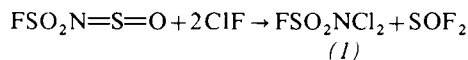
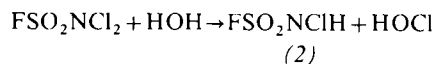


Perfluorierte anorganische Derivate des Dichloramins sind wenig bekannt oder instabil^[2,3]. N-Fluorsulfonylschwefeloxidimid reagiert mit Chlormonofluorid bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Thionylfluorid in hoher Ausbeute zu N-Fluorsulfonyldichloramin (1).

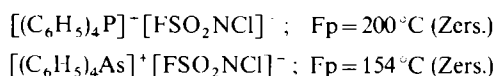


(1) ist eine schwach gelbe, unter reduziertem Druck unzersetzt destillierbare Flüssigkeit: $K_p = 29-30^\circ\text{C}/75$ Torr. Beim Aufbewahren zerfällt die Verbindung langsam unter Bildung von Cl_2 , N_2 und FSO_2Cl . Sie wurde durch Elementaranalyse sowie anhand des Massenspektrums identifiziert: $m/e = 171, 169, 167$ (Molekülion); 134, 132 (FSO_2NCl); 88, 86, 84 (NCl_2); 83 (SO_2F) und kleinere Bruchstücke. Kryoskopisch in Benzol wurde das Molekulargewicht zu 165 bestimmt.

Das IR-Spektrum (kapillarer Film zwischen AgCl-Platten) zeigt Absorptionen bei (cm^{-1}): 1458 sst, 1222 sst, 1025 s, 844 sst, 790 sst, 630 m, 588 sst, 522 m, 482 m, 440 st. Sie werden versuchsweise folgenden Schwingungen zugeordnet: $\bar{\nu}_{\text{as}}(\text{SO})$ 1458, $\bar{\nu}_{\text{s}}(\text{SO})$ 1222, $\bar{\nu}(\text{SF})$ 844, $\bar{\nu}(\text{SN})$ und $\bar{\nu}(\text{NCl})$ 790, 630 und 588 cm^{-1} . Das ^{19}F -NMR-Spektrum enthält ein Singulett bei $\delta_F = -26.5$ ppm (Standard CFCl_3 , extern). Die isomere Form ClSO_2NClF ist nach IR-, NMR- und Massenspektren wenig wahrscheinlich. (1) setzt aus wäßriger Kaliumjodid-Lösung Jod frei. Der erste Schritt der Hydrolyse ist die Bildung hypochloriger Säure:



N-Fluorsulfonylmonochloramin (2) konnte mit Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenylarsonium-chlorid als entsprechendes Amid isoliert werden:



Beide Salze sind farblos und in Aceton sowie in Methanol löslich.

Arbeitsvorschrift:

In einen 100 ml fassenden Zweihalsquarzkolben mit Einleitungsrohr, Rückflußkühler und aufgesetztem T-Stück zum Spülen mit trockenem Stickstoff gibt man 0.1 mol FSO_2NSO . 0.25 mol ClF werden bei Raumtemperatur so eingeleitet, daß die Temperatur im Kolben 30°C nicht übersteigt. Anschließend wird mit Stickstoff gespült und die flüssige Phase bei 75 Torr zweimal fraktionierend destilliert. Ausbeute: 13.5 g (81%) (1). Im Nachlauf findet man neben FSO_2NSO und (1) nach dem ^{19}F -NMR-Spektrum wahrscheinlich $\text{FSO}_2\text{NS}(\text{O})\text{ClF}$, $J_{\text{F}-\text{F}} = 13$ Hz. Diese Verbindung ließ sich nicht rein erhalten.

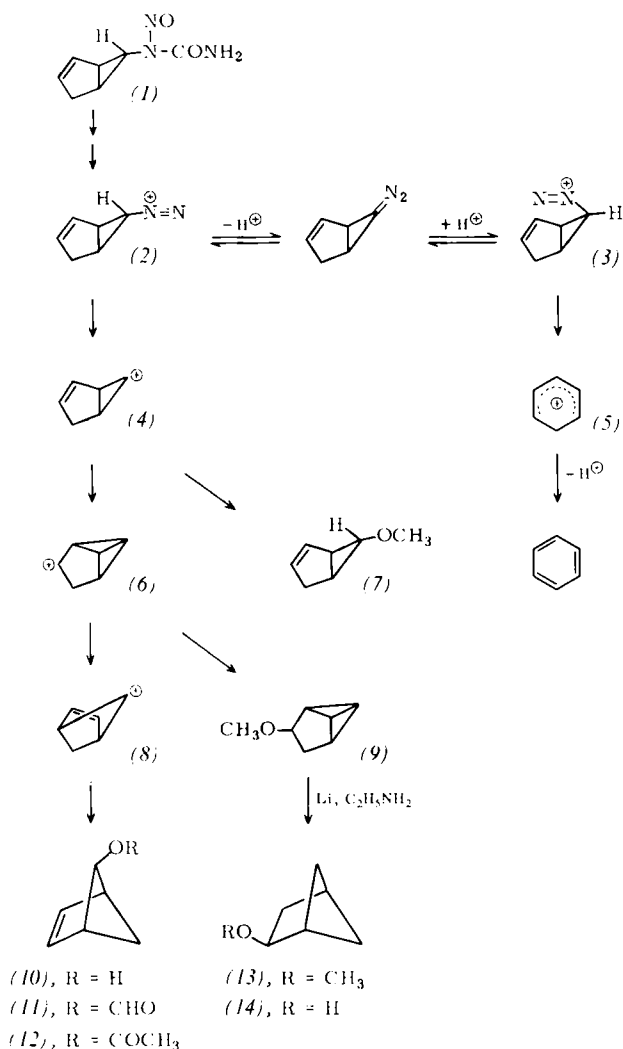
Eingegangen am 11. Januar 1971 [Z 353]

[*] Univ.-Doz. Dr. H. W. Roesky
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

[1] 36. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. 35. Mitteilung: H. W. Roesky u. S. Tatkunkardes, Chem. Ber., im Druck.

[2] B. Sukornick, R. F. Stahl u. J. Gordon, Inorg. Chem. 2, 875 (1963).

[3] A. F. Clifford u. G. R. Zeilenga, Inorg. Chem. 8, 979 (1969).



In Wasser/Dioxan entstand *anti*-Bicyclo[3.1.1]hex-2-en-5-ol (10), bei Verwendung von Natriumformiat als Base auch dessen Ameisensäureester (11). *anti*-5-Acetoxybicyclo[2.1.1]hex-2-en (12) erhielten wir durch Desaminierung von *exo*-Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-yl-ammoniumchlorid in Eisessig/Natriumacetat bei pH=4.7 mit 24% Ausbeute. Die spektralen Daten von (12) stimmen mit denen in der Literatur^[5] überein.

Die Umwandlung (2) → (9) ist eine Homoallyl-Cyclopropylcarbinyl-Umlagerung, die Umwandlung (2) → (10) eine Homoallyl-Homoallyl-Umlagerung. Die kationischen Zwischenstufen [(4), (6) und (8)] – im Reaktionsschema klassisch formuliert – sind wahrscheinlich verbrückte Systeme. Hierauf weist die stereospezifische Bildung von *exo*-(7) und *anti*-(10) hin. Die Umlagerung führt zu Produkten, die stärker gespannt sind als das Ausgangsmaterial: thermisch lagern sich Bicyclo[2.1.1]hexene in Bicyclo[3.1.0]hexene um^[5-7].

Eingegangen am 8. Januar 1971 [Z 351]

[1] W. Kirmse u. F. Scheidt, Chem. Ber. 103, 3711 (1970).

[2] U. Schöllkopf u. J. Paust, Chem. Ber. 98, 2221 (1965).

[3] W. R. Moore, S. S. Hall u. C. Largman, Tetrahedron Lett. 1969, 4353.

[4] F. T. Bond, H. L. Jones u. L. Scerbo, Tetrahedron Lett. 1965, 4685.

[5] S. Masamune, E. N. Cain, R. Vukor, S. Takada u. N. Nakatsuka, Chem. Commun. 1969, 243.

[6] W. R. Roth u. A. Friedrich, Tetrahedron Lett. 1969, 2607.

[7] H. M. Frey u. G. R. Hopkins, J. Chem. Soc. B 1970, 1410.