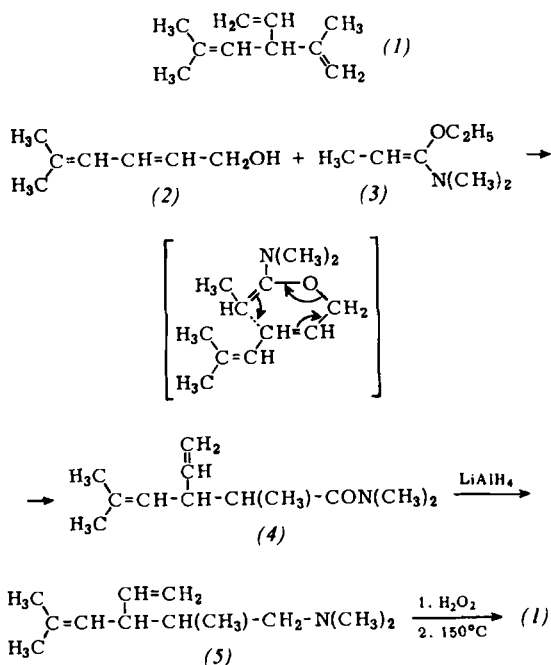


Synthese von Santolinatrien

Von W. Sucrow^[*]

Santolinatrien wurde 1964 von Thomas und Willhalm aus *Santolina chamaecyparissus* L. isoliert und als 2,5-Dimethyl-3-vinyl-1,4-hexadien (1) identifiziert^[1].

Eigene Untersuchungen zur Gewinnung von 1,4-Dienen aus Derivaten des Propionsäure-*N,N*-dimethylamids^[2] legten nahe, daß die von Eschenmoser und Mitarb. beschriebene Claisen-Umlagerung mit Keten-*O,N*-acetalen^[3] zur Synthese einer Vorstufe von (1) dienen kann.



5-Methyl-2,4-hexadien-1-ol (2)^[4] (hier durch Reduktion von 5-Methyl-2,4-hexadienal^[5] mit NaBH₄) gibt beim Kochen mit der 2,5-fachen Menge 1-Äthoxy-1-dimethylamino-1-propen (3)^[6] in Xylol 78% 2,5-Dimethyl-3-vinyl-4-hexen-1-säure-*N,N*-dimethylamid (4) [Kp = 80 °C (Badtemperatur)/0,1 Torr; IR: -CH=CH₂ 3080, 992, 914; -CON(CH₃)₂ 1655 cm⁻¹; ¹H-NMR: H₃C-CO (d) δ = 0,98; (H₃C)₂C = (d) 1,58, (d) 1,65; >CH-CO (dq) 2,55; -N(CH₃)₂ (s) 2,83, (s) 2,99; =C-CH=C= (m) um 3,1; =CH₂ (m) 4,88, (m) 5,02; -CH=C= (m) um 4,9; -CH=CH₂ (ddd) 5,57 ppm]. Reduktion von (4) mit LiAlH₄ in Äther führt zu *N,N*-Dimethyl-*N*-(2,5-dimethyl-3-vinyl-4-hexenyl)amin (5) [Kp = 100 °C (Badtemperatur)/22 Torr; IR: =CH₂ 3080, 1640, 998, 914 cm⁻¹] in 86% Ausbeute. Mit 30-proz. Wasserstoffperoxid in Methanol liefert (5) das nicht näher charakterisierte Aminoxid, dessen Cope-Abbau bei 150 °C und 2 Torr 57% (1) ergibt, das in allen Eigenschaften dem natürlichen Santolinatrien^[1] entspricht [Kp = 143 °C; IR = 3085, 1670, 1643, 1631, 996, 916, 896 cm⁻¹; UV^{C₂H₅OH}_{max} = 202 nm, ε = 12700; ¹H-NMR- und Massenspektrum sind deckungsgleich mit denen von natürlichem (1)^[1], M⁺ bei m/e 136, 1249, ber. 136, 1252]. IR- und NMR-Spektren wurden in CCl₄ gemessen.

Eingegangen am 4. Juni 1968 [Z 802]

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

[1] A. F. Thomas u. B. Willhalm, Tetrahedron Letters 1964, 3775.

[2] W. Sucrow, Angew. Chem. 80, 44 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 61 (1968), und unveröffentlichte Resultate.

[3] A. E. Wick, D. Felix, K. Steen u. A. Eschenmoser, Helv. chim. Acta 47, 2425 (1964).

[4] E. A. Braude u. C. J. Timmons, J. chem. Soc. (London) 1950, 2007.

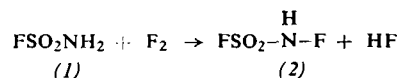
[5] E. M. Kosower u. T. S. Sorensen, J. org. Chemistry 28, 692 (1963).

[6] H. Brederick, F. Effenberger u. H. P. Beyerlin, Chem. Ber. 97, 3081 (1964).

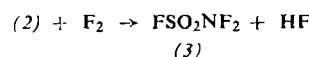
N-Fluor-sulfonylfluoridamid, *N*-Fluor-*N*-(pentafluorschwefel)sulfonylfluoridamid und *N*-Dichlormethylen-carbonylfluoridamid^[1]

Von H. W. Roesky^[*]

Sulfonylfluoridamid (1)^[2] reagiert mit elementarem Fluor bei Raumtemperatur zu *N*-Fluor-sulfonylfluoridamid (2).



(2) ist eine farblose Flüssigkeit, die sich in Pyrexglasgefäßen innerhalb eines Tages unter SiF₄-Bildung merklich zersetzt. Sie kann als erstes Derivat des Difluoramins, HNF₂, aufgefaßt werden, bei der ein Fluoratom durch die FSO₂-Gruppe ersetzt ist. Mit überschüssigem Fluor reagiert (2) zu *N,N*-Difluor-sulfonylfluoridamid (3)^[3].



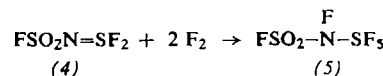
Die Bildung von Sulfonylfluorid, SO₂F₂, wurde beim Fluorieren nicht beobachtet.

Die Elementaranalyse beweist die Zusammensetzung von (2). Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt für die FSO₂-Gruppe ein Dublett bei δ_F = -39,6 ppm und für die NF-Anordnung ein Dublett bei δ_F = 91,8 ppm (gegen CCl₃F, extern; Intensitätsverhältnis 1:1; J_{FF} = 7,7 Hz). Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint ein Singulett bei δ_H = -7,8 ppm (gegen (CH₃)₄Si, extern).

Im NaCl- und KBr-Bereich des IR-Spektrums treten folgende Absorptionen auf (kapillarer Film auf AgCl-Platten): 3700 st, 3250 st, 3050 m, 2780 m, 1638 m, 1472 sst, 1370 m, 1240 sst, 1000 sst, 820 sst, 695 sst, 575 sst, 480 st cm⁻¹. Hierbei bildet sich wahrscheinlich immer auch etwas (1).

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekül-Ion FSO₂NHF⁺ 117 (62,9%) Bruchstücke bei m/e 98 (13,5%) SO₂NHF, 85 (61,8%) FSNHF, 83 (100%) FSO₂, 67 (43,8%) FSO, 64 (67,3%) SO₂, 48 (35,9%) SO und 99 (33,7%) FSO₂NH₂.

N-(Fluorsulfonyl)schwefeldifluoridimid (4), hergestellt aus (1) und Schwefeltetrafluorid^[4], reagiert mit elementarem Fluor zu *N*-Fluor-*N*-(pentafluorschwefel)sulfonylfluoridamid (5).



(5) ist eine wasserklare Flüssigkeit, die sich in Glasgefäßen aufbewahren läßt. Im NaCl- und KBr-Bereich des IR-Spektrums treten folgende Absorptionen auf: 1490 sst, 1440 s, 1303 s, 1250 sst, 1032 s, 1010 s, 925 sst, 885 sst, 862 st, 810 sst, 715 s, 623 s, 572 sst, 524 s, 490 s cm⁻¹.

Das Massenspektrum zeigt Bruchstücke bei m/e 227 (0,2%) FSONFSF₅, 224 (0,6%) FSO₂NFSF₄, 208 (0,2%) FSONFSF₄, 205 (0,7%) FSO₂NSF₄, 188 (0,13%), 186 (1,6%) SO₂NSF₄, 167 (0,3%) SO₂NSF₂, 127 (100%), 128 (1,1%), 129 (6,4%) SF₅, 108 (6,3%), 110 (0,05%) SF₄. Als weitere Bruchstücke konnten SF₃, SO₂F, SF₂, SOF, SO₂, SF, SO und SN nachgewiesen werden. Aus dem ¹⁹F-NMR-Spektrum erhält man folgende chemische Verschiebungen: δ_{NF} = +23,2 ppm, δ_{SO₂F} = -41,0 ppm, δ_{SF} = -61,7 ppm, δ_{SF₄} = -69,0 ppm (gegen CCl₃F, extern).

Nach der Darstellung des *N*-(Fluorformyl)iminoschwefeldichlorids^[5] gelang uns die Synthese des *N*-Dichlormethylen-carbonylfluoridamids (7) durch Fluorieren des *N*-Dichlormethylen-carbonylchloridamids^[6] (6) mit Silbermonofluorid.