

## 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).

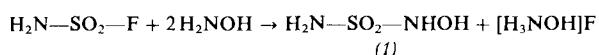
## N-(Amidosulfonyl)hydroxylamin, $H_2NSO_2NHOH$ [\*\*]

Von Michael Boldhaus, Klaus Brink und Claus Bliefert<sup>[†]</sup>

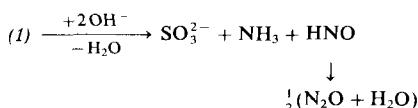
Professor Fritz Seel zum 65. Geburtstag gewidmet

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

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  $R-SO_2-NHOH$ <sup>[3]</sup> zu Nitrosylwasserstoff (Nachweis als  $K_2[Ni(CN)_3NO]$ <sup>[4]</sup>).



## 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<sup>-1</sup>, 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  $^{\circ}C$ ).

Eingegangen am 13. Dezember 1979 [Z 617]

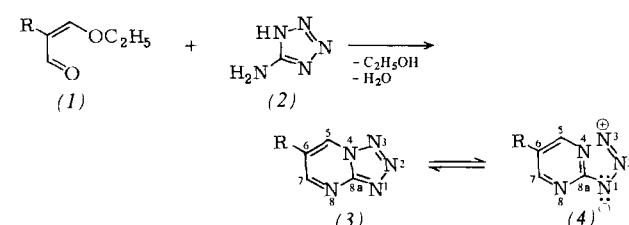
- [1] R. Appel, G. Berger, Chem. Ber. 91, 1339 (1958); R. Appel, W. Senkpiel, ibid. 92, 1102 (1959).
- [2] a) R. Ohme, H. Preuschhof, Justus Liebigs Ann. Chem. 713, 74 (1968); b) J. Oettle, K. Brink, G. Morawietz, M. Backhaus, M. Boldhaus, C. Bliefert, Z. Naturforsch. B 33, 1193 (1978).
- [3] Vgl. z.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

Die Tetrazol-Azid-Valenzisomerie wurde bisher  $^1H$ -NMR-spektroskopisch und durch 1,3-dipolare Cycloaddition untersucht<sup>[1]</sup>. 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-Forschheim

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