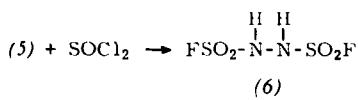


1170 sst, 1110 sst, 980 s, 678 sst, 585 sst, 548 st mit Schulter bei 523 s, 440 sst cm^{-1} ^[2]. Sie werden versuchsweise folgenden Schwingungen zugeordnet: $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$ 1395, $\nu_{\text{s}}(\text{SO})$ 1170, $\nu(\text{S}=\text{N})$ 1110, $\nu(\text{SN})$ 678, $\nu(\text{SCl})$ 585,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

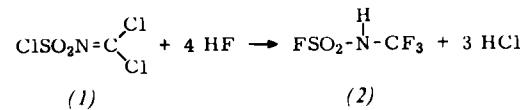
[1] VI. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. – VII. Mitteilung: H. W. Roesky, Angew. Chem. 79, 904 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 882 (1967).

[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/Trockencesis). 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 Tetraphenylaronium-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. Clemser 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

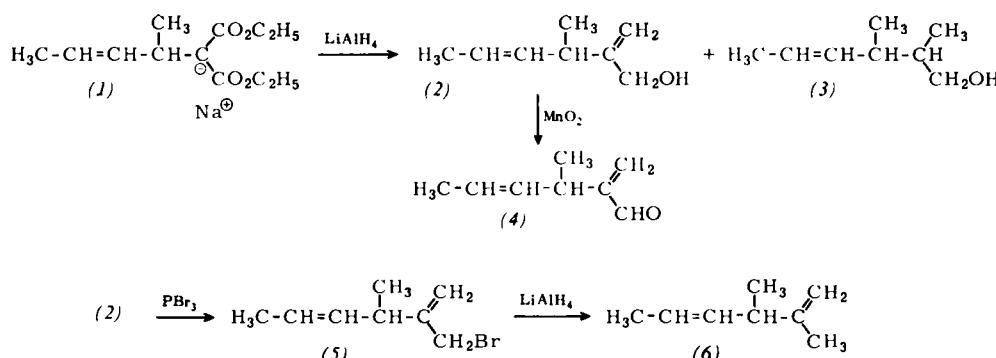
Von W. Sucrow [*]

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-ylmalonsäurediäthylester^[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;



IR: $=\text{CH}_2$ 3100, 1629, 941; $-\text{CHO}$ 2700, 1702; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 972 cm $^{-1}$; NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}'$ (d) $\delta = 1,13$; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=$ (aufgespaltenes d) 1,65; HC' (m) um 3,3; $-\text{CH}=\text{CH}-$ (m) um 5,3; $=\text{CH}_2$ (m) 5,85, (m) 6,10; $-\text{CHO}$ (s) 9,42 ppm; Dinitrophenylhydrazone: Fp = 137 °C]. Mit PBr_3 in Petroläther erhält man aus (2) mit 50 % Ausbeute 2-Brommethyl-3-methyl-1,4-hexadien (5) [Kp = 80 °C (Badtemperatur)/18 Torr; IR: $=\text{CH}_2$ 3095, 1641, 912; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 970 cm $^{-1}$; NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}'$ (d) $\delta = 1,16$; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=$ (d) 1,67; HC' (m) 2,8 bis 3,3; $-\text{CH}_2\text{Br}$ (s) 3,90; $=\text{CH}_2$ (m) 4,94, (m) 5,13; $-\text{CH}=\text{CH}-$ (m) um 5,3 ppm] und daraus durch 3,5-stündiges Kochen mit LiAlH_4 in Äther mit 80 % Ausbeute 2,3-Dimethyl-1,4-hexadien (6) [Kp = 107 °C; IR: $=\text{CH}_2$ 3090, 1642, 892; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 970 cm $^{-1}$; NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}'$ (d) $\delta = 1,06$; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=$ (m) 1,65 (6H); HC' (m) 2,4 bis 3,0; $=\text{CH}_2$ (m) 4,62 (2H); $-\text{CH}=\text{CH}-$ (m) um 5,3 ppm; Massenspektrum: M $^+$ bei m/e = 110,10996; Fragmente bei m/e = 95 ($\text{M} - \text{CH}_3$, m $^* = 82,0$), 93 (95 - 2H, m $^* = 91,0$), 91 (93 - 2H, m $^* = 89,0$), 67 (95 - C_2H_4 , m $^* = 47,3$), 41 (67 - C_2H_2 , m $^* = 25,1$), 39 (41 - 2H, m $^* = 37,1$)].

Zur Kontrolle wurde (6) auch auf folgendem Wege dargestellt: Methylierung von (1) gibt den Dialkylmalonester (7) [Kp = 100 °C (Badtemperatur)/0,1 Torr; NMR: neues (s) $\delta = 1,23$, kein (d) mehr bei 3,08 ppm], der verseift [Fp = 142 °C] und zu (8) [Kp = 100 °C (Badtemperatur)/18 Torr; IR: $-\text{CO}_2\text{H}$ 1710; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 969 cm $^{-1}$] decarboxyliert wird. Reduktion des daraus bereiteten Dimethylamids (9) [Kp = 50 °C (Badtemperatur)/0,1 Torr; IR: $-\text{CON}'$ 1650; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 970 cm $^{-1}$] führt zum *N,N*-Dimethyl-*N*-(2,3-dimethyl-4-hexenyl)amin (10) [Kp = 90 °C (Badtemperatur)/18 Torr]. Das NMR-Spektrum von (10) [4 Dubletts von

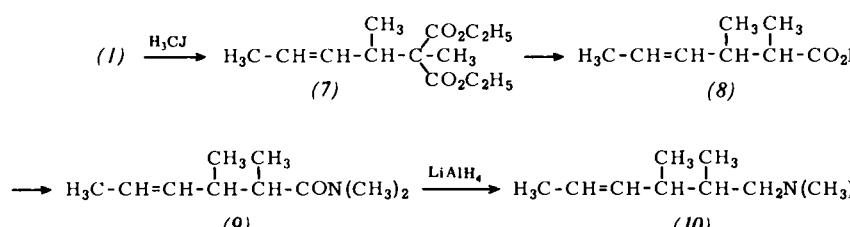
- [4] E. Bergmann, Helv. chim. Acta 20, 590 (1937); R. J. Lewina u. N. N. Godowikow, Ž. obšč. Chim. 24, 1572 (1954).
[5] A. C. Cope u. C. L. Bumgardner, J. Amer. chem. Soc. 79, 960 (1957).

Wehrstoffe des Prothorakalwehrdrüsensekrets einer mexikanischen Cybister-Art^[1]

Von H. Schildknecht und W. Körnig^[2]

In den Wassergräben der schwimmenden Gärten von Xochimilco (Mexico City) gelang es, bei einem Bootsausflug neben viel Hydrophilden auch vier Cybister zu fangen. Drei der Schwimmkäfer konnten lebend nach Heidelberg gebracht werden. Ihr milchiges Nackensekret wurde mit Glaskapillaren aufgesaugt. Durch mehrfache präparative Dünnschicht-Chromatographie an Kieselgel (GF₂₅₄, Merck) konnten daraus mit Cyclohexan/Essigester (1:1) 1,5 mg einer kristallinen Substanz mit Fp = 196 °C isoliert werden.

Da wir im entsprechenden Sekret des vor allem in Südeuropa vorkommenden *Cybister lateralmarginalis* als Wehrstoff Cybisteron^[2] gefunden hatten, nahmen wir an, daß der Inhaltsstoff der Prothorakaldrüsen des noch nicht näher bestimmten mexikanischen Cybisters auch ein Steroid ist. Bereits das Absorptionsmaximum bei 284 nm in Äthanol und die Absorptionsbanden bei 1655 cm $^{-1}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1612 cm $^{-1}$ ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$) und 1580 cm $^{-1}$ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) bestätigten diese Annahme. Ferner zeigte die Bande bei 1680 cm $^{-1}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) eine zweite, aber exocyclic liegende Carbonylgruppe an. In



$\text{H}_3\text{C}-$ an gesättigtem C bei $\delta = 0,73, 0,75, 0,84, 0,93$ ppm; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=$ (d) 1,61; $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (s) 2,08; $-\text{CH}=\text{CH}-$ (m) um 5,3 ppm] zeigt, daß (8), (9) und (10) als Gemische von *threo*- und *erythro*-Formen vorliegen. Oxidation von (10) zum Aminoxid und Cope-Abbau^[5] gibt (6) [40 % bezogen auf (1)]. IR- und NMR-Spektren wurden in CCl_4 gemessen.

Eingegangen am 10. November 1967 [Z 642]

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Sucrow
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 115

[1] J. A. Marshall, N. H. Andersen u. A. R. Hochstetler, J. org. Chemistry 32, 113 (1967).

[2] J. A. Marshall u. N. Cohen, J. Amer. chem. Soc. 87, 2773 (1965).

[3] N. A. Poulos, Diss. Abstr. 17, 2824 (1957); W. Sucrow, Chem. Ber. 99, 3559 (1966).

Übereinstimmung damit registrierten wir einen positiven Cotton-Effekt mit zwei circular dichroitischen Maxima bei 363 und 303 nm. Eine durch Acetatbildung identifizierte Hydroxygruppe machte sich durch eine starke Absorptionsbande bei 3350 cm $^{-1}$ ($\nu_{\text{O}-\text{H}}$) und durch die $\nu_{\text{C}-\text{OH}}$ Schwingung bei 1038 cm $^{-1}$ (s) und 1070 cm $^{-1}$ (m) bemerkbar. Aus dem massenspektrometrisch ermittelten Molekulargewicht von 328 konnte geschlossen werden, daß der Wehrstoff aus dem mexikanischen Cybister – wie das Cybisteron – ein C_{21} -Steroid ist. Auf Grund der Fragmentierung im Massenspek-

