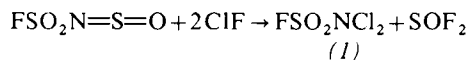
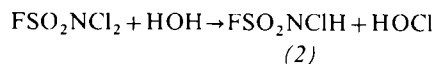


Perfluorierte anorganische Derivate des Dichloramins sind wenig bekannt oder instabil<sup>[2,3]</sup>. *N*-Fluorsulfonylschwefeloximid reagiert mit Chlormonofluorid bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Thionylfluorid in hoher Ausbeute zu *N*-Fluorsulfonyldichloramin (1).

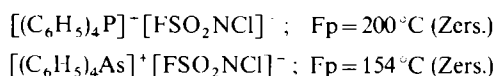


(1) ist eine schwach gelbe, unter reduziertem Druck unzersetzt destillierbare Flüssigkeit:  $K_p = 29-30^\circ\text{C}/75$  Torr. Beim Aufbewahren zerfällt die Verbindung langsam unter Bildung von  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{FSO}_2\text{Cl}$ . Sie wurde durch Elementaranalyse sowie anhand des Massenspektrums identifiziert:  $m/e = 171, 169, 167$  (Molekülion); 134, 132 ( $\text{FSO}_2\text{NCl}$ ); 88, 86, 84 ( $\text{NCl}_2$ ); 83 ( $\text{SO}_2\text{F}$ ) und kleinere Bruchstücke. Kryoskopisch in Benzol wurde das Molekulargewicht zu 165 bestimmt.

Das IR-Spektrum (kapillarer Film zwischen AgCl-Platten) zeigt Absorptionen bei ( $\text{cm}^{-1}$ ): 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  $588\text{ cm}^{-1}$ . Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum enthält ein Singulett bei  $\delta_F = -26.5$  ppm (Standard  $\text{CFCl}_3$ , extern). Die isomere Form  $\text{ClSO}_2\text{NClF}$  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  $\text{FSO}_2\text{NSO}$ . 0.25 mol  $\text{ClF}$  werden bei Raumtemperatur so eingeleitet, daß die Temperatur im Kolben  $30^\circ\text{C}$  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  $\text{FSO}_2\text{NSO}$  und (1) nach dem  $^{19}\text{F}$ -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.

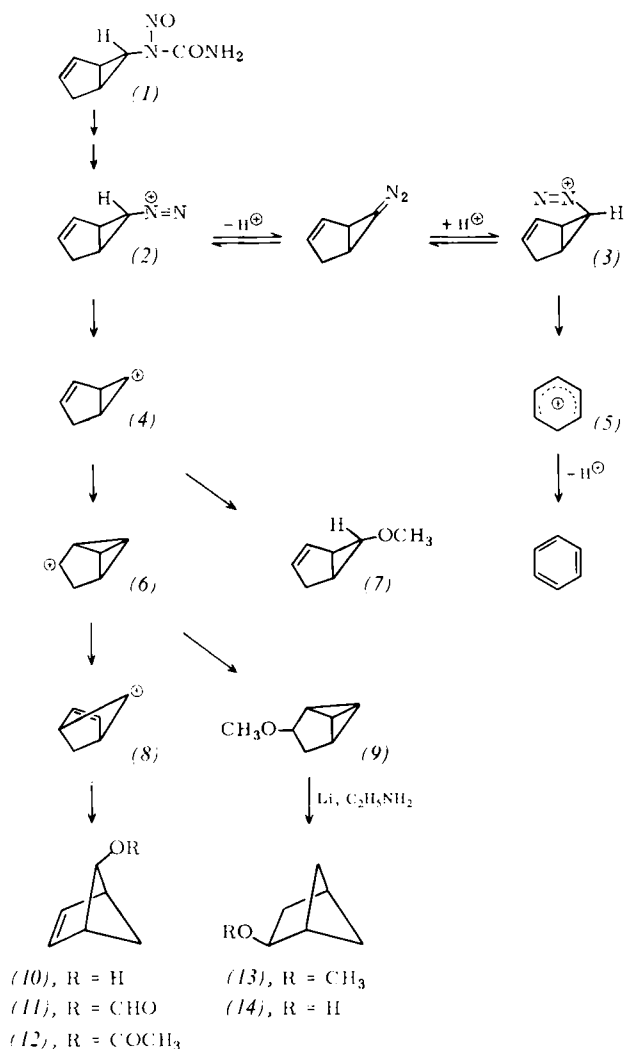
Eingegangen am 11. Januar 1971 [Z 353]

[\*] 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<sup>[5]</sup> 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<sup>[5-7]</sup>.

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.