

[1] III. Mitteilung über Asterane; II. Mitteilung: H. Musso u. U. Biethan, Chem. Ber. 100, 119 (1966).

[2] Ausbeuten nach präparativer Gaschromatographie: Wilkens Autoprep, Säule SE 30, 145 °C, H₂.

[3] Analytisches Gaschromatogramm: Perkin-Elmer F 6, Säule 1G3, 140 °C, N₂.

[4] L. Friedman u. H. Schechter, J. Amer. chem. Soc. 51, 5512 (1959).

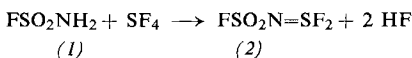
[5] Nach persönlicher Mitteilung von Prof. W. v. E. Doering entsteht bei der Wolff-Kishner-Reduktion von Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]-nona-3,6-dien-9-on (Barbaralon) ein Gemisch von drei Substanzen, in dem (13) zu 30 % enthalten ist und aus dem (13) gaschromatographisch abgetrennt werden konnte (Fp = 30–31 °C). Die IR- und NMR-Daten stimmen mit denen unseres Präparates überein.

[6] Varian A 60, Tetramethylsilan als innerer Standard.

Synthese von N-(Fluorosulfonyl)schwefeldifluoridimid

Von O. Glemser, H. W. Roesky und P. R. Heinze[*]

Sulfonylfluoridamid (1), durch Ammonolyse von Disulfonylfluorid^[1] dargestellt, reagiert mit Schwefeltetrafluorid und Natriumfluorid als HF-Fänger bei Raumtemperatur mit 72 % Ausbeute zu N-(Fluorosulfonyl)schwefeldifluoridimid (2).



Wegen der leichten Zugänglichkeit kann (2) zur Darstellung weiterer N,S-Verbindungen dienen.

(2) ist eine wasserklare, übelriechende Flüssigkeit, die sich mit Spuren von Wasser unter HF-Abspaltung zersetzt;

Kp = 105,5 °C (unter teilweiser Zersetzung), Fp = –77 bis –78 °C. Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch das Ergebnis der Elementaranalyse und die Bestimmung des Molekulargewichts (gef. 164, kryoskopisch in Benzol, ber. 167) bewiesen.

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von (2) zeigt für die FSO₂-Gruppe das erwartete Triplett, für die SF₂-Gruppe ein Dublett (Spin-Spin-Kopplung der F-Atome). Bei Raumtemperatur ist keine N–F-Kopplung zu beobachten. Der Stickstoff bewirkt lediglich eine Verbreiterung der Banden; bei –50 °C erhält man schärfere Signale.

Chemische Verschiebungen (ppm) [a]			
	30 °C	–50 °C	
δSF ₂	–40,0	–35,7	Dublett
δSF	–62,2	–44,0	Triplet
			Intensität
			2
			1

[a] Bezogen auf Freon 11 (CCl₃F) als äußeren Standard.

Die Kopplungskonstante ist J_{FF} = 9 Hz.

Das IR-Spektrum (kapillarer Film) zeigt im NaCl-Bereich folgende starke Banden: 1443, 1258, 1222, 848, 795, 735, 684 cm^{–1}, die den möglichen sieben Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Weitere starke Absorptionen bei 552, 473, 408 und 305 cm^{–1} werden Deformationsschwingungen zugeordnet.

Eingegangen am 21. Dezember 1966 [Z 403]

[*] Prof. Dr. O. Glemser,
Dr. H. W. Roesky und Dipl.-Chem. P. R. Heinze
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] R. Appel u. G. Eisenhauer, Z. anorg. allg. Chem. 310, 90 (1961).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Symposium über Heterocyclen-Chemie

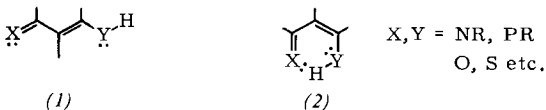
Vom 5. bis 7. Oktober 1966 lud das Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart zum 1. Deutschen Symposium über Heterocyclische Chemie ein.

Aus den Vorträgen:

Zur Frage des aromatischen Charakters von Sechsring-Chelaten

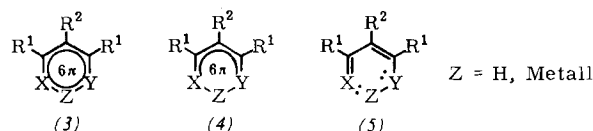
E. Daltrozzo und K. Feldmann, München

Verbindungen des Typs (1) sind zur Bildung 6-gliedriger H-Brücken-Chelate (2) fähig, in denen der Brückenwasserstoff auch durch Metalle ersetzt werden kann.



Bezüglich ihrer π-Elektronenverteilung lassen sich solche cyclische 6π-Elektronensysteme in cyclisch konjugierte (3) und nicht cyclisch konjugierte (4) einteilen. Charakteristischer Unterschied zwischen den Aromaten (3) und den „Quasiaromaten“^[1] (4) ist die durch den Ringstrom verursachte Verschiebung der NMR-Signale am Ring sitzender Protonen.

[1] Nomenklatur nach D. M. G. Lloyd u. D. R. Marshall, Chem. and Ind. 1964, 1760.



Für eine Reihe von H-Brücken- und Metall-Chelaten der Struktur (5) (X = Y = N–R, O; R¹, R² = H, Alkyl, Aryl, Aralkyl) wurde untersucht, ob diesen im Grundzustand aromatischer Charakter, d.h. Struktur (3), oder die quasiaromatische Struktur (4) zukommt. UV- und NMR-Daten im Vergleich mit den Daten von Modellschubstanzen, für die cyclische oder nicht cyclische π-Elektronenkonjugation gesichert ist, sprechen in allen Fällen für Struktur (4), d.h. über das Brückenglied Z findet keine π-Elektronen-Wechselwirkung statt.

Das gilt erstens für die H-Brücken-Chelate (Z = H; X = Y = N–R für R = Benzyl, Phenyl, C₂H₅, Cyclohexyl; R¹, R² = H, Alkyl, Aryl)^[2,3], zweitens für die cyclischen Acetylacetonate

[2] Für das 2-Benzylamino-4-benzyliminopent-2-en (X = Y = N–CH₂–C₆H₅, R¹ = CH₃, R² = H) hat L. C. Dorman kürzlich (Tetrahedron Letters 1966, 459) aromatische Struktur abgeleitet. Die aus UV- und NMR-Spektren dieser Verbindung und ihres Salzes gezogenen Schlüsse sind falsch.

[3] Basen der Form (1) liegen in einem cis-trans-Gleichgewicht (1) ⇌ (2) vor, dessen Lage stark von Substituenten und Lösungsmittel abhängt; dasselbe gilt für deren Metallderivate und ist bei der Frage nach dem aromatischen Charakter dieser Verbindungen zu beachten.