

Azoalkane durch anodische Oxidation der Anionen von *N,N'*-Dialkylsulfamiden^[**]

Von Reinhold Bauer und Hartmut Wendt^[*]

Die Hypochlorit-Oxidation von Ammoniak, Alkylsulfamiden oder geminalen Diaminen ist eine allgemein anwendbare Synthesemethode für Hydrazin, Alkylhydrazine und Azoalkane^[1]. Die anodische Oxidation von Anionen primärer und sekundärer Amine in aprotischen Lösungsmitteln eröffnet einen weiteren Zugang zu N—N-Kupplungsprodukten^[2]. Dieses elektrochemische Verfahren kann auch auf die Anionen von *N,N'*-Dialkylsulfamiden (1) angewendet werden und bietet so eine Möglichkeit zu anodischen NN-Verknüpfungen in protonischen Lösungsmitteln, wobei man in einer selektiven Reaktion mit ungefähr 90 % Stoffausbeute und attraktiven Stromausbeuten Azoalkane erhält. In Tabelle 1 sind die anodischen Halbstufenpotentiale einiger Sulfamide (1) und ihrer Monoanionen (2) aufgeführt. Die Anionen lassen sich in einem 1e-Schritt bei Potentialen oxidieren, die um 600–800 mV negativer sind als die Halbstufenpotentiale der entsprechenden Sulfamide. Oxidationsprodukte sind die Azoalkane (4). Tabelle 2 gibt Stoff- und Stromausbeuten für die potentiostatische Oxidation von (2) an.

Tabelle 1. Anodische Halbstufenpotentiale von *N,N'*-Dialkylsulfamiden und deren Anionen in Methanol an einer C-Elektrode mit 0.1 M *n*Bu₄BF₄ als Leitsalz ($E_{1/2}$ [mV] gemessen gegen wäßrige gesättigte Kalomelelektrode).

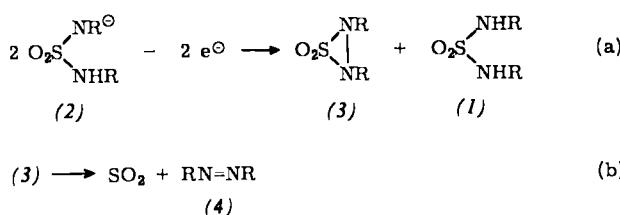
R	RHN—SO ₂ —NHR (1)	RHN—SO ₂ —NR [⊖] Li [⊕] (2)
<i>n</i> -Butyl	1655	850
<i>tert</i> -Butyl	1650	1000
Cyclohexyl	1520	880
Adamantyl	1510	910

Tabelle 2. Stoff- und Stromausbeuten für einige Reaktionen (2) → (4) in Methanol an C- und Pt-Anoden.

RN=NR (4), R	Stoffausbeute [%]		Stromausbeute [%] [a]	
	Kohle	Platin	Kohle	Platin
<i>n</i> -Butyl	88	94	68	72
<i>tert</i> -Butyl	81	84	63	62
Cyclohexyl	90	93	74	77
Adamantyl	78	79	61	60

[a] Berechnet unter Annahme eines Verbrauchs von zwei Elektronen pro Molekül Azoalkan gemäß Reaktionsgleichungen (a) und (b).

Die detaillierte Untersuchung zeigt, daß als primäres Produkt der formalen 1e-Oxidation (in Wirklichkeit handelt es sich um eine Folge von Ladungsübertritt, Deprotonierung und zweitem Ladungsübertritt) ein Thiadiaziridin-1,1-dioxid (3) gebildet wird [Gl. (a)], das im Falle des *N,N'*-Diadamantyl-



[*] Prof. Dr. H. Wendt, Dipl.-Ing. R. Bauer
Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 20, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Derivats in geringem Anteil (10 %) neben dem 1,1'-Azoadamantan isoliert werden konnte. Die dreigliedrigen Heterocyclen mit weniger voluminösen *N*-Alkylgruppen zerfallen in bekannter Weise zu SO₂ und den Azoalkanen (4)^[3] [Gl. (b)].

Die anodische Oxidation von *N,N'*-Dialkylsulfamiden ohne Zusatz von Base ergibt nur Spaltungsprodukte und keine intramolekulare NN-Verknüpfung. Da Azoalkane leicht katalytisch zu Hydrazinen hydriert werden können, lassen sich auf diesem Wege auch symmetrisch substituierte Hydrazine darstellen^[4]. Durch die direkte elektrochemische Umsetzung von N-Anionen in protonischen Lösungsmitteln kann auf die Verwendung von Chlor oder Hypochlorit verzichtet werden.

Arbeitsvorschrift

5.20 g (0.02 mol) *N,N'*-Dicyclohexylsulfamid werden in wasserfreiem Methanol gelöst und durch Zugabe einer äquivalenten Menge Li-Methanolat in das Lithiumsalz umgewandelt. Diese Lösung wird bei kontrolliertem Potential in einer geteilten Zelle unter Inertgas an einer Kohleelektrode bei 273 K elektrolysiert. Nach Verbrauch von 0.04 F wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand zweimal mit je 50 ml *n*-Pentan extrahiert. Aus den vereinigten Extrakten erhält man nach Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Solvens 2.73 g Azocyclohexan (90 % Stoffausbeute bei 74 % Stromausbeute), F_p = 307 K (Lit. ^[5] 307.5 K). Das Produkt wurde durch Vergleich seiner spektroskopischen Daten (MS, IR, UV, ¹H-NMR) mit denen einer nach Ohme et al.^[6] bereiteten Probe identifiziert.

Eingegangen am 20. Februar 1978 [Z 956]

- [1] R. Ohme, A. Zubek, Z. Chem. 8, 41 (1968); R. Ohme, E. Schmitz, Angew. Chem. 77, 429 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 433 (1965).
- [2] R. Bauer, H. Wendt, Angew. Chem. 90, 214 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 202 (1978).
- [3] H. Quast, F. Kees, Chem. Ber. 110, 1780 (1977); J. W. Timberlake, M. L. Hodges, A. W. Garner, Tetrahedron Lett. 1973, 3843; J. W. Timberlake, M. L. Hodges, J. Am. Chem. Soc. 95, 634 (1973).
- [4] J. C. Stowell, J. Org. Chem. 32, 2360 (1967).
- [5] H. H. Harkins, H. L. Lochte, J. Am. Chem. Soc. 46, 450 (1924).
- [6] R. Ohme, H. Preuschhof, Justus Liebigs Ann. Chem. 713, 74 (1968).

Höchste Elektronegativitäten^[**]

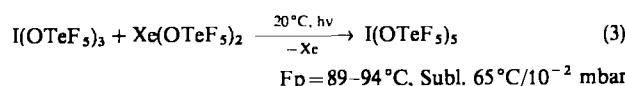
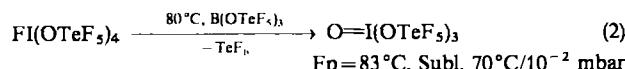
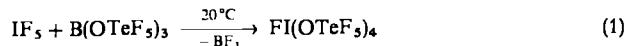
Von Dieter Lenz und Konrad Seppelt^[*]

Es erscheint ausgeschlossen, daß einem Atom in einem Molekül eine höhere Elektronegativität als die eines Fluoratoms zukommt. Das Substitutionsverhalten der Liganden —OSeF₅ und —OTeF₅^[1] führte uns nun jedoch zum Schluß, daß diese Gruppen auf einer Elektronegativitätsskala höher als Fluor einzustufen sind, zumindest im Sinne der Elektronenpaarabstößungs(VSEPR)-Theorie^[2].

IF₅ reagiert mit dem Ligandenüberträger B(OTeF₅)₃ unter Erhaltung des quadratisch-pyramidalen Molekülgerüstes nur bis zu FI(OTeF₅)₄, wobei das Fluoratom in axialer Stellung verbleibt [Gl. (1)]. Der Versuch, vollständige Substitution zu erreichen, schlug fehl [Gl. (2)]. Nur durch Oxidation von I(OTeF₅)₃^[3] ließ sich das zur Gänze substituierte I(OTeF₅)₅ erhalten [Gl. (3)].

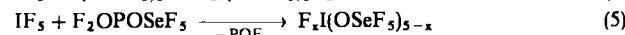
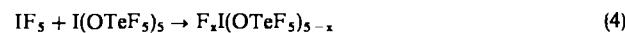
[*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. D. Lenz
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Die quadratisch-pyramidalen Anordnungen der Liganden in $\text{I}(\text{OTeF}_5)_5$ ist dadurch gesichert, daß das ^{19}F -NMR-Spektrum zwei verschiedene OTeF_5 -Signale im Intensitätsverhältnis 1:4 zeigt.

$\text{I}(\text{OTeF}_5)_5$ löst sich in IF_5 unter Kommutierung zu Austauschprodukten der Reihe $\text{F}_x\text{I}(\text{OTeF}_5)_{5-x}$, deren Selenanaloge $\text{F}_x\text{I}(\text{OSeF}_5)_{5-x}$ durch Ligandentransfer mit $\text{F}_2\text{OPOSeF}_5$ hergestellt werden konnten:



Die strukturelle Untersuchung dieser gemischtsubstituierten Verbindungen durch ^{19}F -NMR-Analyse zeigt, daß die axiale Position der quadratischen Pyramide immer von einem Fluor-

Um diesen qualitativen Befund über extreme Elektronegativität genauer zu erfassen, wurden für Modellverbindungen $\text{POF}_2-\text{OTeF}_5$, $\text{POF}_2-\text{OSeF}_5$, POF_3 , POF_2Cl u.a. in bekannter Weise die Gruppenelektronegativität mit der $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung, der ^{31}P -Kernresonanz und der P-F-Kopp lungskonstante korreliert. In allen drei Fällen resultieren für $-\text{OSeF}_5$ und $-\text{OTeF}_5$ Elektronegativitäten, die etwa gleich der des Fluors sind^[6].

Als Deutung für diese abnorme Elektronegativität bietet sich an, daß die Häufung von fünf Fluoratomen pro Ligand einen induktiven Effekt ausübt. Darüber hinaus macht sich – wie an den Derivaten F_5SOSF_5 , $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ und $\text{F}_5\text{TeOTeF}_5$ nachgewiesen – ein starker Elektronenabzug am Sauerstoff in wahrscheinlich d-Orbitale der Chalkogene bemerkbar, ebenfalls begünstigt durch die kontrahierende Wirkung der fünf Fluoratome auf diese Orbitale^[1a].

Eingegangen am 14. Februar 1978 [Z 939a]

- [1] a) H. Oberhammer, K. Seppelt, Angew. Chem. 90, 66 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 69 (1978); b) H. Pritzkow, K. Seppelt, Inorg. Chem. 16, 2685 (1977); c) D. Lenz, H. Pritzkow, K. Seppelt, Angew. Chem. 89, 741 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 729 (1977).
- [2] R. J. Gillespie, Angew. Chem. 79, 885 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 819 (1967).
- [3] K. Seppelt, Chem. Ber. 106, 1920 (1973).
- [4] L. M. Yagupolskii, V. V. Lyalin, V. V. Orda, L. A. Alekseyeva, Zh. Obshch. Khim. 38, 2813 (1968); G. Oates, J. M. Winfield, Inorg. Chem.

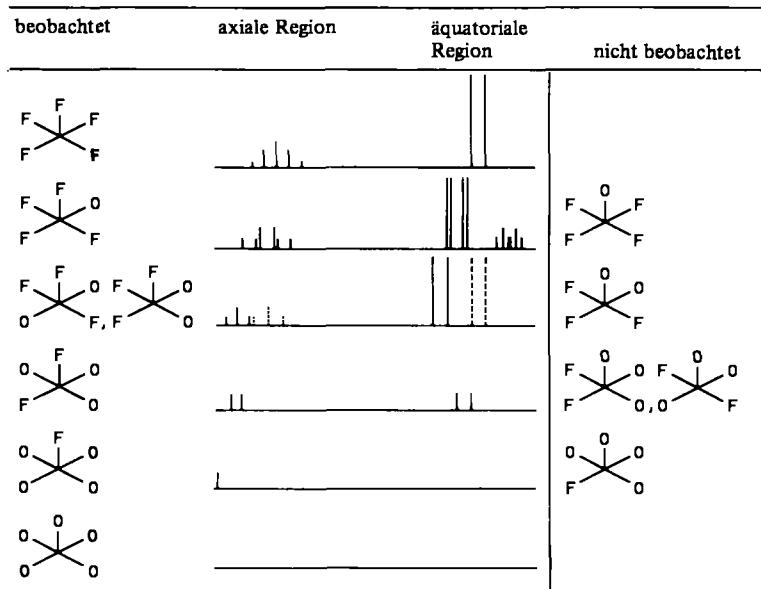


Abb. 1. ^{19}F -NMR-Spektren von $\text{IF}_x(\text{OSeF}_5)_{5-x}$ sowie $\text{IF}_x(\text{OTeF}_5)_{5-x}$. In der schematischen Darstellung wurden die Signale der F_xSeO_- und F_xTeO_- -Gruppen (symbolisiert durch O) weggelassen.

atom besetzt wird (Abb. 1). Die Zuordnung wird dadurch erleichtert, daß die axialen und äquatorialen Fluorresonanzen in verschiedenen Bereichen und mit charakteristischen Kopp lungskonstanten auftreten.

Die axiale Position ist nach den VSEPR-Regeln^[2] dem weniger elektronegativen Liganden vorbehalten, wie auch bisher für $-\text{OCH}_3$ und $-\text{C}_n\text{F}_m$ gefunden^[4, 5].

Aus dem Ergebnis unserer Messungen folgern wir daher, daß beide Liganden $-\text{OSeF}_5$ und $-\text{OTeF}_5$ elektronegativer als Fluor sind. Dies erklärt auch, warum in Reaktion (1) nur $\text{FI}(\text{OTeF}_5)_4$ gebildet wird, weil der extrem elektronegative Ligand die axiale Position nach Möglichkeit meidet. Sterische Effekte können die Bevorzugung der äquatorialen Position nicht bewirken, denn Kristallstrukturuntersuchungen an den sehr ähnlichen Verbindungen $\text{trans-F}_2\text{Te}(\text{OTeF}_5)_4$ und $\text{Te}(\text{OTeF}_5)_6$ schließen eine gegenseitige Behinderung der OTeF_5 -Gruppen aus^[1b, c].

Lett. 8, 1093 (1972); J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 119; G. Oates, J. M. Winfield, O. R. Chambers, ibid. 1974, 1380.

[5] D. Naumann, M. Schmeisser, L. Deneken, J. Inorg. Nucl. Chem., H. H. Hyman Mem. Vol. 1976, 13.

[6] D. Lenz, K. Seppelt, Chem. Ber., im Druck.

Xenon-tetrakis(pentafluoroorthotellurat), $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$ ^[**]

Von Dieter Lenz und Konrad Seppelt^[*]

Die Chemie des vierwertigen Xenons blieb bisher auf XeF_4 beschränkt, das durch Hydrolyse in sehr instabiles XeOF_2

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. D. Lenz
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.