

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

Experimentelles

ΔV^+ wurde aus der Druckabhängigkeit der $^1\text{H-NMR}$ -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 Auswerteverfahrens sind in früheren Publikationen angegeben^[2,3].

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

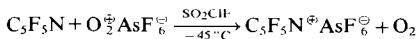
- [1] L. M. Jackman in L. M. Jackman, F. A. Cotton: Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Academic Press, New York 1975.
[2] R. Rauchschwalbe, G. Völkel, E. Lang, H.-D. Lüdemann, J. Chem. Res. (S) 448, (M) 5325 (1978).
[3] G. Völkel, E. Lang, H.-D. Lüdemann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83,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

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

Von Klaus Züchner, Thomas J. Richardson, Oskar Glemser und Neil Bartlett^{1*}

Professor Fritz Seel zum 65. Geburtstag gewidmet

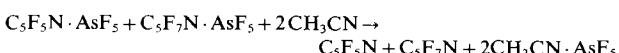
Salze des Hexafluorbenzol-Kations C_6F_5^+ wurden durch Einelektronenoxidation von C_6F_6 mit $\text{O}_2^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ ($\text{X}^{\ominus} = \text{AsF}_6^{\ominus}$, SbF_6^{\ominus} , $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^{\ominus}$) in WF_6 erhalten^[1]. Obschon viele Radikal-kationen aromatischer Moleküle in Lösung spektroskopisch nachgewiesen worden waren, gelang somit erstmalig die Isolierung einer solchen paramagnetischen Spezies. Wir konnten jetzt auch Pentafluorpyridin als ersten Heterocyclopus mit $\text{O}_2^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$ in SO_2ClF als Lösungsmittel und Moderator oxidierten:



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)

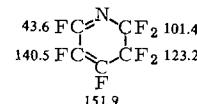
[**] Diese Arbeit wurde vom U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences, unterstützt. N. B. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für den U.S. Senior Scientist Award. Prof. R. D. Chambers danken wir für Perfluorpyridin und Prof. A. Weller für Hilfe bei der Aufnahme der ESR-Spektren.

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

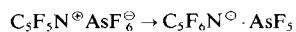
[a] Zuordnung nach [5]; [b] Festkörperspektrum; [c] Herstellung nach der Methode von Chambers et al. [6]; [d] ν_s (AsF_6^{\ominus}); [e] ν (AsF_6^{\ominus}); [f] ν (AsF_5^{\ominus}).

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

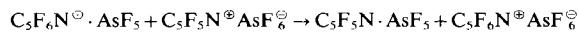


besteht (δ -Werte rel. CCl_3F int.).

Warum die Thermolyse von $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$ nur das Addukt des 1,3-Diens $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ 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 Aktivierungsergie 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 $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}^{\oplus}$ 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 $\text{C}_5\text{F}_6\text{N}^{\oplus}$ durch eine geringfügige Verschiebung von F^{\ominus} aus AsF_6^{\ominus} initiiert werden, gekoppelt mit einer Säure-Base-Wechselwirkung, welche das Addukt $\text{C}_5\text{NF}_7 \cdot \text{AsF}_5$ erzeugt.

Arbeitsvorschrift

In einem Quarz- oder Teflon-FEP-Reaktionsgefäß, das mit einer Monel-Vakuumapparatur verbunden ist, werden 0.5 mol $O_2^{\oplus}AsF_6^{\ominus}$ vorgelegt. 0.5 mol SO_2ClF und 0.5 mol C_5F_5N werden bei $-196^{\circ}C$ auf den Festkörper kondensiert. Beim Erwärmen auf $-45^{\circ}C$ tritt O_2 -Entwicklung ein. Zersetzung von 1 mol des Salzes bei $-20^{\circ}C$ 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 $C_5F_5N \cdot AsF_5$ wurde durch tensimetrische Titration der Komponenten hergestellt. Sein Raman-Spektrum und sein Debye-Scherrer-Diagramm sind identisch mit denen des Disproportionierungsproduktes nachdem das flüchtige $C_5F_5N \cdot AsF_5$ im Vakuum abgezogen wurde.
- [3] Die Reaktion von $O_2^{\oplus}Sb_2F_{11}^{\ominus}$ mit C_5F_5N ergab ein dem $C_5F_5N \cdot AsF_5$ ähnliches Produkt. Anders als beim entsprechenden $C_6F_5^{\oplus} \cdot AsF_6^{\ominus}$ ist jedoch die thermische Stabilität nicht größer als die des Hexafluoroaromaticen.
- [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).

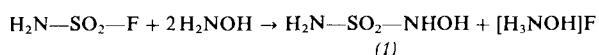
N-(Amidosulfonyl)hydroxylamin, H_2NSO_2NHOH [**]

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

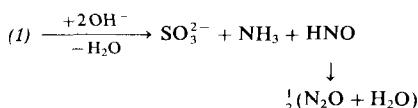
Professor Fritz Seel zum 65. Geburtstag gewidmet

Während zwei Amide von Hydrazinsulfinsäuren beschrieben wurden^[1], gibt es bisher noch kein unsubstituiertes Amid einer der fünf verschiedenen Hydroxylaminsulfinsäuren. Bekannt sind lediglich zwei Derivate des Amids der Hydroxylamin-N-sulfinsäure, nämlich $H_2N-SO_2-NHOCH_3$ ^[2a] und $(CH_3)_2N-SO_2-NHOH$ ^[2b].

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



(1) ist ein farbloser kristalliner Feststoff ($F_p = 86-87^{\circ}C$), 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 Sulfhydraxinsäuren $R-SO_2-NHOH$ ^[3] zu Nitrosylwasserstoff (Nachweis als $K_2[Ni(CN)_3NO]$ ^[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 Hydroxylaminsulfinsäuren. Wir danken der Hoechst AG, Frankfurt am Main, für Chlorsulfonylisocyanat. – 1. Mitteilung: [2b].

während 1 h so zugetropft, daß die Temperatur im Reaktionsgefäß $0^{\circ}C$ nicht überschreitet. Man dekantiert die alkoholische Lösung und damit den in größerem Anteil entstandenen Amidosulfinsäure-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. Oettke, 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).

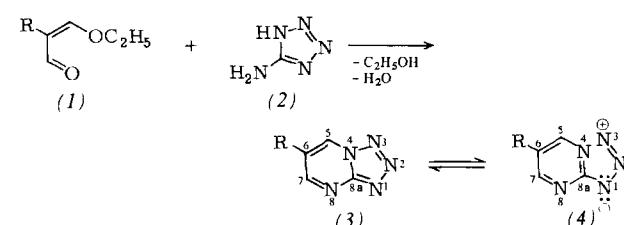
[4] R. Nast, E. Proeschel, Z. Anorg. Allg. Chem. 256, 160 (1948).

¹⁵N-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 ¹⁵N-Kernresonanz. Ihre Anwendung scheiterte bisher an der sehr geringen natürlichen ¹⁵N-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-Forschheim

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