. **44**, 2493 (1979), und dort zitierte Literatur.
- ⁸⁾ Kürzlich wurde eine aus verschiedenen Vorstufen in PVC-Matrizen bei 10–15 K photochemisch erzeugte, durch die Bildung von Benzonnitrilsulfid bei höherer Temperatur indirekt nachgewiesene Spezies als Phenylthiazirin angesprochen: *A. Holm*, *N. Harrit* und *I. Trabjerg*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1978**, 746. Eine Verbindung C₇F₁₅NS wurde ohne Strukturbeweise als 1-Fluor-1,3-bis(heptafluor-2-methylethyl)thiazirin formuliert: *J. S. Johar* und *R. D. Dresdner*, Inorg. Chem. **7**, 683 (1968).
- ⁹⁾ ^{9a)} Vorläufige Mitteilung: *H. Quast* und *F. Kees*, Angew. Chem. **86**, 816 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 742 (1974). ^{9b)} *H. Quast* und *F. Kees*, Chem. Ber. **114**, 787 (1981), nachstehend.
- ¹⁰⁾ *T. B. Johnson* und *I. B. Douglass*, J. Am. Chem. Soc. **63**, 1571 (1941).
- ¹¹⁾ *F. G. Bordwell* und *G. D. Cooper*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5187 (1951).
- ¹²⁾ *W. V. Farrar*, J. Chem. Soc. **1960**, 3058.
- ¹³⁾ Zusammenfassungen: *L. A. Paquette*, Acc. Chem. Res. **1**, 209 (1968); Int. J. Sulfur Chem. (C) **7**, 73 (1972); Org. React. **25**, 1 (1977); *F. G. Bordwell*, Acc. Chem. Res. **3**, 281 (1970); *S. W. Schneller*, Int. J. Sulf. Chem. **8**, 579 (1976); *P. D. Magnus*, Tetrahedron **33**, 2019 (1977).
- ¹⁴⁾ *W. L. Matier* und *W. T. Comer*, J. Org. Chem. **39**, 3080 (1974).
- ¹⁵⁾ *J. L. Kice* und *R. S. Gabrielsen*, J. Org. Chem. **35**, 1010 (1970).
- ¹⁶⁾ *J. C. Sheehan*, *U. Zoller* und *D. Ben-Ishai*, J. Org. Chem. **39**, 1817 (1974).
- ¹⁷⁾ *H. Quast* und *F. Kees*, Synthesis **1974**, 489.
- ¹⁸⁾ *V. S. Abramov* und *M. G. Gubaidullin*, U. S. S. R. 186455 (3. Okt. 1966) [Chem. Abstr. **66**, 75675 v (1967)].
- ¹⁹⁾ *G. A. Sokol'skii*, *L. I. Raqulin*, *G. P. Ovsyannikov* und *Yu. M. Shalaginov*, U. S. S. R. 238 540 (10. März 1969) [Chem. Abstr. **71**, 49272 v (1969)].
- ²⁰⁾ Zusammenfassungen: ^{20a)} *G. Opitz*, Angew. Chem. **79**, 161 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 107 (1967); *N. H. Fischer*, Synthesis **1970**, 393; *T. Nagai* und *N. Tokura*, Int. J. Sulfur Chem. (B) **7**, 207 (1972); *D. S. Wulfinan*, *G. Linstrumelle* und *C. F. Cooper* in *S. Patai*, The Chemistry of the Diazonium and Diazo Groups, 1. Aufl., Teil 2, S. 821, Wiley, New York 1978. – ^{20b)} *J. F. King*, Acc. Chem. Res. **8**, 10 (1975).
- ²¹⁾ ^{21a)} *N. C. Hansen*, Acta Chem. Scand. **17**, 2141 (1963). – ^{21b)} *G. Schulze* und *G. Weiß*, Liebigs Ann. Chem. **729**, 40 (1969). – ^{21c)} *W. L. Matier*, *W. T. Comer* und *D. Deitchman*, J. Med. Chem. **15**, 538 (1972).

- 22) E. M. Burgess und W. M. Williams, *J. Org. Chem.* **38**, 1249 (1973), und dort zitierte frühere Arbeiten. Zur Reaktionsweise und Reaktivität von *N*-Sulfonylaminen siehe K. N. Houk, R. W. Strozier und J. A. Hall, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 897.
- 23) J. B. Hendrickson und I. Joffee, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4083 (1973).
- 24) J. A. Kloek und K. L. Leschinsky, *J. Org. Chem.* **41**, 4028 (1976).
- 25) G. M. Kaufman, J. A. Smith, G. G. Vander Stouw und H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 935 (1965); G. Kaufman, F. Cook, H. Shechter, J. Bayless und L. Friedman, ebenda **89**, 5736 (1967).
- 26) T. Sasaki, S. Eguchi, I. H. Ryu und Y. Hirako, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2011.
- 27) D. H. R. Barton, F. S. Guziec jr. und I. Shahak, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1794.
- 28) M. Fărcașiu, D. Fărcașiu, R. T. Conlin, M. Jones jr. und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8207 (1973).
- 29) R. H. Shapiro, M. F. Lipton, K. J. Kolonko, R. L. Buswell und L. A. Capuano, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1811.
- 30) E. R. Talaty, A. E. Dupuy jr. und T. H. Golson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 49.
- 31) W. Huber, *Titrationen in Nonaqueous Solvents*, Academic Press, New York 1967.
- 32) I. Lenjyel, D. B. Uliss, M. M. Nafissi-V. und J. C. Sheehan, *Org. Mass Spectrom.* **2**, 1239 (1969).
- 33) P. Vouros und L. A. Carpino, *J. Org. Chem.* **39**, 3777 (1974); P. Vouros, *J. Heterocycl. Chem.* **12**, 21 (1975).
- 34) H. Quast, P. Schafer, K. Peters und H.-G. von Schnering, *Chem. Ber.* **113**, 1921 (1980).
- 35) SO₂-Valenzschwingungen von Thiiran-1,1-dioxygen: 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. Naqai und S. Matsumura, *J. Org. Chem.* **31**, 349 (1966).
- 36) L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, 1. Aufl., Methuen, Bungay (Suffolk) 1969; L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 3. Aufl., Chapman und Hall, London 1975.
- 37) L. J. Bellamy und R. L. Williams, *J. Chem. Soc.* **1957**, 863; R. J. Gillespie und E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* **41**, 2074 (1963); H. Diefenbach, H. Ringsdorf und R. E. Wilhelms, *Chem. Ber.* **103**, 183 (1970).
- 38) K. J. Morqan und N. Unwin, *J. Chem. Soc. B* **1967**, 1336.
- 39) Das wiederholt als Zwischenstufe postulierte Oxathiiran-1-oxid zerfällt meist in Formaldehyd und Schwefelmonoxid^{20b)}; s. jedoch H. Hiraoka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 1014. Oxathiirane zerfallen thermisch in Carbonylverbindungen und Schwefel: L. Carlsen, H. Eysgaard und E. Schaumann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1980**, 1260, und dort zitierte Literatur.
- 40) R. Bonnett, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2313; J. C. Sheehan und J. H. Beeson, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 362 (1967).
- 41) D. Klamann, C. Sass und M. Zelenka, *Chem. Ber.* **92**, 1910 (1959).
- 42) L. Friedman und W. P. Wetter, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 36.
- 43) J. R. Grunwell und A. Kochan, *J. Org. Chem.* **38**, 1610 (1973).
- 44) R. S. Neale und N. L. Marcus, *J. Org. Chem.* **34**, 1808 (1969).
- 45) *N*-Chlorierung mit 1 mol *tert*-Butylhypochlorit in siedendem Tetrachlormethan⁴⁴⁾ blieb unvollständig, mit überschüssigem *tert*-Butylhypochlorit erhielt man Produkte, deren Chloranalyse um ca. 5% zu hohe Werte ergab.
- 46) H. Quast und E. Schmitt, *Liebigs Ann. Chem.* **732**, 43 (1970).

[178/80]