

2,3-BIS[1-ADAMANTYL]-THIADIAZIRIDIN-1,1-DIOXID

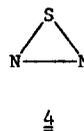
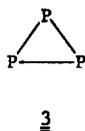
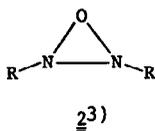
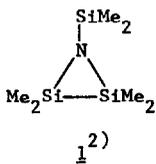
Helmut Quast und Frieder Kees

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

D-87 Würzburg, Landwehr

(Received in Germany 15 March 1973; received in UK for publication 30 March 1973)

"Examples of inorganic three-membered rings are extremely rare and this (1) is the first one whose structure has been established on the basis of analysis, molecular weight, i.r. spectrum and chemical reactions (bromination, hydrolysis)"¹⁾. Inzwischen sind Derivate des Oxadiaziridins und des Cyclotriphosphans 3⁴⁾ hinzugekommen.



Dagegen wurde für mehrere Verbindungen mit der NSN-Gruppierung die diskutierte Thiadiaziridin-Struktur 4 experimentell ausgeschlossen⁵⁾. Thiadiaziridine sind jedoch offensichtlich Zwischenstufen bei der alkalischen Zersetzung des N-Chlorsulfamids^{6,7a)}, der eleganten Synthese von Azoverbindungen aus N,N'-disubstituierten Sulfamiden 5⁷⁾ sowie der thermischen und photochemischen Reaktion von Arylaziden mit N-Sulfinylanilinen⁸⁾.

Kürzlich wurden nun erstmals Thiadiaziridin-1,1-dioxide (6a und 6b) isoliert und charakterisiert⁹⁾. Wir teilen hier einige Ergebnisse unserer Versuche mit, die wir mit ähnlicher Zielsetzung vor einiger Zeit begonnen hatten¹⁰⁾.

Durch Umsetzung des aus 1-Aminoadamantan und Sulfurylchlorid leicht zugänglichen Sulfamids 2c (Ausb. 71%, Fp. 247-249°) mit 2 mol Kalium-tert.-butylalkoholat und 2 mol tert.-Butylhypochlorit in tert.-Butylalkohol/Tetrachlorkohlenstoff (1:1) bei 0° erhielten wir glatt

das Thiadiaziridin-1,1-dioxid 6c (Ausb. 95%, Zers.-P. 171-172^o, aus Petroläther). Die Struktur 6c gründet sich auf Elementaranalyse, (ber. für C₂₀H₃₀N₂O₂S: C 66.26; H 8.34; N 7.73; S 8.84; gef.: C 66.51; H 8.31; N 7.80; S 8.88), Redoxäquivalentgewicht, IR-Spektrum, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, das Massenspektrum und chemische Reaktionen.

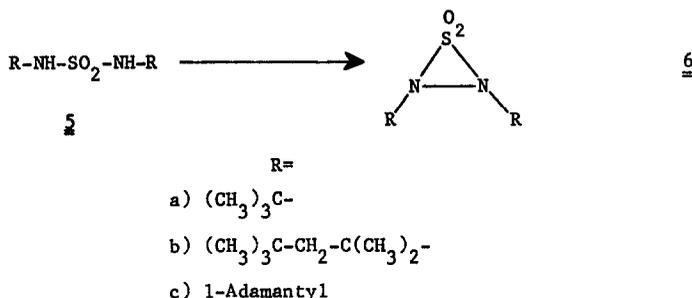
IR (Nujol): 1335, 1202 cm⁻¹ (SO₂), keine NH-Absorption.

¹H-NMR (CDCl₃): 1.67; 1.93; 2.15 ppm (verbreitert), (Benzol): 1.43; 1.90 ppm (verbreitert).

¹³C-NMR (CDCl₃): 29.77 (γ-C); 36.13 (δ-C); 40.62 (β-C); 61.02 ppm (bez. auf internes TMS)

(α-C). Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale ist durch das Off Resonanz entkoppelte Spektrum und den Vergleich mit ¹³C-NMR-Spektren anderer Adamantanderivate¹¹⁾ gesichert. Das Auftreten von nur 4 Signalen im ¹³C-NMR-Spektrum beweist die magnetische Äquivalenz der beiden Adamantanreste in 6c.

Massenspektrum (70 e V): m/e 362 (M⁺).



Wie Diaziridine¹²⁾ oxidiert 6c Jodid in Eisessig quantitativ zu Jod und geht dabei in das Sulfamid 5c über, das in über 70% Ausbeute isoliert werden kann. Diese Reaktion erlaubt eine einfache Titration des Redoxäquivalentgewichts, ber. für C₂₀H₃₀N₂O₂S 181.3, gef. 181.8.

Alkalische Hypochlorit-Lösung überführt 6c erwartungsgemäß⁷⁾ in das sehr stabile 1,1'-Azoadamantan¹³⁾ (Ausb. 73%, Fp. 283-286^o).

Überraschend ist die hohe thermische Stabilität und der Verlauf der Thermolyse von 6c. Während wir den praktisch quantitativen thermischen Zerfall von 6a in SO₂ und trans-2,2'-Azobisobutan^{9a)} bestätigen können, erhielten wir aus 6c nach 15 min in siedendem Mesitylen nur ca. 18% SO₂ aber 43% des Sulfamids 5c. Offenbar läuft die Thermolyse auf zwei verschiedenen Wegen ab, wobei 6c im Gegensatz zu 6a aus noch unbekanntten Gründen eine Sprengung der bereits im Grundzustand stark gedehnten^{9b)} N-N-Bindung gegenüber dem cheletropen Zerfall

bevorzugt. Eine ausführlichere Studie des thermischen Zerfalls von 6c muß die Rolle des 1-Adamantylrestes klären. Ein ähnlich komplexer Verlauf ist für die Thermolyse des Di-tert.-butyldiaziridinons mitgeteilt worden¹⁴⁾.

Wir danken Herrn V.Fromátek, Bruker-Physik AG, Karlsruhe, für die ¹³C-NMR-Spektren, Herrn Dipl.-Chem. N.Pelz, Würzburg, für das Massenspektrum und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1) I.Haiduc, "The Chemistry of Inorganic Ring Systems", Teil 1, S. 375, Wiley-Interscience, London, New York, Sydney, Toronto, 1970.
- 2) W.Fink, Helv.chim.Acta 46, 720 (1963); Angew.Chem. 78, 803 (1966).
- 3) S.S.Hecht und F.D.Greene, J.Amer.Chem.Soc. 89, 6761 (1967); F.D.Greene und S.S.Hecht, J.org.Chemistry 35, 2482 (1970); J.Swigert und K.G.Taylor, J.Amer.Chem.Soc. 93, 7337 (1971); K.G.Taylor und T.Riehl, ebenda 94, 250 (1972).
- 4) K.Issleib und E.Fluck, Angew.Chem. 78, 597 (1966); M.Baudler, K.Kipker und H.-W.Valpertz Naturwiss. 54, 43 (1967); A.H.Cowley, T.A.Furtsch und D.S.Dierdorf, Chem.Comm. 1970, 523; s. jedoch P.S.Elmes, M.E.Redwood und B.O.West, ebenda 1970, 1120.
- 5) H.Oberhammer und W.Zeil, Z.Naturforsch. 24a, 1612 (1969); G.Leandri, V.Bussetti, G.Valle und M.Mammi, Chem.Comm. 1970, 413.
- 6) W.Traube und E.Reubke, Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 1656, (1923).
- 7) a) R.Ohme und E.Schmitz, Angew.Chem. 77, 429 (1965); R.Ohme und H.Preuschhof, Liebigs Ann.Chem. 713, 74 (1968); b) J.W.Timberlake, M.L.Hodges und K.Betterton, Synthesis 1972, 632.
- 8) L.Benati, G.De Luca, G.Maccagnani und A.Tundo, Chem.Comm. 1972, 702.

- 9) a) J.W.Timberlake und M.L.Hodges, J.Amer.Chem.Soc. 95, 635 (1973);
b) L.M.Trefonas und L.D.Cheung, ebenda, 95, 636 (1973).
- 10) F.Kees, Diplomarbeit, Universität Würzburg, September 1972.
- 11) T.Pehk, E.Lippmaa, V.V.Sevostjanova, M.M.Krayuschkin und A.J.Tarasova, Org.Magn. Resonance 3, 783 (1971).
- 12) E.Schmitz, "Dreiringe mit zwei Heteroatomen", Springer-Verlag, Berlin, 1967.
- 13) M.Procházka, O.Ryba und D.Lim, Collect.czechoslov.chem.Comm. 33, 3387 (1968);
A.Oberlinner und Ch.Rüchardt, Tetrahedron Letters 1969, 4685.
- 14) F.D.Greene, R.L.Camp, L.Kim, J.F.Pazos, D.B.Sclove und C.J.Wilkerson, Special Lectures, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston, USA, 26-30 July 1971, Bd. 2, S. 325, Butterworths, London, 1972.