

1,2-THIAZET-2-YLE, EINE NEUE KLASSE STABILER RADIKALE

R. Mayer, G. Domschke und S. Bleisch

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, DDR-8027 Dresden

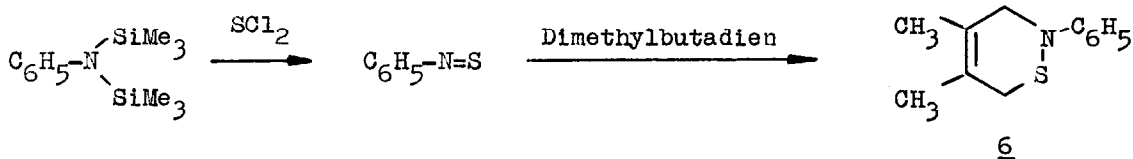
A. Bartl

Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung der Akademie
 der Wissenschaften der DDR, DDR-8027 Dresden

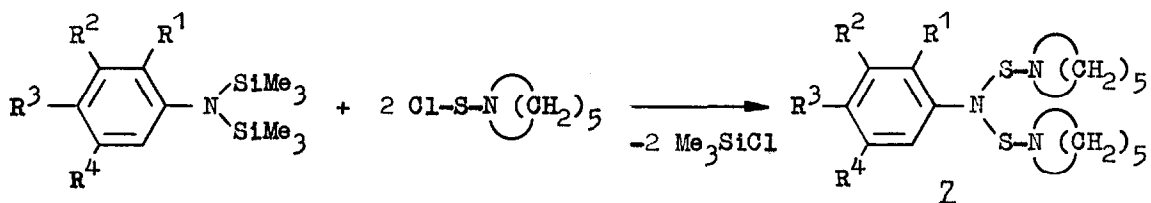
Auf der Suche nach den unbekanntenen organischen Thionitrosoverbindungen 1 und anderen neuartigen S,N-Doppelbindungssystemen studieren wir die Umsetzung unterschiedlichster aliphatischer und aromatischer Amine mit Dichlorsulfanen. Bisher konnten dabei in keinem Falle Thionitrosoverbindungen 1 präparativ isoliert werden, sondern es resultierten die schon bekannten N-Thiosulfinylamine 2, Schwefeldiimide 3, Thiobisamine 4 und im Falle aromatischer Amine auch Benzdithiazoliumsalze 5 (sogenannte Herzprodukte).



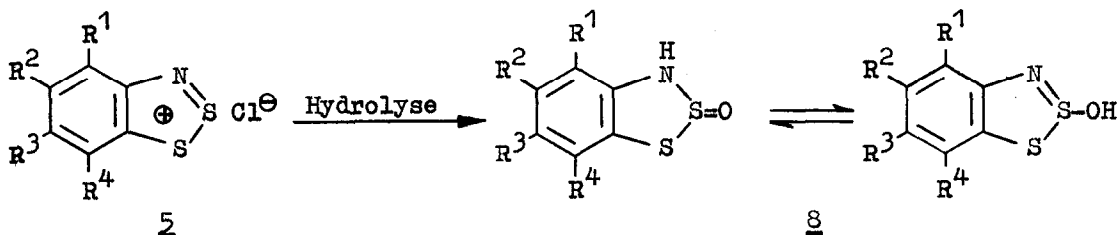
Bekannt ist neben rein anorganischen Thionitrosoverbindungen nur N-Thionitrosodimethylamin ¹⁾. Organische Thionitrosoverbindungen wurden lediglich als mögliche Zwischenprodukte bei der Thermolyse von Verbindungen des Typs 4 und anschließender DIELS-ALDER-Cycloaddition mit Dimethylbutadien zu 3,6-Dihydro-1,2-thiazinen (Typ 6) wahrscheinlich gemacht ²⁾³⁾. Thionitrosobenzen ist auch ein mögliches Zwischenprodukt bei der Umsetzung des bissilylierten Anilins mit SCl₂, da in Gegenwart von Dimethylbutadien, wie wir fanden, ein gleiches Dihydrothiazin 6 nachweisbar ist ⁴⁾.



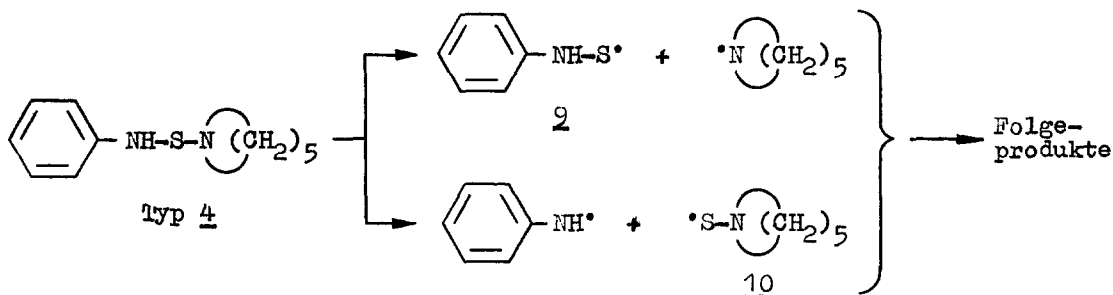
Bei der ESR-spektroskopischen Verfolgung der thermischen Zersetzung von N,N'-Thiobisaminen 4 erhielten wir gut aufgelöste Spektren stabiler Radikale. Wir fanden, daß auch andere Stoffklassen zur Bildung dieses stabilen Radikaltyps geeignet sind, wie z.B. die von uns aus bissilylierten Arylaminen und sekundären Aminosulfensäurechloriden neu synthetisierten Bis[aminothio]amine 7⁴⁾



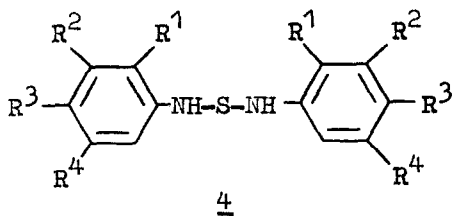
oder die aus den durch Hydrolyse der Herzprodukte 5 erhältlichen 8⁵⁾.



In der Literatur fand sich auf Grund der bei der Thermolyse entstandenen Folgeprodukte ein Hinweis⁶⁾ auf die mögliche homolytische Spaltung der S,N-Bindungen in unsymmetrischen N,N'-Thiobisaminen 4.



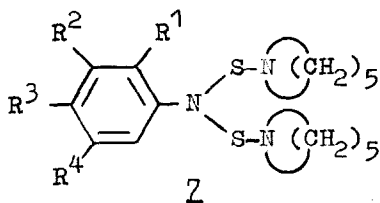
Diarylaminothiyle des Typs 9 bzw. Aminothiyle der aliphatischen und cycloaliphatischen Reihe des Typs 10 wurden durch Thermo- bzw. Photolyse der zugehörigen Disulfide oder entsprechender Cycloadditionsprodukte aus Norbornenen und Tetraschwefeltetranitrid erzeugt und ESR-spektroskopisch nachgewiesen⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾. Die von uns erhaltenen stabilen Radikale sind nicht, wie die ESR-Spektren zeigen, die einfachen, durch Homolyse der S,N-Bindung entstandenen Arylaminothiyle 9 bzw. Dialkylaminothiyle 10, sondern stabile Radikale des Typs 11.



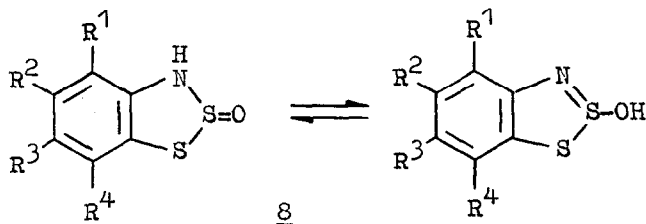
4a: $R^1, R^2, R^3, R^4 = H$; 4b: $R^1, R^2, R^4 = H, R^3 = CH_3$;

4c: $R^1, R^3, R^4 = H, R^2 = CH_3$;

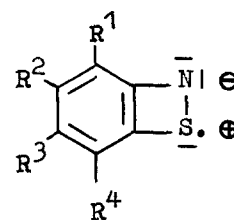
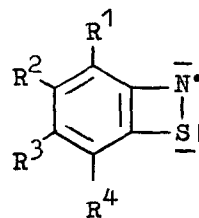
4d: $R^1, R^3 = H, R^2, R^4 = t\text{-Butyl}$.



7a: $R^1, R^2, R^3, R^4 = H$; 7e: $R^1, R^2, R^4 = H, R^3 = Br$



8a: $R^1, R^2, R^3, R^4 = H$; 8f: $R^1, R^2 = H, R^3/R^4 = -(CH=CH)_2-$;



11a - 11f

Das stabile Radikal 11a bildet sich aus 4a bereits bei Temperaturen oberhalb 50°C ; für die Erzeugung aus 7a bzw. 8a sind $100\text{--}120^\circ\text{C}$ bzw. $90\text{--}100^\circ\text{C}$ erforderlich. Analoge stabile Radikale 11b - 11f bilden sich aus 4b - 4d, 7e und 8f sowie bei der Photolyse von 4, 7 und 8. 4, 7 und 8 zeigen bereits beim Erwärmen des festen Materials ein ESR-Spektrum, dessen Intensität sich in einem für die Substanz charakteristischen Bereich reversibel mit der Temperatur ändert. Oberhalb dieses Temperaturbereiches zersetzen sich 4, 7 und 8 sehr schnell. In geeigneten Lösungsmitteln erhält man von den einzelnen Verbindungen nach dem Erwärmen relativ gut aufgelöste ESR-Spektren, deren Intensität sich beim Abkühlen nicht wesentlich ändert. Als für die Bildung und Stabilisierung der Radikale besonders günstiges Lösungsmittel erwies sich Diphenyl. Die auf diese Weise erzeugten Radikale 11 sind bei Raumtemperatur über mehrere Tage hinweg in Lösung nachweisbar. In Tabelle 1 sind die Temperaturbereiche ΔT_R für die reversible Radikalbildung in den festen Substanzen, sowie die Aufspaltungskonstanten und g-Faktoren, die aus den ESR-Spektren der Lösungen bestimmt wurden, an-

gegeben.

Die ESR-Messungen wurden an einem Varian-Spektrometer V-4502-11 mit variabler Temperatureinrichtung bzw. am Varian-Spektrometer E-3 durchgeführt und die Kopplungskonstanten und g-Faktoren durch Vergleich mit den Spektrenparametern des Kaliumnitrosodisulfonats ($a_N = 1.309 \text{ mT}$; $g_0 = 2.0056$) bestimmt.

Tabelle 1. Aufspaltungskonstanten und g-Faktoren der Radikale 11

Radikal	ΔT_R °C	Lösungs- mittel	Aufspaltungskonstanten in mT					g-Faktor ± 0.0002
			a_N	$a_H^R^1$	$a_H^R^2$	$a_H^R^3$	$a_H^R^4$	
<u>11a</u> aus <u>4a</u>	50-60	Benzen	0.813	0.286	0.095	0.362	0.085	2.0081
<u>11a</u> aus <u>7a</u>	100-120	Xylen	0.813	0.286	0.095	0.362	0.085	2.0081
<u>11a</u> aus <u>8a</u>	90-100	Diphenyl	0.813	0.286	0.095	0.362	0.085	2.0081
<u>11b</u> aus <u>4b</u>	60-80	Xylen	0.84	0.29	0.08 ⁺	0.39 (CH ₃)	0.08 ⁺	2.0078
<u>11c</u> aus <u>4c</u>	45	Xylen	0.81	0.28	0.09 ⁺	0.37	0.09 ⁺	2.0082
<u>11d</u> aus <u>4d</u>	70	Diphenyl	0.81	0.28	-	0.38	-	2.0081
<u>11e</u> aus <u>7e</u>	70-80	Diphenyl	0.788	0.294	0.094	-	0.078	2.0078
<u>11f</u> aus <u>8f</u>	70-80	Diphenyl	0.745	$a_H = 0.175$ $a_H = 0.135$		$a_H = 0.155$ $3 \times a_H = 0.07$		2.0079

+ nicht aufgespalten

Die Strukturen der aus 4, 7 und 8 erzeugten Radikale 11a - 11f wurden von uns durch weitere ESR- und massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt. Wir berichten darüber noch ausführlich.

Literatur

- 1) W.J. Middleton, J.Amer.chem.Soc. 88, 3842 (1966).
- 2) P. Tavs, Angew.Chem. 78, 1057 (1966).
- 3) T. Minami, K. Yamataka, Y. Ohshiro, T. Agawa, N. Yasuoka und N. Kasai, J.Org.Chemistry 37, 3810 (1972).
- 4) S. Bleisch, Dissertation B, in Vorbereitung.
- 5) R. Herz, Friedländer 14, 908 (1922).
- 6) F.A. Davis und E.B. Skibo, J.Org.Chemistry 41, 1333 (1976).
- 7) J.E. Bennett, H. Sieper und P. Tavs, Tetrahedron 23, 1697 (1967).
- 8) W.C. Danen und D.D. Newkirk, J.Amer.chem.Soc. 98, 516 (1976).
- 9) B. Maillard, K.U. Ingold, J.Amer.chem.Soc. 98, 520 (1976).
- 10) M.R. Brinkman und L.H. Sutcliffe, J.Magnetic Resonance 28, 263 (1977).

(Received in Germany 3 August 1978; received in UK for publication 22 August 1978)