

die Bestimmung von ΔV^\ddagger durch Hochdruckuntersuchungen Informationen zur Solvatstruktur liefern kann, die aus den übrigen Aktivierungsparametern nicht ableitbar sind.

Experimentelles

ΔV^\ddagger wurde aus der Druckabhängigkeit der ^1H -NMR-Signale der NCH_3 -Gruppen zwischen 0.1 und 150 MPa abgeleitet. Die Umklappgeschwindigkeit wurde durch Computersimulation der austauschverbreiterten Spektren im Bereich der Koaleszenztemperatur T_c bestimmt (T_c : 370–380 K), Meßfrequenz: 100.1 MHz. Details der Hochdruckanordnung und des Auswertverfahrens sind in früheren Publikationen angegeben^[2,3].

Eingegangen am 4. Dezember 1979 [Z 620]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

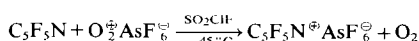
- [1] L. M. Jackman in L. M. Jackman, F. A. Cotton: Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Academic Press, New York 1975.
[2] R. Rauchschwalbe, G. Völkel, E. Lang, H.-D. Lüdemann, J. Chem. Res. (S) 448, (M) 5325 (1978).
[3] G. Völkel, E. Lang, H.-D. Lüdemann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 722 (1979).

Das Pentafluorpyridin-Kation $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}^{+}$

Von Klaus Züchner, Thomas J. Richardson, Oskar Glemser und Neil Bartlett^[*]

Professor Fritz Seel zum 65. Geburtstag gewidmet

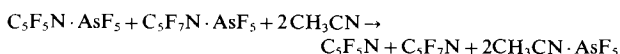
Salze des Hexafluorbenzol-Kations C_6F_6^+ wurden durch Einelektronenoxidation von C_6F_6 mit O_2^+X^- ($\text{X}^- = \text{AsF}_6^-$, SbF_6^- , $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$) in WF_6 erhalten^[1]. Obschon viele Radikalkationen aromatischer Moleküle in Lösung spektroskopisch nachgewiesen worden waren, gelang somit erstmalig die Isolierung einer solchen paramagnetischen Spezies. Wir konnten jetzt auch Pentafluorpyridin als ersten Heterocyclus mit $\text{O}_2^+\text{AsF}_6^-$ in SO_2ClF als Lösungsmittel und Moderator oxidieren:



Das in feuchtem Zustand tiefblaue suspendierte Produkt ist in SO_2ClF nur wenig löslich. Sein ESR-Spektrum in SO_2ClF zeigt ein breites Singulett bei $g = 2.0032$. Beim Abziehen des Lösungsmittels sowie des unverbrauchten $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ bei -22°C bleibt ein blaßblaues Pulver zurück. Dieses zersetzt sich bei 0°C , und es entsteht eine weiße kristalline Substanz, deren physikalische Eigenschaften, insbesondere Raman- und Massenspektrum, von einer 1:1-Mischung der molekularen Addukte $\text{C}_5\text{F}_5\text{N} \cdot \text{AsF}_5$ ^[2] und $\text{C}_5\text{F}_7\text{N} \cdot \text{AsF}_5$ herrühren (vgl. Tabelle 1)^[3], entsprechend der Disproportionierung



Mit Acetonitril lassen sich die heterocyclischen Komponenten aus dem Adduktgemisch freisetzen:



[*] Prof. Dr. O. Glemser, Dr. K. Züchner
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Prof. Dr. N. Bartlett, Dr. T. J. Richardson
Department of Chemistry, University of California
Material and Molecular Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, Calif. 94720 (USA)

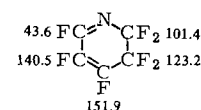
[**] Diese Arbeit wurde vom U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences, unterstützt. N. B. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für den U.S. Senior Scientist Award. Prof. R. D. Chambers danken wir für Perfluorpyridin und Prof. A. Weller für Hilfe bei der Aufnahme der ESR-Spektren.

Tabelle 1. Raman-Daten [cm^{-1}] von $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ und seinen Derivaten.

Schwingung [a]	$\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ [a]	$\text{C}_5\text{F}_5\text{N} \cdot \text{AsF}_5$ [b]	$\text{C}_5\text{F}_5\text{NH}^+\text{AsF}_6^-$ [c]
C-F def.	174 w		
	224 w	225 w	219 (1)
	273 (2)	285 (1)	270 (1)
	310 (1)	304 (1)	
Ring (?)	353 (6)	348 w	349 (1)
			354 (1)
			370 (1) [d]
	428 (7)	409 (3)	410 (2)
	457 (7)	453 (4)	446 (3)
	476 (7)	490 (2)	478 (2)
			527 (1)
	593 (9)	596 (10)	593 (10)
	620 (3)	643 (2)	
		668 (6)	
C-F def.	694 (5)	673 (1)	673 (3)
	706 (3)	713 (3) [e]	
C—C twist	736 (2)	720 (2)	738 (3)
		754 (1) [f]	
comb.	857 (1)		812 (3)
C—F str.	1154 (2)		
	1172 (5)		
comb.	1243 (1)		1217 (1)
C—F str.	1285 (5)		1290 (1)
	1420 (5)		
comb.	1473 (1)		
Ring str.	1492 (1)		
	1529 (4)		
	1650 (4)		
N—H str.			3002 (1)

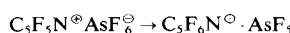
[a] Zuordnung nach [5]; [b] Festkörperspektrum; [c] Herstellung nach der Methode von Chambers et al. [6]; [d] ν_5 (AsF_6^-); [e] ν (AsF_5); [f] ν (AsF_5).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt, daß $\text{C}_5\text{F}_7\text{N}$ allein aus dem Heptafluor-1-aza-1,3-cyclohexadien^[4]

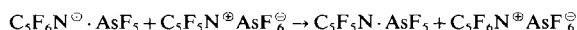


besteht (δ -Werte rel. CCl_3F int.).

Warum die Thermolyse von $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}^+\text{AsF}_6^-$ nur das Addukt des 1,3-Diens $\text{C}_5\text{F}_7\text{N}$ und nicht das des 1,4-Diens ergibt, erklären wir wie folgt: Da die Disproportionierung im festen Zustand und bei relativ niedriger Temperatur abläuft, sollte eine geringe Aktivierungsenergie erforderlich sein und die Verteilung der Moleküle im Festkörper die möglichen Reaktionsprodukte einschränken. Wahrscheinlich ist der erste Schritt ein F^\ominus -Transfer vom Anion zum Kation, der mit einer Verschiebung des einsamen Elektronenpaares vom N- zum As-Atom einhergeht:



Trifft dies zu, dann lassen die Ladungsdichtewerte nach Chambers et al.^[4a] es als möglich erscheinen, daß das zum $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}^+$ übertragene F^\ominus an ein Kohlenstoffatom gebunden wird, das dem Stickstoffatom benachbart ist. Eine Redoxreaktion mit dem noch vorhandenen Salz



könnte der nächste Schritt sein.

Auf analoge Weise könnte die Bildung von $\text{C}_5\text{F}_7\text{N}$ aus $\text{C}_5\text{F}_6\text{N}^\ominus$ durch eine geringfügige Verschiebung von F^\ominus aus AsF_5 initiiert werden, gekoppelt mit einer Säure-Base-Wechselwirkung, welche das Addukt $\text{C}_5\text{NF}_7 \cdot \text{AsF}_5$ erzeugt.

In einem Quarz- oder Teflon-FEP-Reaktionsgefäß, das mit einer Monel-Vakuumpumpe verbunden ist, werden 0.5 mol O_2AsF_6 vorgelegt. 0.5 mol SO_2ClF und 0.5 mol $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ werden bei -196°C auf den Festkörper kondensiert. Beim Erwärmen auf -45°C tritt O_2 -Entwicklung ein. Zersetzung von 1 mol des Salzes bei -20°C ergibt 0.5 mol des ursprünglichen Pentafluorpyridins und 0.5 mol Heptafluor-1-aza-1,3-cyclohexadien, beide als AsF_5 -Addukte (1:1).

Eingegangen am 14. Juli 1980 [Z 619]

- [1] T. J. Richardson, N. Bartlett, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 427.
 [2] Reines $\text{C}_5\text{F}_5\text{N} \cdot \text{AsF}_5$ wurde durch tensimetrische Titration der Komponenten hergestellt. Sein Raman-Spektrum und sein Debye-Scherrer-Diagramm sind identisch mit denen des Disproportionierungsproduktes nachdem das flüchtigere $\text{C}_5\text{F}_5\text{N} \cdot \text{AsF}_5$ im Vakuum abgezogen wurde.
 [3] Die Reaktion von $\text{O}_2\text{Sb}_2\text{F}_{11}$ mit $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ ergab ein dem $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}^+\text{AsF}_6^-$ ähnliches Produkt. Anders als beim entsprechenden $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}^+\text{AsF}_6^-$ -Fluoroantimonat(v) ist jedoch die thermische Stabilität nicht größer als die des Hexafluoroarsenats.
 [4] a) R. D. Chambers, D. T. Clark, T. F. Holmes, W. K. R. Musgrave, I. Ritchie, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1974, 114; b) I. J. Hotchkiss, R. Stephens, J. C. Tatlow, J. Fluorine Chem. 10, 541 (1977).
 [5] D. A. Long, R. T. Bailey, Trans. Faraday Soc. 59, 599 (1963).
 [6] S. L. Bell, R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave, J. G. Thorpe, J. Fluorine Chem. 1, 51 (1971).

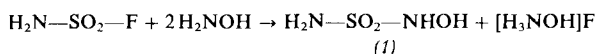
N-(Amidosulfonyl)hydroxylamin, $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{NHOH}^{[*]}$

Von Michael Boldhaus, Klaus Brink und Claus Bliefert^[*]

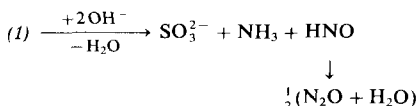
Professor Fritz Seel zum 65. Geburtstag gewidmet

Während zwei Amide von Hydrazinsulfonsäuren beschrieben wurden^[1], gibt es bisher noch kein unsubstituiertes Amid einer der fünf verschiedenen Hydroxylaminsulfonsäuren. Bekannt sind lediglich zwei Derivate des Amids der Hydroxylamin-N-sulfonsäure, nämlich $\text{H}_3\text{N}-\text{SO}_2-\text{NHOCH}_3$ ^[2a] und $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NHOH}$ ^[2b].

Bei der Reaktion von Amidosulfonylfluorid mit in Ethanol gelöstem Hydroxylamin bildet sich N-(Amidosulfonyl)hydroxylamin (1) (Hydroxysulfamid).



(1) ist ein farbloser kristalliner Feststoff ($\text{Fp} = 86-87^\circ\text{C}$), der sich nur mit geringer Ausbeute (ca. 2%) rein isolieren läßt. Die neue Verbindung wurde durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und spektroskopische Daten identifiziert. Sie ist unter Normalbedingungen stabil und nicht hygroskopisch. Ihre wäßrigen Lösungen reagieren neutral. (1) ist gut löslich in Wasser und Dimethylsulfoxid, schlechter in Methanol und Ethanol, sehr wenig löslich in Ether. Alkalische Hydrolyse führt wie bei anderen Sulfhydroxamsäuren $\text{R}-\text{SO}_2-\text{NHOH}$ ^[3] zu Nitrosylwasserstoff (Nachweis als $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}]$ ^[4]).



Arbeitsvorschrift

Zu 45 g (1.36 mol) Hydroxylamin in 750 ml Ethanol werden unter Rühren 33.7 g (0.34 mol) Amidosulfonylfluorid

[*] Prof. Dr. C. Bliefert, Ing. (grad.) M. Boldhaus, Ing. (grad.) K. Brink
 Fachbereich Chemieingenieurwesen der Fachhochschule Münster
 Postfach 1220, D-4430 Steinfurt 1

[**] 2. Mitteilung über Amide von Hydroxylaminsulfonsäuren. Wir danken der Hoechst AG, Frankfurt am Main, für Chlorsulfonylisocyanat. – 1. Mitteilung: [2b].

während 1 h so zugetropft, daß die Temperatur im Reaktionsgefäß 0°C nicht überschreitet. Man dekantiert die alkoholische Lösung und damit den in größerem Anteil entstandenen Amidosulfonsäure-ethylester ab. Das zurückbleibende trübe Öl (ca. 80 g) wird mit 120 g wasserfreiem Natriumsulfat aufgenommen und 3 d in einer Soxhlet-Apparatur mit Ether extrahiert. Man erhält so ein von Hydroxylammoniumfluorid freies Öl (ca. 4 g), aus dem sich durch erneute Extraktion mit Ethanol (1) als farblose viskose Flüssigkeit gewinnen läßt. Nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur kristallisieren 0.8 g (1) aus.

IR (cm^{-1} , rel. Int.): 3350 (vs, sh), 3200 (vs, br), 2840 (m, sh), 1615 (w), 1540 (m), 1370 (vs, sh), 1340 (vs), 1170 (vs), 985 (w), 905 (w), 710 (m, br), 570 (m), 530 (w) (KBr-Preßling).

MS (m/e , rel. Int.): 96 (5), 82 (5), 81 (10), 80 (100), 65 (43), 64 (66), 63 (7), 49 (4), 48 (51), 47 (8), 46 (24), 33 (74), 32 (48), 31 (19), 30 (63), 28 (26), 18 (81), 17 (57), 16 (20) (70 eV, 50°C).

Eingegangen am 13. Dezember 1979 [Z 617]

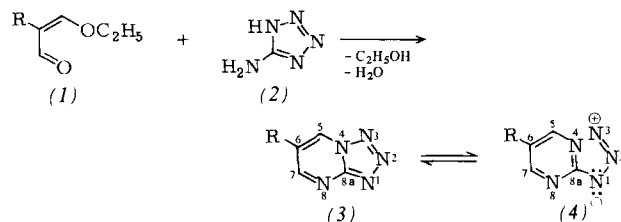
- [1] R. Appel, G. Berger, Chem. Ber. 91, 1339 (1958); R. Appel, W. Senkpiel, ibid. 92, 1102 (1959).
 [2] a) R. Ohme, H. Preuschhof, Justus Liebigs Ann. Chem. 713, 74 (1968); b) J. Oettle, K. Brink, G. Morawietz, M. Backhaus, M. Boldhaus, C. Bliefert, Z. Naturforsch. B 33, 1193 (1978).
 [3] Vgl. z. B. K. Brink, W. Gombler, C. Bliefert, Z. Anorg. Allg. Chem. 429, 255 (1977); U. Hermann, M. Yaktapour, C. Bliefert, Z. Naturforsch. B 33, 574 (1978).
 [4] R. Nast, E. Proeschel, Z. Anorg. Allg. Chem. 256, 160 (1948).

^{15}N -NMR-spektroskopischer Nachweis des Tetrazolo[1,5-a]pyrimidin/2-Azidopyrimidin-Gleichgewichts^[**]

Von W. E. Hull, M. Künstlinger und Eberhard Breitmaier^[*]

Die Tetrazol-Azid-Valenzisomerie wurde bisher ^1H -NMR-spektroskopisch und durch 1,3-dipolare Cycloaddition untersucht^[1]. Eine direkte und aussagekräftige Meßsonde für das Tetrazol-Azid-Gleichgewicht ist die ^{15}N -Kernresonanz. Ihre Anwendung scheiterte bisher an der sehr geringen natürlichen ^{15}N -Konzentration (0.37%) und dem Fehlen hinreichend konzentrierter Proben.

Durch Cyclisierung von 2-Alkyl-3-ethoxyacroleinen (1) mit 5-Aminotetrazol (2) konnten wir jetzt Tetrazolo[1,5-a]pyrimidine (3) herstellen, deren Gleichgewicht mit den 2-Azidopyrimidinen (4) (Tabelle 1) sich besonders gut durch



[*] Prof. Dr. E. Breitmaier, Dipl.-Chem. M. Künstlinger
 Institut für Organische Chemie und Biochemie
 der Universität
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1
 Dr. W. E. Hull
 Bruker Analytische Meßtechnik
 Silberstreifen, D-7512 Karlsruhe-Forchheim

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.