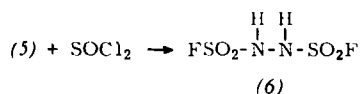


1170 sst, 1110 sst, 980 s, 678 sst, 585 sst, 548 st mit Schulter bei 523 s, 440 sst  $\text{cm}^{-1}$  [2]. Sie werden versuchsweise folgenden Schwingungen zugeordnet:  $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$  1395,  $\nu_{\text{s}}(\text{SO})$  1170,  $\nu(\text{S}=\text{N})$  1110,  $\nu(\text{SN})$  678,  $\nu(\text{SCl})$  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'*-Hydrazidisulfonyldifluorid (6), das durch Filtration von gleichzeitig



entstehendem *N*-(Fluorsulfonyl)schwefeloxidimid,  $\text{FSO}_2\text{NSO}$  (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,  $\text{Fp} \approx 77^\circ\text{C}$ , und in Methanol unter Zersetzung löslich. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei  $100^\circ\text{C}$  enthält ein Singulett bei  $\delta_{\text{F}} = -54,4$  ppm,  $\text{CCl}_3\text{F}$  als äußerer Standard. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum findet man ein durch Spinkopplung des Stickstoffs verursachtes scharfes Triplett (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  $\text{cm}^{-1}$  vermessen: 3100 sst, 1400 sst, 1360 sst, 1175 sst, 1060 st, 840 st, 765 st, 740 st, 550 sst  $\text{cm}^{-1}$  [2].

Eingegangen am 7. November 1967 [Z 644a]

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

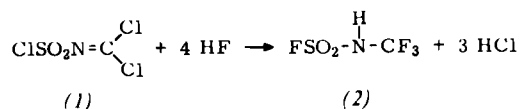
[1] VI. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. – V. Mitteilung: H. W. Roesky, *Angew. Chem.* 79, 904 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 882 (1967).

[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 Sulfonylchloridiscyanat 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-Monelylinder kondensiert. Nach dem Auftauen (Raumtemperatur) wird der Zylinder 2 Std. auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt. Anschließend wird auf  $0^\circ\text{C}$  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

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^+[\text{FSO}_2\text{NCF}_3]^-$ ,  $\text{Fp} = 192^\circ\text{C}$ , und  
 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]^+[\text{FSO}_2\text{NCF}_3]^-$ ,  $\text{Fp} = 190^\circ\text{C}$  (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 m?, 860 m, 810 st, 712 s, 606 sst, 537 m, 425 m  $\text{cm}^{-1}$  [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 niedrigeren Wellenzahlen verschoben bei 1350 und 1322  $\text{cm}^{-1}$  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  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum enthält für die  $\text{CF}_3$ -Gruppe zwei Dubletts bei  $\delta_{\text{F}} = 58,0$  ppm ( $\text{CCl}_3\text{F}$  als äußerer Standard) mit den Kopplungskonstanten  $J_{\text{F}-\text{SF}} = 6$  Hz und  $J_{\text{F}-\text{H}} = 3$  Hz. Für die  $\text{FSO}_2$ -Gruppe erhält man zwei Quartetts bei  $\delta_{\text{SF}} = -55,4$  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  $^1\text{H}$ -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  $\text{F-OS(OH)=NCF}_3$  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-ylmalonsäurediäthylester [4] wird 20 min mit 5,25 g  $\text{LiAlH}_4$  in 65 ml Dimethoxyäthan erhitzt und ergibt 74 % eines ca. 5:1-Gemisches von 3-Methyl-2-methylen-4-hexen-1-ol (2) [ $\text{Kp} \approx 80^\circ\text{C}/18$  Torr; IR:  $=\text{CH}_2$  3090, 1650, 905;  $-\text{CH}=\text{CH}-$  968  $\text{cm}^{-1}$ ; NMR:  $\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{(d)} \delta = 1,12$ ;  $\text{H}_3\text{C}-\text{C} =$  (aufgespaltenes d) 1,65;  $\text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{(dq)} 2,8$ ;  $-\text{CH}_2\text{O}-$  (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,  $\text{H}_2$ ,  $180^\circ\text{C}$ ).

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;