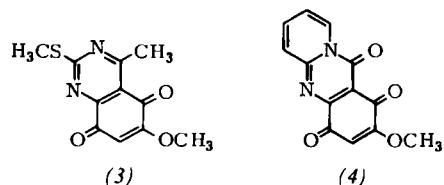


zid und Thiosemicarbazid in siedendem Methanol analog zu Indazolchinonen (*2b*) mit einer substituierten Aminogruppe an C-5, die auch in (*2a*) durch Ersatz der Methoxygruppe eingeführt werden kann. Die Ausbeuten liegen zwischen 73 und 95%. Bei 2-Acylindazolchinonen lässt sich der Acylrest wie bei den Acylimidazolen^[5] leicht durch Hydrolyse abspalten. Bei der Umsetzung von (*1d*) und (*1e*) mit Acetylhydrazin, Semicarbazid und Thiosemicarbazid wird der Acylrest abgespalten.

Das Benzisoxazolchinon (*2c*) entsteht mit 80% Ausbeute aus (*1c*) mit Natriumazid in Methanol. Die 3-Acetyl-2,5-bis(arylamino)-1,4-benzochinone (*1e*)^[11] reagieren mit Hydroxylamin in siedendem Methanol mit ca. 90% Ausbeute zu den Benzisoxazolchinonen (*2d*). Die reduktive Ringöffnung des Isoxazolrings mit Phenylhydrazin oder durch katalytische Hydrierung und anschließende Oxidation der intermedial entstehenden Hydrochinone mit Luft führt zu den 2-Amino-1,4-benzochinonen (*1f*), die auch aus (*1d*) und (*1e*) mit Ammoniak erhalten werden. Die Reaktion ist für die Konstitution der Chinone (*2*) (Tabelle 1) beweisend.



(*1a*) und (*1b*) reagieren mit Verbindungen, die das Strukturelement des Amidins enthalten, zu Chinonen mit an kondensiertem sechsgliedrigem Heterocyclicus: aus (*1a*) entsteht mit *S*-Methylthiuroniumsulfat in Gegenwart von einem Moläquivalent Natriummethanolat in Methanol das 6-Methoxy-4-methyl-2-methylthioindazolin-5,8-chi-

Tabelle 1. Synthetisierte Indazolchinone und Benzisoxazolchinone.

R ¹	R ³	X	Zers.-P. (°C)
(2a)	CH ₃	N—CH ₃	183
	CH ₃	N—C ₆ H ₅	217
	CH ₃	N—C ₆ H ₄ —p-NO ₂	ca. 260
	CH ₃	N—COCH ₃	193
	CH ₃	N—COC ₆ H ₅	222
	CH ₃	N—SO ₂ —C ₆ H ₄ —p-CH ₃	178
	CH ₃	N—SO ₂ —C ₆ H ₄ —p-NO ₂	210
(2b)	CH ₃	NHC ₆ H ₅	228–230
	CH ₃	N(CH ₃) ₂	220
	CH ₃	NHCH ₃	251
	CH ₃	NHC ₆ H ₅	191
	CH ₃	N(CH ₃) ₂	248–260
	CH ₃	NHC ₆ H ₅	277–281
(2c)	OCH ₃	O	241
(2d)	CH ₃	NHC ₆ H ₅	0
	CH ₃	NHC ₆ H ₄ —p-CH ₃	197
	CH ₃	NHC ₆ H ₄ —m-Cl	180
	CH ₃	NHC ₆ H ₄ —o-Cl	199

[1] 9. Mitteilung über die Chemie substituierter Benzochinone. – 8. Mitteilung: W. Schäfer u. A. Aguado, Angew. Chem. 83, 441 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 6 (1971). – Der Inhalt der vorliegenden Arbeit wurde vorgetragen auf der Chemie-Dozententagung, Hamburg, am 16. März 1971.

[2] W. Schäfer u. R. Leute, Chem. Ber. 99, 1632 (1966).

[3] W. Schäfer, R. Leute u. H. Schlude, Tetrahedron Lett. 1967, 4303.

[4] W. Schäfer u. H. Schlude, Tetrahedron Lett. 1967, 4307, 4313.

[5] H. A. Staab, Angew. Chem. 74, 407 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 351 (1962).

non (*3*) mit 65% Ausbeute (Fp = 188 °C), und (*1b*) reagiert mit 2-Aminopyridin zum 7-Methoxy-5-oxo-5*H*-pyrido[2,1-b]chinazolin-6,9-chinon (*4*) mit 79% Ausbeute (Zersetzungspunkt: ca. 290 °C).

Die Konstitution der Verbindungen ist außer durch den Syntheseweg durch Elementaranalysen und spektroskopische Messungen (MS, IR, UV, NMR) gesichert.

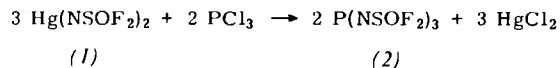
Eingegangen am 25. März 1971 [Z 403b]

Neue Darstellungsmethode für Imidoschwefeloxid-difluoride

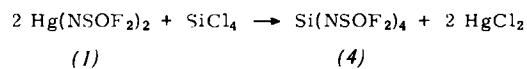
Von Wolfgang Sundermeyer, Achim Roland und Konrad Seppelt^[1]

Nicht immer gelingt es, ein gewünschtes Imidoschwefeloxid-difluorid nach der bislang am meisten angewendeten Methode^[11] der Umsetzung einer NH₂-Gruppe mit Schwefeloxidtetrafluorid darzustellen. Dies ist sowohl durch die relativ große Stabilität des OSF₄ bedingt, als auch dadurch, daß die entsprechenden Amine teils nicht reagieren, teils nicht existent sind, insbesondere solche mit zwei oder mehr NH₂-Gruppen an einem Atom. Folglich sind auch Verbindungen mit mehr als einer NS(O)F₂-Gruppe an einem Atom bisher nur in drei Fällen bekannt und nur durch spezielle Reaktionen zugänglich geworden, nämlich F₂C(NSOF₂)₂, OC(NSOF₂)₂^[2] und das Quecksilber-bis(imidoschwefeloxid-difluorid), Hg(NSOF₂)₂ (*1*)^[3].

Die Synthese letzterer Verbindung und deren Umsetzung mit polaren Halogeniden ergab nunmehr eine Methode zur Einführung der NSOF₂-Gruppe, nach der eine Vielzahl neuer Imidoschwefeloxid-difluoride darstellbar ist. So reagiert Phosphortrichlorid mit (*1*) in Methylchlorid zum Phosphor-tris(imidoschwefeloxid-difluorid) (*2*).



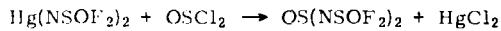
Gleichermaßen erhält man aus Arsentrichlorid das Arsen-tris(imidoschwefeloxid-difluorid), As(NSOF₂)₃ (*3*), während Siliciumtetrachlorid sich zur bisher höchstsubstituierten Verbindung, dem Silicium-tetrakis(imidoschwefeloxid-fluorid) (*4*) umsetzen läßt.



Es ist evident, daß auch Alkyl- oder Aryl-Elementhalogenide dieser Umsetzung unterworfen werden können. Beispielsweise wurden alle Glieder der Reihe (CH₃)_xSi(NSOF₂)_{4-x} dargestellt [*(4a)* bis *(4c)*], und es konnte somit erstmals gezeigt werden, daß auch Verbindungen mit mehr als zwei NSOF₂-Gruppen stabil sind, obgleich die Si—N-Bindung an sich leicht mit S—F-Verbindungen reagiert.

Als bisher interessantestes Beispiel eines Imidoschwefeloxid-difluorids eines Elementes der VI. Hauptgruppe des Periodensystems ist das durch Reaktion von Thionylchlorid entstehende Thionyl-bis(imidoschwefeloxid-difluorid) (*5*) anzusehen.

[*] Prof. Dr. W. Sundermeyer, Dipl.-Chem. A. Roland und Dr. K. Seppelt
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7



(1)

(5)

Obwohl die Analyse und das Massenspektrum auf eine einheitliche Substanz schließen lassen, deuten die spektroskopischen Befunde, insbesondere das ^{19}F -NMR-Spektrum, auf das Vorliegen von Isomeren hin.

Monothioameisensäure^[1]

Von Gerhard Gattow und Rudolf Engler^[1]

Auf die Existenz der Monothioameisensäure HCOSH wird in der Literatur^[2] kurz hingewiesen. – Die freie Säure entsteht bei der Umsetzung von Na[HCOS] bzw. K[HCOS], hergestellt durch Verseifung von Phenylformiat mit NaHS

Tabelle 1. Eigenschaften einiger Imidoschwefeloxiddifluoride.

Verbindung	Ausb. (%)	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	^{19}F -NMR (ppm) [a]	IR-Spektren (cm^{-1}) [c]	vSO	vSN	$\nu_{\text{as},\text{SF}}$	$\nu_{\text{s},\text{SF}}$	sonstige Banden
P(NSOF ₂) ₃ (2)	50	-21.5	48.5/12	-51.7 D [b]	1415 st, br	1238 st	840 st			690, 615, 547, 509, 453, 360
As(NSOF ₂) ₃ (3)	40	-3	38/0.4	-54.9 S	15-1400 st	1215 st	820 st	760 m		645, 618, 550, 505, 430, 320
Si(NSOF ₂) ₄ (4)	30	-39	61/13	-48.4 S	1481-66 st	1308 st	905 st	866 st		737, 641, 608, 550, 485, 460
RSi(NSOF ₂) ₃ (4a)	40	-65	47/12	-49.6 S	1460 st, br	1295 st	900 m	852 st		2982 vCH, 791 γ CH, 772, 705, 550, 520, 467
R ₂ Si(NSOF ₂) ₂ (4b)	84	-86	24/10	-50.6 S	1455 st, br	1289 st	880 st	832 st		2975 $\nu_{\text{as},\text{CH}}$, 2940 $\nu_{\text{s},\text{CH}}$, 801 γ CH, 710, 552, 520, 455
R ₃ Si(NSOF ₂) (4c)	85	-92	85.5/760	-55.9 S	1495 st, br	1275 st	852 st	819 st		(vgl. [3])
OS(NSOF ₂) ₂ (5)	50		56/30	-51.7 D	1415 st	1166 st	865 st	845 m		690, 650, 560, 515, 450
					1234 st					

[a] 24 °C, CFCl_3 äußerer Standard. – S = Singulett, D = Dublett.

[b] $J_{\text{P}-\text{F}} = 4.5$ Hz; ^{31}P -NMR: $\delta = -84.5$ ppm, H_3PO_4 äußerer Standard.

[c] (2) und (3) als Film, alle anderen gasförmig. Versuchsweise Zuordnung.

Arbeitsvorschrift:

15 g (1) werden in ca. 50 ml Methylenchlorid suspendiert (teils gelöst; 5 g/100 ml) und nach Zugabe des umzusetzenden Elementhalogenids (geringer Unterschub, bezogen auf (1); gegebenenfalls verdünnt mit CH_2Cl_2) 5 bis 10 Std. unter Rückfluß erhitzt. Durch fraktionierende Vakuumdestillation können die Produkte bereits analysenrein erhalten werden.

Alle Substanzen sind wasserhelle Flüssigkeiten von unerwartet großer Stabilität und geringer Empfindlichkeit gegen Hydrolyse. Die Siedepunkte liegen ähnlich wie bei den entsprechenden Bromiden (Differenz ca. +7 °C pro NSOF₂-Gruppe). Die physikalischen Daten der durch Elementaranalyse und Massenspektren gesicherten Verbindungen gehen aus Tabelle 1 hervor^[4].

Auf Grund ihrer Reaktionen kann man die OSN-, F₂SN- und F₂S(O)N-Gruppen, wie wir auch durch frühere Versuche zeigen konnten^[3, 5], als pseudohalogenartig bezeichnen, obgleich die entsprechenden Anionen noch nicht isoliert wurden, wohl aber alle N-Halogen-imidoschwefeloxiddifluoride, X—NSOF₂ (X = F, Cl^[6], Br, J^[7]). Folgt man dieser Ansicht, so läge in Verbindung (5) das erste stabile Thionylpseudohalogenid vor (vgl. ^[8]).

Eingegangen am 25. März 1971 [Z 404]

[1] R. Cramer u. D. D. Coffman, J. Org. Chem. 26, 4010 (1961).

[2] O. Glemser u. S. P. v. Halasz, Z. Naturforsch. 23b, 743 (1968); Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 321 (1969).

[3] K. Seppelt u. W. Sundermeyer, Angew. Chem. 82, 931 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 905 (1970).

[4] Den Herren Prof. Dr. E. Fluck und Dr. G. Heckmann, Technische Universität Stuttgart, danken wir für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren, Dr. R. Geist für die Aufnahme der Massenspektren.

[5] W. Verbeek u. W. Sundermeyer, Angew. Chem. 81, 331 (1969); Angew. Chem. Internat. Edit. 8, 376 (1969).

[6] J. K. Ruff, Inorg. Chem. 5, 1787 (1966).

[7] K. Seppelt u. W. Sundermeyer, Z. Naturforsch. 26b, 65 (1971).

[8] P. W. Schenk u. H. Bloching, Chem. Ber. 92, 2333 (1959).

bzw. KHS mit halbkonzentrierter HCl, und kann im Vakuum bei -5 °C aus der Lösung abdestilliert werden.

Die schwach gelbliche Säure ($\text{Fp} = -68 \pm 1$ °C; $d_4^{20} = 1.34 \pm 0.02$ g/ml; $n_D^{20} = 1.4880 \pm 0.0005$; $K_a = 9 \times 10^{-3}$ in H_2O), die bereits bei 30 °C zu [HCOSH]_x polymerisiert, ist in HCCl_3 und H_2CCl_2 sehr gut und in Wasser weniger gut löslich. [HCOSH]_x löst sich praktisch nur noch in Natronlauge unter teilweiser Disproportionierung in $[\text{HCO}_2]^-$ und $[\text{HCS}_2]^-$ ^[3]. Im Massenspektrum von [HCOSH]_x treten neben dem Molekülion bei $m/e = 62$ die Disproportionierungsprodukte bei $m/e = 46$ (HCOOH) und 78 (HCSSH^[4]) im Verhältnis 1:1 sowie in geringen Mengen [HCOSH]₂, aber keine trimeren Einheiten^[4] auf.

Wäßrige Lösungen des [HCOS]⁻-Ions bzw. der monomeren Säure zeigen im sichtbaren und UV-Bereich Absorptionen bei 211 und 247 nm bzw. zusätzlich bei 223 nm. Das ^1H -NMR-Spektrum^[5] von HCOSH enthält zwei Singulets bei $\delta_{\text{C}-\text{H}} = 10.18$ und $\delta_{\text{S}-\text{H}} = 4.66$ ppm. Das Singulett im ^1H -NMR-Spektrum des [HCOS]⁻-Ions (gemessen in D_2O gegen das Na-Salz der 2,2,3,3-Tetra(deuterio-3-trimethylsilyl-propionsäure) bei $\delta = 10.64$ ppm paßt gut in die Reihe der Ionen $[\text{HCO}_2]^-$ bei $\delta = 8.42$ ppm und $[\text{HCS}_2]^-$ bei $\delta = 12.22$ ppm^[3].

IR-Spektrum von [HCOS]⁻: 2810 (m), 1610 (m), 1525 (st), 1352 (m), 946 (m), 844 (st) cm^{-1} ^[6]. IR-Spektrum von HCOSH: 3310 (s), 2850 (m), 2540 (m), 1661 (st), 1339 (m), 1235 (s), 1160 (s), 1050 (s), 946 (st), 727 (st), 692 (st), 666 (st) cm^{-1} ^[6].

Aus den UV- und ^1H -NMR-Spektren ist zu erkennen, daß HCOSH bevorzugt in der Thiolfom vorliegt. Lediglich die schwachen Banden im IR-Spektrum bei 3310 (O—H) und 1235 cm^{-1} (C=S) deuten auf sehr wenig Säure in der Hydroxyform hin. Dies steht in Übereinstimmung mit den an der Monothioessigsäure gewonnenen Untersuchungsergebnissen^[7].

[*] Prof. Dr. G. Gattow und Dipl.-Chem. R. Engler
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität
65 Mainz, Joh.-Joachim-Becher-Weg 24