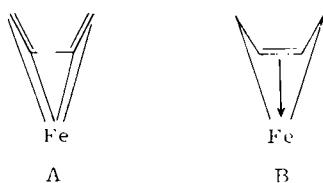


Abb. 1 (oben) und 2 (unten). Fehler: Abstände max. $\pm 0.006 \text{ \AA}$, Winkel max. $\pm 0.5^\circ$.

Beide Ringe zeigen untereinander – außerhalb der Fehlergrenzen – sowohl in ihrer Konformation als auch in ihrer Bindung an das Eisen Unterschiede. Hierbei mag im Ring 1 (C1–C6) die angenommene Grenzstruktur A und im Ring 2 (C7–C12) die Form B geringfügig überwiegen. Beide Bindungsarten werden für analoge Dien-Komplexe diskutiert^[3]. Die beobachtete Verzerrung könnte allerdings durch die Asymmetrie des Kristallfeldes induziert



[1] E. Koerner von Gustorf, J. Buchkremer, Z. Pfäffer u. F.-W. Grevels, Angew. Chem. 83, 249 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 4 (1971).

[2] Siehe auch: R. E. Davis, G. L. Cupper u. H. D. Simpson, Amer. Crystallogr. Assoc. Summer Meeting, August 1970 Ottawa, Abstr. N4.

[3] O. S. Mills u. G. Robinson, Acta Crystallogr. 16, 758 (1963); M. R. Churchill u. R. Mason, Proc. Roy. Soc. (London) A 301, 433 (1967); R. Eiss, Inorg. Chem. 9, 1650 (1970).

werden. Das Zentralatom befindet sich 0.1 Å über der aus den Atomen C2, C5 sowie C8, C11 gebildeten besten Ebene. Die Verbindungslinie der Atome C2–C5 bzw. C8–C11 ist um 1° verdrillt.

Eingegangen am 9. November 1970 [349b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

Ein neuer Zugang zu Bicyclo[2.1.1]hexen- und Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Derivaten

Von Wolfgang Kirmse und Friedrich Scheidt^[1]

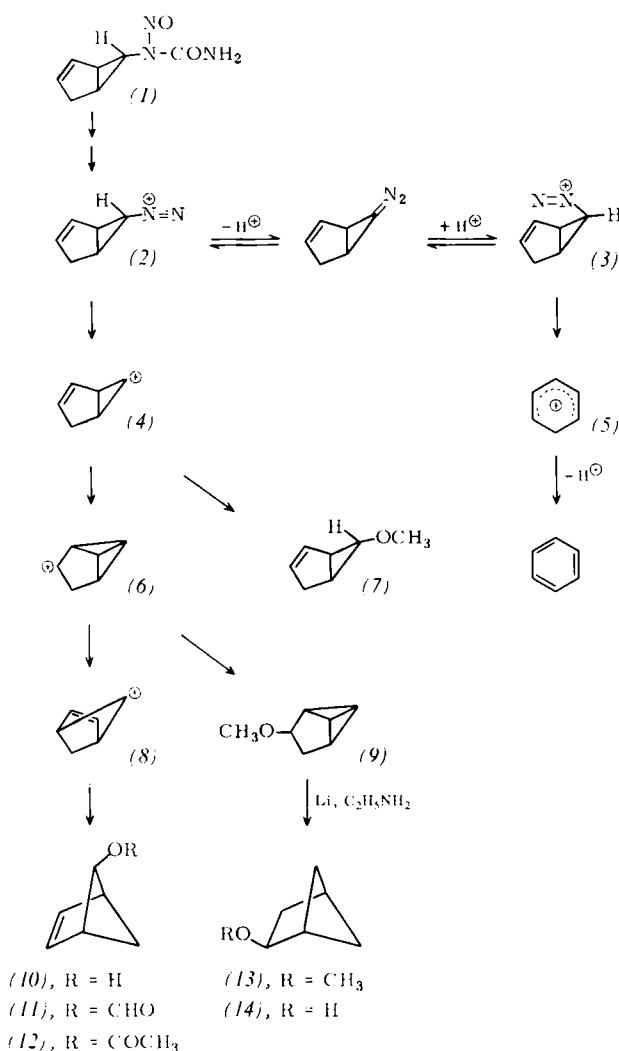
Im Rahmen unserer Arbeiten über Bicycloalkyldiazoniumionen^[1] haben wir die Zersetzung von *N*-Nitroso-*N*-exo-bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-yl-harnstoff (1) untersucht. (1) wurde analog der gesättigten Verbindung^[1] aus Cyclopentadien und Diazoessigester dargestellt. Die alkalische Spaltung von (1) ergab bereits bei Verwendung von 2 Äquiv. Natriumcarbonat als Base ausschließlich Benzol. Benzol ist das erwartete Produkt einer Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung zum Cyclohexadienylkation (5), das zu Benzol deprotoniert wird. Allerdings kann das *exo*-Diazoniumion (2) nicht nach einem Synchronmechanismus (Disrotation nach außen!) in (5) übergehen. Wir nehmen daher an, daß der Benzolbildung eine basenkatalysierte Isomerisierung des *exo*-Diazoniumions (2) zum *endo*-Diazoniumion (3) vorausgeht. Dies wird durch Deuterium-Einbau in deuteriierten Lösungsmitteln bestätigt.

Unter schwächer alkalischen Bedingungen entstanden neben Benzol Substitutionsprodukte (Tabelle). In Methanol bildeten sich *exo*-6-Methoxy-bicyclo[3.1.0]hex-2-en (7), identifiziert durch Vergleich mit einem aus Methoxycarbonyl und Cyclopentadien dargestellten Präparat^[2], und 3-Methoxytricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (9). Der Strukturbeweis für (9) beruht neben den spektroskopischen Daten [NMR: 60 MHz, ppm gegen TMS: 3.87 (1H/dd); 3.13 (3H/s); 2.45 (2H/m); 2.32 (1H/m); 2.1 (1H/m); 1.75 (2H/m)] auf der Öffnung der C-2–C-6-Bindung mit Lithium in Äthylamin^[3] zu 2-Methoxybicyclo[2.1.1]hexan (13). (13) wurde zum Vergleich aus dem bekannten Bicyclo[2.1.1]-hexan-2-ol^[4] dargestellt.

Tabelle. Umsetzungen mit (1).

Lösungsmittel	Base (Äquiv.)	T (°C)	Produkte (Ausb.)
Methanol	keine	40	(7) (23%), Benzol (43%)
	NaOCHO (2)	20	(7) (2–3%), (9) (35%), Benzol (18%)
	NaHCO ₃ (2)	20	(9) (18%), Benzol (72%)
	Na ₂ CO ₃ (2)	20	Benzol (90%)
Wasser/Dioxan (10:8)	NaOCHO (1.2)	20	(11) (20%), Benzol (7%), (10) (14%), Benzol (5%)
	NaHCO ₃ (1.2)	0	(10) (14%), Benzol (5%)
	NaHCO ₃ (1.2)	20	Benzol (55%)
Wasser/THF (1:1)	NaOCHO (1.3)	20	(10) (5%), (11) (23%), Benzol (14%)

[*] Prof. Dr. W. Kirmse und Dr. F. Scheidt
Abteilung für Chemie der Universität Bochum
463 Bochum-Querenburg, Postfach 2148



In Wasser/Dioxan entstand *anti*-Bicyclo[3.1.1]hex-2-en-5-ol (10), bei Verwendung von Natriumformiat als Base auch dessen Amicinsäureester (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 $\text{pH} = 4.7$ mit 24% Ausbeute. Die spektralen Daten von (12) stimmen mit denen in der Literatur^[5] überein.

Die Umwandlung (2) \rightarrow (9) ist eine Homooallyl-Cyclopropylcarbinyl-Umlagerung, die Umwandlung (2) \rightarrow (10) eine Homooallyl-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].

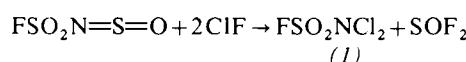
Eingegangen am 8. Januar 1971 [Z 351]

- [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. Seerbo, Tetrahedron Lett. 1965, 4685.
- [5] S. Masamune, E. N. Cain, R. Vukov, 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.

N-Fluorsulfonyldichloramin^[1]

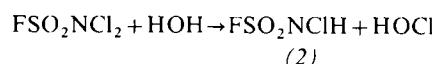
Von Herbert W. Roesky^[4]

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

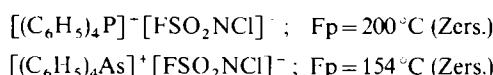


(1) ist eine schwach gelbe, unter reduziertem Druck unzersetzt destillierbare Flüssigkeit: $K_p = 29\text{--}30^\circ\text{C}/75\text{ Torr}$. Beim Aufbewahren zerfällt die Verbindung langsam unter Bildung von Cl_2 , N_2 und FSO_2Cl . Sie wurde durch Elementaranalyse sowie anhand des Massenspektrums identifiziert: $m/e = 171$, 169, 167 (Molekülion); 134, 132 (FSO_2NCl_2); 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: $\tilde{\nu}_{as}(\text{SO})$ 1458, $\tilde{\nu}_s(\text{SO})$ 1222, $\tilde{\nu}(\text{SF})$ 844, $\tilde{\nu}(\text{SN})$ und $\tilde{\nu}(\text{NCI})$ 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 CISO_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 Ammonium 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 $\text{FSO}_2\text{NS(O)ClF}$, $J_{\text{F}=\text{F}} = 13$ 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. Tutunkardes, 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).