

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 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 Homoadamantyl-Cyclopropylcarbinyl-Umlagerung, die Umwandlung (2) → (10) eine Homoadamantyl-Homoadamantyl-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].

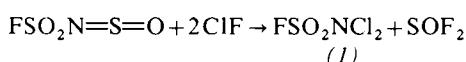
Eingegangen am 8. Januar 1971 [Z 351]

- [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. 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]

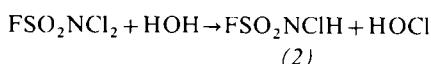
Von Herbert W. Roesky^[4]

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).

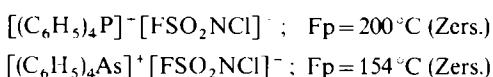


(1) ist eine schwach gelbe, unter reduziertem Druck unzersetzt destillierbare Flüssigkeit: $K_p = 29\text{--}30^\circ\text{C}/75\text{ Torr}$. Beim Aufbewahren zerfällt die Verbindung langsam unter Bildung von Cl₂, N₂ und FSO₂Cl. Sie wurde durch Elementaranalyse sowie anhand des Massenspektrums identifiziert: m/e = 171, 169, 167 (Molekülion); 134, 132 (FSO₂NCl); 88, 86, 84 (NCl₂); 83 (SO₂F) 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 ¹⁹F-NMR-Spektrum enthält ein Singulett bei $\delta_F = -26.5$ ppm (Standard CFCl₃, extern). Die isomere Form CISO₂NClF 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 Ammoniumsalz isoliert werden:



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

Arbeitsvorschrift:

In einen 100 ml fassenden Zweihalsquarkolben mit Einleitungsrohr, Rückflußkühler und aufgesetztem T-Stück zum Spülen mit trockenem Stickstoff gibt man 0.1 mol FSO₂NSO. 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 FSO₂NSO und (1) nach dem ¹⁹F-NMR-Spektrum wahrscheinlich FSO₂NS(O)ClF, $J_{F-F} = 13$ 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).