

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 $C_6F_6^{\oplus} \cdot$ Fluoroantimonat(v) ist jedoch die thermische Stabilität nicht größer als die des Hexafluoroaromatics.
- [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).

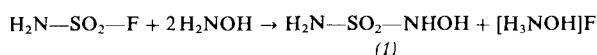
N-(Amidosulfonyl)hydroxylamin, $H_2NSO_2NHOH^{[**]}$

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

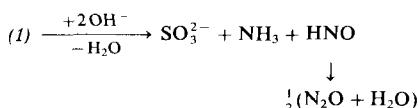
Professor Fritz Seel zum 65. Geburtstag gewidmet

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

Bei der Reaktion von Amidosulfonylfuorid 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 Sulfhydraxamsäuren $R-SO_2-NHOH^{[3]}$ 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) Amidosulfonylfuorid

[*] 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 Hydroxylaminsulfosäuren. 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 Amidosulfosäure-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]

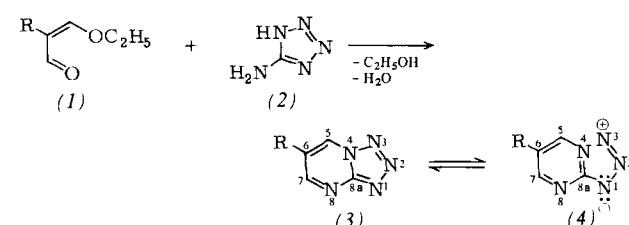
- [1] R. Appel, G. Berger, Chem. Ber. 91, 1339 (1958); R. Appel, W. Senkpiel, ibid. 92, 1102 (1959).
- [2] a) R. Ohme, H. Preuschhof, Justus Liebigs Ann. Chem. 713, 74 (1968); b) J. Oettke, K. Brink, G. Morawietz, M. Backhaus, M. Boldhaus, C. Bliefert, Z. Naturforsch. B 33, 1193 (1978).
- [3] Vgl. z. 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).

^{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

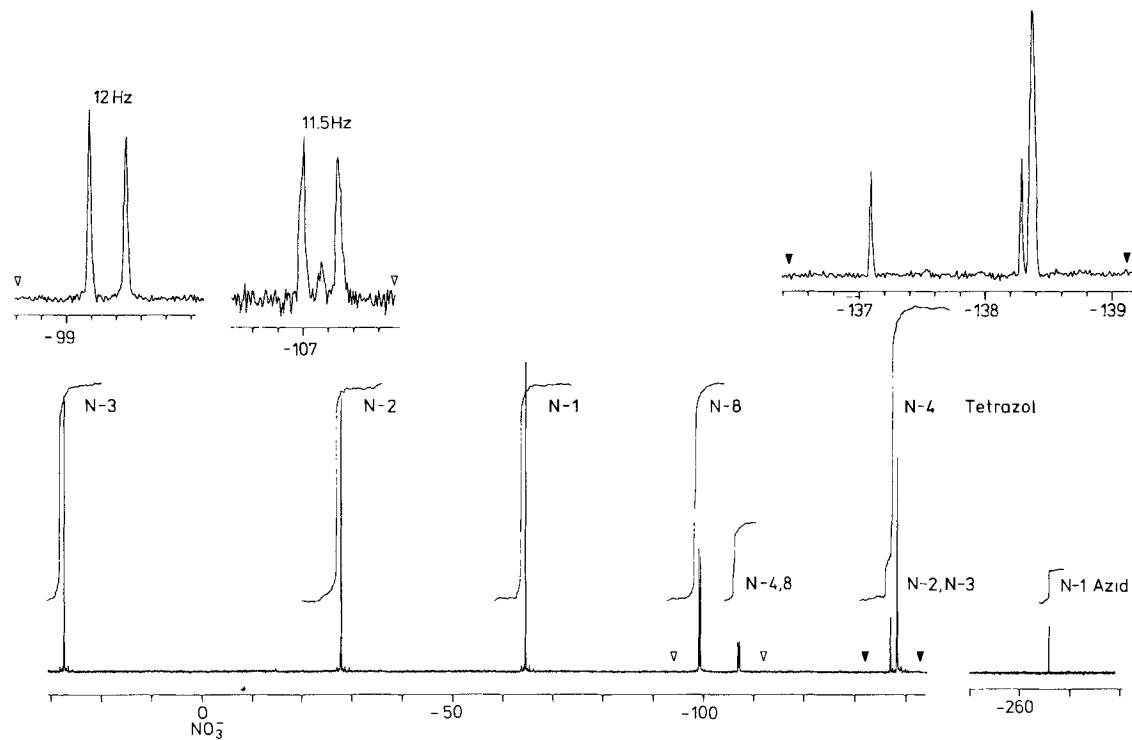


[*] Prof. Dr. E. Breitmaier, Dipl.-Chem. M. Künstlinger
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1
Dr. W. E. Hull
Bruker Analytische Meßtechnik
Silberstreifen, D-7512 Karlsruhe-Förchheim

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

Tabelle 1. Ausbeuten und Charakterisierungsdaten der Heterocyclen (3)↔(4).

Verb.	R	Ausb. [%]	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]	in CDCl_3	Tetrazol (3)/Azid (4) in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	ohne Solvens
a	H	72	123	—	17/83	95/5	—
b	CH_3	66	118	—	27/73	94/6	—
c	C_2H_5	60	31	60/0.05	63/37	94/6	90/10
d	$n\text{C}_3\text{H}_7$	56	—	78/0.3	64/36	93/7	81/19
e	$i\text{C}_3\text{H}_7$	62	50	67/0.05	80/20	95/5	—
f	$n\text{C}_4\text{H}_9$	77	—	83/0.05	54/46	93/7	84/16

Abb. 1. ^{15}N -NMR-Spektrum von 6-n-Butyltetrazolo[1,5-a]pyrimidin (3f) im Gleichgewicht mit 2-Azido-5-n-butylpyrimidin (4f) ohne Lösungsmittel. Aufnahmefestigungen: 40.55 MHz, PFT-Technik, 45°-Impulse, Wartezeit 30 s, 2500 Scans; Standard: $^{15}\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ in D_2O (extern); 15 mm (Ø) – Probe; Spektrometer: WH-400 (Bruker).Tabelle 2. ^1H -, ^{13}C - und ^{15}N -Verschiebungen (δ -Werte), Multiplizitäten [a], Kopplungskonstanten in Hz sowie Kopplungspartner von (3f) und (4f) bei 30 °C ohne Lösungsmittel (^1H und ^{15}N) bzw. in Hexadeuterioacetan (^{13}C).

Verb.	Pos. [b]	^1H (TMS, 90 MHz)	^{13}C (TMS, 20.115 MHz)	^{15}N (NO_3^- , 40.55 MHz) [e]
(3f)	1	—	—	— 65.0
	2	—	—	— 28.0
	3	—	—	— 27.3
	4	—	—	— 138.4
	5	9.37; d: 2.5 (7-H)	131.9; Ddt: 193.1 (5-H), 6.3 (7-H), 5.9 (10-H ₂)	—
	6	—	129.0; ttt: 9.2 (10-H ₂), 3.4 (5-H, 7-H), 2.4 (9-H ₂)	—
	7	9.72; d: 3.0 (5-H)	161.9; Dq: 185.5 (7-H), 5.4 (5-H, 9-H ₂)	—
	8	—	—	— 99.4; d: 12.0 (7-H)
	8a	—	154.4; dd: 14.9 (7-H), 3.4 (5-H)	—
	9	3.22; t: 7.0 (10-H ₂)	32.7; Tm: 126.0 (9-H ₂)	—
	10	1.93; qui: 7.0 (9-H ₂ , 11-H ₂)	29.6; Tm: 127.0 (10-H ₂)	—
	11	1.55; sext: 7.0 (10-H ₂ , 12-H ₃)	22.5; Tm: 127.0 (11-H ₂)	—
	12	0.95; t: 7.0 (11-H ₂)	13.9; Qm: 127.0 (12-H ₃)	—
(4f)	1	—	—	— 266.0
	2	—	—	— 137.1 [c]
	3	—	—	— 138.3 [c]
	4, 8	—	—	— 107.1; d: 11.5 (5-H, 7-H)
	5, 7	8.67	159.4; Dq: 180.2 (5-H, 7-H), 5.4 (7-H, 5-H, 9-H ₂)	—
	6	—	132.2; m	—
	8a	—	160.2; t: 12.2 (5-H, 7-H)	—
	9	2.78; t: 7.0 (10-H ₂)	33.3; Tm: 126.0 (9-H ₂)	—

[a] D, T, Q: Dublett, Triplet, Quartett infolge Kopplung über eine Bindung; d, t, q, qui, sext, m: Dublett, Triplet, Quartett, Quintett, Sextett, Multiplett infolge Kopplung über zwei oder drei Bindungen. [b] Position 9–12: n-Butyl (C-9 ist mit C-6 verknüpft). [c] Zuordnung vertauschbar. [d] 10, 11, 12 wie (3f). [e] Zwecks Umrechnung auf den neuereins empfohlenen Standard (flüssiges Ammonium bei 25 °C [2b]) addiere man zu den angegebenen Werten 375 (± 1) ppm.

Hochfeld-¹⁵N-Kernresonanz (40.55 MHz) in annehmbarer Meßzeit nachweisen läßt.

Abbildung 1 zeigt das ohne Protonen-Entkopplung aufgenommene ¹⁵N-NMR-Spektrum des Gleichgewichtsgemisches (3f)↔(4f), R=nC₄H₉. Man erkennt die intensiveren Signale des Tetrazolo[1,5-a]pyrimidins (3f) (85%) und die schwächeren des 2-Azidopyrimidins (4f) (15%). Tabelle 2 faßt die Zuordnung aller ¹⁵N-, ¹³C- und ¹H-Signale zusammen. Die Zuordnung der ¹⁵N-Signale stützt sich auf die von Tetrazolen, Pyrimidinen und Aziden bekannte Reihenfolge der Signale^[2] sowie auf ²J_{NH}-Kopplungskonstanten, welche für Stickstoffatome vom Pyridin-Typ [N-8 in (3) und N-4,8 in (4)] größer sind (11–12 Hz) als für Stickstoffatome vom Pyrrol-Typ [N-4 in (3), nicht aufgelöst]^[2].

Arbeitsvorschrift

Äquimolare Mengen (2) und (1)^[3] oder Malondialdehydtetraethylacetal^[3] werden in Eisessig (10 Äquiv.) 1 h unter Rückfluß erhitzt. Aus dem Rückstand nach Eindampfen im Vakuum lassen sich die Heterocyclen (3)↔(4) durch Umkristallisieren (a, b) oder Destillieren (c–f) gewinnen.

Eingegangen am 24. April 1980 [Z 603]

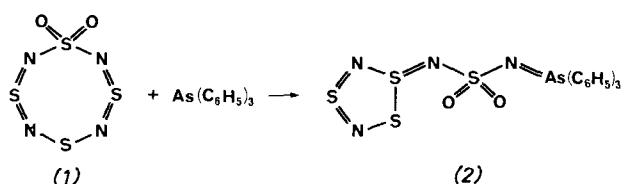
- [1] C. Temple, J. A. Montgomery, *J. Org. Chem.* 30, 826 (1969); R. Huisgen, K. von Framberg, H. J. Sturm, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2589; C. Wentrup, *Tetrahedron* 26, 4969 (1970); A. Könnecke, R. Dörre, E. Kleinpeter, E. Lippmann, *ibid.* 35, 1957 (1979).
- [2] a) M. Witkowski, G. A. Webb: *Nitrogen NMR*, Plenum Press, London 1973; b) G. C. Levy, R. L. Lichten: *Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, J. Wiley, Chichester 1979.
- [3] Vgl. z. B. E. Breitmaier, S. Gassenmann, *Chem. Ber.* 104, 665 (1971).

Ringkontraktion (8→5) beim achtgliedrigen S₄N₄O₂^[**]

Von Herbert W. Roesky, Michael Witt, William Clegg, Wilhelm Isenberg, Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick^[1]

Professor Fritz Seel zum 65. Geburtstag gewidmet

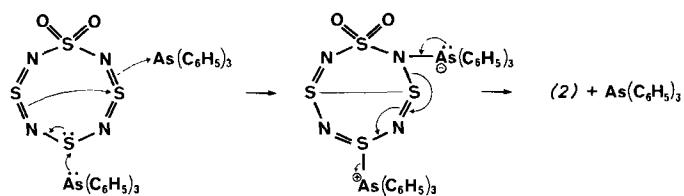
Abbaureaktionen von Schwefel-Stickstoff-Ringen verlaufen in der Regel unübersichtlich und teilweise nicht stöchiometrisch^[1]. Wir haben jetzt gefunden, daß die Reaktion von S₄N₄O₂ (1)^[2] mit Triphenylarsan in hoher Ausbeute das asymmetrisch substituierte Sulfamid (2) ergibt.



- [1] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. M. Witt
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
Prof. Dr. G. M. Sheldrick, Dr. W. Clegg, Dipl.-Chem. W. Isenberg,
Dr. M. Noltemeyer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen
- [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG, Frankfurt am Main, unterstützt.

Aufgrund mechanistischer Untersuchungen war bekannt^[3], daß nucleophile Reagentien (1) am Schwefelatom S-5 gegenüber der SO₂-Gruppe angreifen. Die Erhöhung der Elektronendichte hat zur Folge, daß eine zentrale Schwefel-Schwefel-Bindung zwischen S-3 und S-7 gebildet wird. Daraus erscheint für den Abbau von (1) ein Übergangszustand unter Beteiligung von zwei Molekülen Triphenylarsan plausibel.

Die Molekülstruktur von (2) wurde durch Röntgenbeugungsanalyse an einem Einkristall^[4] bestimmt (Abb. 1). Der fünfgliedrige Ring in (2) ist mit den Ringen in S₃N₂=N—SO₂F^[5] und S₃N₂=N—P₃N₃F₅^[6] vergleichbar.



Das Triphenylarsorandiylaminosulfonylimino-1λ⁴,2,4λ⁴,3,5-trithiadiazol (2) ist nicht unzersetzt sublimierbar. Im Massenspektrum tritt bei m/e=338 als größtes Fragment (C₆H₅)₃AsS auf.

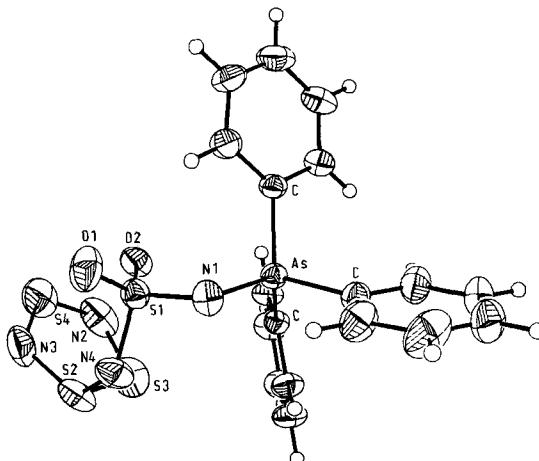


Abb. 1. Struktur des Moleküls (2) im Kristall, Schwingungsellipsoide der Atome (außer H) mit 50% Wahrscheinlichkeit. Bindungslängen und -winkel: S₂—N₃ 1.659(3), N₃—S₄ 1.571(3), S₄—N₂ 1.548(4), N₂—S₃ 1.610(3), S₃—S₂ 2.230(1), S₂—N₄ 1.544(2), N₄—S₁ 1.671(3), S₁—N₁ 1.572(2), N₁—As 1.760(2), As—C (Mittelwert) 1.915, S₁—O (Mittelwert) 1.440 Å, S₁—N₁—As 117.2(1), S₁—N₄—S₂ 124.8(2)°.

Arbeitsvorschrift

Zu 5.4 g (25 mmol) (1) in 100 ml Benzol werden 7.6 g (25 mmol) AsPh₃, gelöst in 50 ml Benzol, getropft. Das Reaktionsgemisch wird kurz zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert, getrocknet und mit Acetonitril extrahiert. Aus dem Extrakt scheiden sich blutrote Kristalle von (2) ab, Fp=119–120 °C (Zers.). Ausbeute vor der Extraktion 10.9 g (84%).

Eingegangen am 5. März 1980 [Z 618]

- [1] H. W. Roesky, M. Witt, M. Diehl, J. W. Bats, H. Fuess, *Chem. Ber.* 112, 1372 (1979); H. W. Roesky, M. Witt, J. W. Bats, H. Fuess, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458, 225 (1979).