

Im Gegensatz zum thermisch relativ stabilen Pyrazolin (2c) zersetzen sich (2a) und (2b) langsam schon bei 70°C. Die Zersetzung von (2a) in siedendem Benzol liefert fast ausschließlich das 2-Isopropylbutenolid (3a), während aus (2b) ein Gemisch aus 80 % des Butenolids (3b) und 20 % der Cyclopropanverbindung (4b) entsteht. Bei der Photolyse in Benzol^[6] steigt die Cyclopropanausbeute. Aus (2a) entstehen dabei (4a) und (2a) im Verhältnis 1:1, aus (2b) bildet sich ein Gemisch von 62 % (4b), 21 % (3b) und 17 % (1b). Die Bildung von (1b) ist formal eine 1,3-dipolare Retrocycloaddition^[7].

Wir fanden nun, daß bei der Photolyse das Verhältnis Cyclopropan:Olefin durch Sensibilisierung mit Benzophenon zugunsten der Dreiringbildung stark beeinflußt wird. Die Stickstoffabspaltung verläuft außerdem ca. zehnmal so schnell wie ohne Sensibilisator.

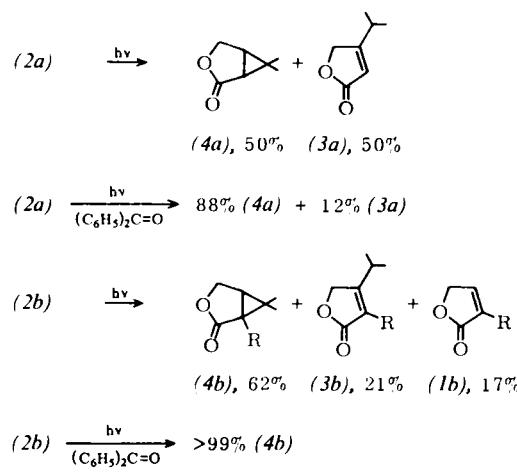


Tabelle 1. NMR-Spektren der Verbindungen (2)–(4) (CDCl_3 , Tetramethylsilan als innerer Standard, δ -Werte in ppm). Signale ohne Angabe sind Singulett, die Zahlen in Klammern geben die Multiplicität an.

	Methyl-Gruppen		Vinyl-H	Intensitätsverh.
(2a)	1,40 1,51	2,76 (6) 4,30 (ABX) 5,67 (2)		3:3:1:2:1
(2b)	1,44 1,79	2,33 (4) 4,32 (ABX)		6:3:1:2
(2c)	1,47 1,57 1,62	2,40 4,41 (AB)		3:3:3:1:2
(3a)	1,22 [a] (2)	2,76 [a] (7) 4,87 (2)	5,84 (4)	6:1:2:1
(3b)	1,18 [a] (2) 1,83 (3)	2,99 [a] (7) 4,70 (4)		6:3:1:2
(4a)	1,17	1,80—2,25 4,00—4,55		3:1:1
(4b)	1,12 1,18 1,39	1,70 (2) 4,20 (ABX)		3:3:3:1:2

[a] $J = 7$ Hz.

Alle thermischen und photochemischen Stickstoffabspaltungen liefern quantitative Rohausbeuten. Die angegebenen Zusammensetzungen der Gemische sind gaschromatographisch bestimmt worden (Polypropylenglykol-Säule 190 °C). Die Struktur der durch präparative Gaschromatographie getrennten Produkte wird durch folgende spektroskopische Daten gestützt:

(3a) zeigt im IR-Spektrum die für Butenolide charakteristische [8] Doppelbande bei 1750 und 1780 cm^{-1} und die Ab-

sorption der Doppelbindung bei 1635 cm^{-1} ; (3b) absorbiert bei 1770 und 1680 cm^{-1} ; (4a) und (4b) zeigen nur die starke Bande bei 1775 cm^{-1} ; die Dreiringprotonen geben Anlaß zu einer schwachen Absorption bei 3010 cm^{-1} . UV-Spektren in Methanol: (3a): $\lambda_{\text{max}} = 209\text{ nm}$ ($\epsilon = 15600$), (3b): $\lambda_{\text{max}} = 214\text{ nm}$ ($\epsilon = 15400$), (4a): $\lambda_{\text{max}} = 207\text{ nm}$ ($\epsilon = 2800$), (4b): nur Endabsorption.

Eingegangen am 31. Oktober 1967 [Z 646]

[*] Dr. M. Franck-Neumann

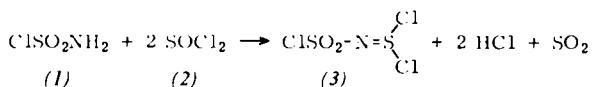
Institut de Chimie, Université de Strasbourg
2, rue Blaise Pascal, F-67 Strasbourg (Frankreich)

- [1] *E. J. Corey* u. *M. Jautelat*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3912 (1967).
- [2] *H. Staudinger* u. *A. Gaule*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **49**, 1897 (1916).
- [3] Ohne Isolierung der intermediär auftretenden Pyrazoline wurde diese Methode gelegentlich angewandt, ohne daß ihre allgemeinen Möglichkeiten ausgezeigt wurden: *P. C. Guha* u. *D. K. Sankaran*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **70**, 1688 (1937); *S. Takei*, *T. Sugita* u. *Y. Inouye*, *Liebigs Ann. Chem.* **618**, 108 (1958); *H. M. Walborsky*, *T. Sugita*, *M. Ohno* u. *Y. Inouye*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5255 (1960).
- [4] Diese schon bekannten Butenolide wurden durch eine neue, verkürzte Synthese gewonnen: *M. Franck-Neumann* u. *C. Berger*, *Bull. Soc. chim France*, im Druck.
- [5] *R. Huisgen*, *H. Stangl*, *H. J. Sturm* u. *H. Wagenhofer*, *Angew. Chem.* **73**, 170 (1961).
- [6] Die 1-proz. Lösungen wurden in einem Pyrexglasapparat mit einem Quecksilberhochdruckbrenner belichtet.
- [7] Vgl. *T. V. Van Auken* u. *K. L. Rinehart jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3736 (1962).
- [8] *Y. Shyamsunder Rao*, *Chem. Reviews* **64**, 369 (1964).

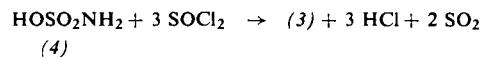
N-(Chlorsulfonyl)schwefeldichloridimid und *N,N'*-Hydrazodisulfonyl-difluorid [1]

Von H. W. Roesky [*]

Sulfonylchloridamid (1) reagiert mit Thionylchlorid (2) zu *N*-(Chlorsulfonyl)schwefeldichloridimid (3)

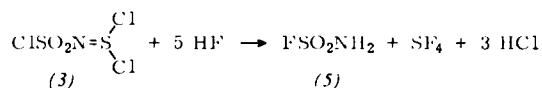


Die Verbindung (3) kann auch aus Amidoschwefelsäure (4) und (2) beim Kochen unter Rückfluß (5 Tage) mit einer Ausbeute von 35 % gewonnen werden.



Arbeitsvorschrift:

0,1 mol (1) und 0,22 mol (2) werden 12 Std. unter Rückfluß erhitzt (Ölbadtemperatur 100 °C). Als gasförmige Produkte entstehen HCl und SO₂. Der bräunliche Rückstand wird fraktionierend destilliert. Die Verbindung (3) entsteht mit einer Ausbeute von 70 %, K_p = 72 °C/0,2 Torr, 65–66/0,02 Torr, als gelbe Flüssigkeit. Sie reagiert mit wenig Wasser zu kristalliner Amidoschwefelsäure, die sich abscheidet. Mit überschüssiger wasserfreier Fluorwasserstoffsäure reagiert (3) bei 80 °C zu Sulfonylfluoridamid (5).

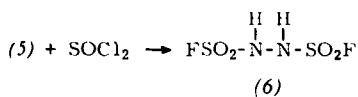


Mit Natriumfluorid in Tetramethylensulfon setzt sich (3) bei 100–120 °C zu Chlorsulfurylfluorid, ClSO_2F , und Thiazylfluorid, NSF , um.

Das IR-Spektrum (kapillarer Film) der Verbindung (3) zeigt im NaCl- und KBr-Bereich folgende Banden: 1800 s, 1395 sst.

1170 sst, 1110 sst, 980 s, 678 sst, 585 sst, 548 st mit Schulter bei 523 s, 440 sst cm^{-1} ^[2]. Sie werden versuchsweise folgenden Schwingungen zugeordnet: $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$ 1395, $\nu_{\text{s}}(\text{SO})$ 1170, $\nu(\text{S}=\text{N})$ 1110, $\nu(\text{SN})$ 678, $\nu(\text{SCl})$ 585, 548, 440.

1,0 mol (5) reagiert mit 1,0 mol (2) in 24 Std. beim Kochen unter Rückfluß unter Abscheidung von *N,N'*-Hydrazodisulfonyl-difluorid (6), das durch Filtration von gleichzeitig



entstehendem *N*-(Fluorsulfonyl)schwefeloxidimid, FSO_2NSO (24,5 g), und *N*-(Fluorsulfonyl)schwefeldichloridimid $\text{FSO}_2\text{NSCl}_2$ getrennt wird. Ausbeute: 11 g. Die Verbindung (6) ist ein gelber Festkörper, $\text{Fp} = 77^\circ\text{C}$, und in Methanol unter Zersetzung löslich. Das ^{19}F -NMR-Spektrum bei 100°C enthält ein Singulett bei $\delta_{\text{F}} = -54,4$ ppm, CCl_3F als äußerer Standard. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man ein durch Spinkopplung des Stickstoffs verursachtes scharfes Triplet (Intensitätsverhältnis etwa 1:1:1) bei $\delta_{\text{H}} = 6,18$ ppm, $J_{\text{H}-\text{N}} = 54$ Hz, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ als äußerer Standard. Das IR-Spektrum von (6) wurde in Kel-F-Öl von 4000–1350 und in Nujol von 1350–400 cm^{-1} vermessen: 3100 sst, 1400 sst, 1360 sst, 1175 sst, 1060 st, 840 st, 765 st, 740 st, 550 sst cm^{-1} ^[2].

Eingegangen am 7. November 1967 [Z 644a]

[*] Dr. H. W. Roesky
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9

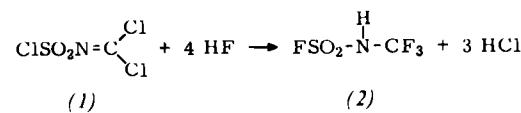
[1] VI. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. – VII. Mitteilung: H. W. Roesky, Angew. Chem. 79, 904 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 882 (1967).

[2] s = schwach, st = stark, sst = sehr stark.

Darstellung von *N*-Trifluormethyl-sulfonylfluoridamid und seinen Salzen^[1]

Von H. W. Roesky [*]

N-Dichlormethylen-sulfonylchloridamid (1), durch Umsetzen von Sulfonylchloridisocyanat mit Phosphorpentachlorid hergestellt^[2], reagiert mit wasserfreier Fluorwasserstoffsäure^[3, 4] zu *N*-Trifluormethyl-sulfonylfluoridamid (2).



Arbeitsvorschrift:

0,3 mol (1) und 2,2 mol HF werden in einen 300-ml-Monelzylinder kondensiert. Nach dem Aufstauen (Raumtemperatur) wird der Zylinder 2 Std. auf 80°C erwärmt. Anschließend wird auf 0°C gekühlt und der größte Teil des entstandenen HCl abgeblasen. Ein zweiter Zylinder enthält 2 mol trockenes Natriumfluorid. Das Rohprodukt wird hierin überführt und bleibt über Nacht stehen (Absorbieren der überschüssigen Fluorwasserstoffsäure). Das Produkt (2) gewinnt man durch Abpumpen und Auskondensieren im Hochvakuum (Methanol/Trockeneis). Zur weiteren Reinigung wird (2) über eine 20 cm lange Füllkörperkolonne fraktionierend destilliert. Ausbeute: 11 g (Rohprodukt 21 g), $\text{Kp} = 100\text{--}101^\circ\text{C}$. Die Verbindung (2) läßt sich in Glasapparaturen unzersetzt destillieren. Sie ist eine wasserklare Flüssigkeit. Bei der Titration mit 0,1 N Na(OH) werden zwei Äquivalente Lauge verbraucht. Das Fluoratom an der Sulfonylgruppe hydrolysiert mit verdünnter Natronlauge. (2) ist in Wasser sehr gut löslich. Mit Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenylarsonium-chlorid ließen sich die Salze

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^\ominus[\text{FSO}_2\text{NCF}_3]^\oplus$, $\text{Fp} = 192^\circ\text{C}$, und
 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]^\ominus[\text{FSO}_2\text{NCF}_3]^\oplus$, $\text{Fp} = 190^\circ\text{C}$ (Zers.).

als weiße Festkörper ausfällen. Sie sind in Methanol und Aceton gut löslich.

Das IR-Spektrum von (2) (kapillarer Film) zeigt im NaCl und KBr-Bereich Absorptionen bei 3130 st, 1460 sst, 1410 sst, 1265 sst, 1205 sst, 1170 sst, 990 m², 860 m, 810 sst, 712 s, 606 sst, 537 m, 425 m cm^{-1} ^[5] [(2) zersetzt KBr-Platten]. Sie werden versuchsweise folgenden Schwingungen zugeordnet: 3130 $\nu(\text{NH})$, 1460 oder 1410 $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$ [im IR-Spektrum der Salze treten die beiden Banden zu niederen Wellenzahlen verschoben bei 1350 und 1322 cm^{-1} auf], 1265 $\nu_{\text{s}}(\text{SO})$, 1205 $\nu_{\text{as}}(\text{CF})$, 1170 $\nu_{\text{s}}(\text{CF})$, 810 $\nu(\text{SF})$, 606 $\nu(\text{SN})$.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum enthält für die CF_3 -Gruppe zwei Dubletts bei $\delta_{\text{F}} = 58,0$ ppm (CCl_3F als äußerer Standard) mit den Kopplungskonstanten $J_{\text{F}-\text{SF}} = 6$ Hz und $J_{\text{F}-\text{H}} = 3$ Hz. Für die FSO_2 -Gruppe erhält man zwei Quartetts bei $\delta_{\text{F}} = -55,4$ ppm mit den Kopplungskonstanten $J_{\text{SF}-\text{H}} = 4$ Hz und $J_{\text{F}-\text{SF}} = 6$ Hz. Das Intensitätsverhältnis Dubletts:Quartetts ist 3:1. Das ^1H -NMR-Spektrum enthält ein breites Signal bei $\delta_{\text{H}} = 7,45$ ppm ($(\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als äußerer Standard). Die NMR-Daten stimmen mit der Struktur (2) überein. Die isomere Form $\text{F}-\text{OS}(\text{OH})=\text{NCF}_3$ ist nach IR- und NMR-Spektren wenig wahrscheinlich.

Eingegangen am 7. November 1967 [Z 644b]

[*] Dr. H. W. Roesky
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9

[1] VIII. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. – VII. Mitteilung: H. W. Roesky, O. Glemser u. A. Hoff, Chem. Ber., im Druck.

[2] H. W. Roesky u. U. Biermann, Angew. Chem. 79, 904 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 882 (1967).

[3] Fluorwasserstoffsäure wurde uns dankenswerter Weise von den Farbenfabriken Bayer zur Verfügung gestellt.

[4] Vgl. E. Kühle, B. Anders u. G. Zumach, Angew. Chem. 79, 663 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 649 (1967).

[5] m = mittel, s = schwach, st = stark, sst = sehr stark.

1,4-Diene durch Reduktion von Natrium-allylmalonester mit Lithium-aluminium-hydrid

Von W. Sucrow [*]

1,4-Diene sind bequem zugänglich, wenn man die von Marshall et al.^[1] beschriebene Reduktion von substituierten Natrium-malonestern auf Natrium-allylmalonester anwendet. Das bisher einzige Beispiel dieser Art scheint die Reduktion eines tricyclischen Malonesterlactons bei der Synthese von Alantolacton^[2] zu sein. Ein im Hinblick auf die Synthese eines Sterins mit ungewöhnlicher Seitenkette^[3] ausgewähltes Modell (1) zeigt, daß diese Reduktion auch bei offenkettigen Natrium-allylmalonestern ohne Isomerisierung zum konjugierten Dien verläuft. Ebenso ist die Überführung des 1,4-Dienalkohols in den Aldehyd oder den Kohlenwasserstoff ohne Isomerisierung möglich.

Arbeitsvorschrift:

Das Natriumsalz (1) aus 10 g 3-Penten-2-ylmalonsäure-diäthylester^[4] wird 20 min mit 5,25 g LiAlH_4 in 65 ml Dimethoxyäthan erhitzt und ergibt 74 % eines ca. 5:1-Gemisches von 3-Methyl-2-methylen-4-hexen-1-ol (2) [$\text{Kp} = 80^\circ\text{C}/18$ Torr; IR: $=\text{CH}_2$ 3090, 1650, 905; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 968 cm^{-1} ; NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ (d) $\delta = 1,12$; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ (aufgespaltenes d) 1,65; HC (dq) 2,8; $-\text{CH}_2\text{O}-$ (breites s) 3,96; $=\text{CH}_2$ (m) 4,82, (m) 4,97; $-\text{CH}=\text{CH}-$ (m) 5,1 bis 5,6 ppm; 3,5-Dinitrobenzoat: $\text{Fp} = 44^\circ\text{C}$] und 2,3-Dimethyl-4-hexen-1-ol (3), das nach dem NMR-Spektrum als Gemisch von *threo*- und *erythro*-Form vorliegt. Die Verbindungen (2) und (3) lassen sich gaschromatographisch trennen (Bedingungen: 20 % Carbowax/Chromosorb W, H_2 , 180°C).

Oxidation von (2) mit Braunstein gibt mit 60 % Ausbeute 3-Methyl-2-methylen-4-hexen-1-al (4) [$\text{Kp} = 60^\circ\text{C}$ (Badtemperatur)/18 Torr; UV: 212,5 nm ($\epsilon = 6800$) in Äther;