

Mesylhydroxylamine, VI¹⁾

Oxidation von *N*-Mesylhydroxylaminen – Schwingungsspektren und Kristallstruktur von 1,2-Dimesyl-1,2-dimethoxyhydrazin

Klaus Brink und Rainer Mattes *

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Corrensstr. 36, D-4400 Münster

Eingegangen am 31. Januar 1984

Die Oxidation der Mesylhydroxylamine verläuft über Radikale. Bei der Oxidation von $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N(H)OH}$ entsteht, offensichtlich über intermediär gebildetes $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NO}$ (4), Trimesylhydroxylamin (5). Die Dehydrierung von $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N(H)OCH}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N(H)OCH}_3$ führt zu Derivaten des hypothetischen Dihydroxyhydrazins (7a,b). Ihre thermische Zersetzung verläuft wahrscheinlich nach einem ionischen Vierzentrenmechanismus und ergibt Stickstoff und Sulfonsäure-methylester. Während bei der Oxidation von $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NOH}$ (1) ebenfalls 5 entsteht, was auf die Bildung von 4 zurückzuführen ist, findet beim isomeren $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N(H)OSO}_2\text{CH}_3$ eine Oxidation zu Nitrat statt. Nach der Röntgenstrukturanalyse kristallisiert 1,2-Dimesyl-1,2-dimethoxyhydrazin (7a) in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit pyramidal koordinierten Stickstoffatomen. Schwingungsspektren und Struktur werden in Zusammenhang mit anderen mesylierten Stickstoffverbindungen diskutiert.

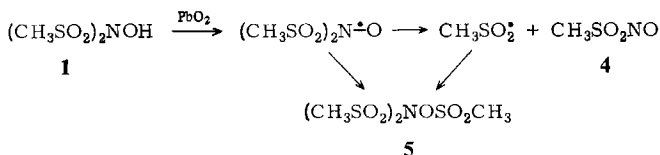
Mesylhydroxylamines, VI¹⁾

Oxidation of *N*-Mesylhydroxylamines – Vibrational Spectra and Structure of 1,2-Dimesyl-1,2-dimethoxyhydrazine

The oxidation reactions of mesylhydroxylamines proceed mainly via radicals. Oxidation of $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N(H)OH}$ gives trimesylhydroxylamine (5) probably via the intermediate $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NO}$ (4). By oxidizing $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N(H)OCH}_3$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N(H)OCH}_3$, derivatives of the hypothetical dihydroxyhydrazine were formed (7a,b). Thermolysis leads to dinitrogen and methyl sulfonate. Oxidation of $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NOH}$ (1) also gives 5, via 4, but the isomeric $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N(H)OSO}_2\text{CH}_3$ is oxidized to nitrate. According to an X-ray structure analysis, 1,2-dimesyl-1,2-dimethoxyhydrazine (7a) crystallizes in the space group $P2_1/n$ with pyramidally coordinated nitrogen atoms. The vibrational spectra and the structure were discussed in relation to other mesylated nitrogen compounds.

In der Literatur finden sich mehrere Arbeiten über die Oxidationsreaktionen und -produkte von (Arylsulfonyl)hydroxylaminen^{2–9)}. Nachdem wir jetzt mit *N,N*-Dimesylhydroxylamin (1) und *N,O*-Dimesylhydroxylamin (2) weitere mehrfach mesylierte *N*-Mesylhydroxylamine herstellen konnten, erschien uns eine systematische Untersuchung der Oxidationsreaktionen dieser Verbindungen eine wichtige Aufgabe zu sein, insbesondere weil, wie schon die Oxidationsreaktionen an (Arylsulfonyl)hydroxylaminen zeigten, interessante Verbindungen zu erwarten waren.

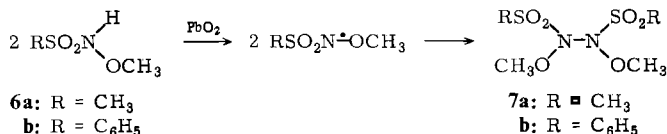
bei der Oxidation von **3**, Nitrat, Mesylat und Dimesylamin sowie geringe Mengen Nitrit. Letzteres ist wie bei der Oxidation von **3** auf die Reaktion von **4** mit Wasser zurückzuführen. In Analogie zu dem in der Literatur^{2,13)} für die Oxidation von *N,N*-Bis(arylsulfonyl)hydroxylaminen vorgeschlagenen Mechanismus wird **1** durch PbO_2 primär zu Dimesylaminyloxid dehydriert, welches in **4** und ein Methansulfonyl-Radikal dissoziiert. Anschließende Rekombination führt zu **5**. **4** geht die üblichen, in Literatur¹²⁾ diskutierten Folgereaktionen ein.



Die Reaktion von **1** oder *N,N*-Bis(phenylsulfonyl)hydroxylamin mit PbO_2 zu **5** bzw. Tris(phenylsulfonyl)hydroxylamin verläuft ähnlich wie die Oxidation von Hydroxylamin-*N,N*-disulfonsäure zu Hydroxylamintrisulfonsäure. Hier kann jedoch das primäre Dehydrierungsprodukt, Kaliumnitrosodisulfonat (Fremys Salz), als Dimeres isoliert werden¹⁴⁾. **2** läßt sich nicht so leicht durch PbO_2 oxidieren wie das isomere **1**. Auch Hydroxylamin-*N,O*-disulfonsäure ist gegen Oxidationsmittel beständiger als Hydroxylamin-*N,N*-disulfonsäure¹⁴⁾. Eine Rekombination der Dehydrierungsprodukte von **2** findet offenbar nicht statt, da die Mesylgruppen ebenso wie der Stickstoff neben nicht umgesetzter Ausgangsverbindung im Reaktionsprodukt als Mesylat bzw. Nitrat wiedergefunden werden konnten. Folgeprodukte von **4** treten, im Gegensatz zur Oxidation vom isomeren **1**, nicht auf. Demzufolge wird nicht die SO-Bindung der Sulfonylgruppe am Hydroxylamin-Sauerstoff gespalten, sondern der Stickstoff wird in die höchste Oxidationsstufe oxidiert.

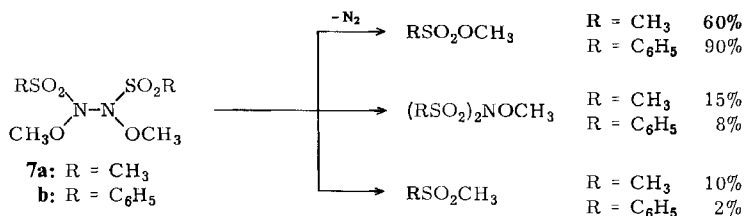
3. Oxidation von *N*-Mesyl-*O*-methylhydroxylamin (**6a**) und *N*-(Phenylsulfonyl)-*O*-methylhydroxylamin (**6b**)

Bei der Oxidation von **6a** oder **6b** ist nach *Forrester et al.*⁹⁾ mit der intermediären Bildung von *N*-Mesyl- oder *N*-(Phenylsulfonyl)-*O*-methylhydroxylamin-Radikalen zu rechnen. Die Rekombination der bei der Oxidation von *N*-(2-Biphenylsulfonyl)-*O*-methylhydroxylamin gebildeten Dehydrierungsprodukte wurde schon von diesen Autoren aufgrund der entstandenen Zersetzungsprodukte vermutet; aber das intermediäre 1,2-Bis(2-biphenylsulfonyl)-1,2-dimethoxyhydrazin konnte weder isoliert noch nachgewiesen werden. Die Instabilität dieser Verbindung ist wohl auf sterische Gründe zurückzuführen. Bei der von uns vorgenommenen Oxidation von **6a, b** werden dagegen,

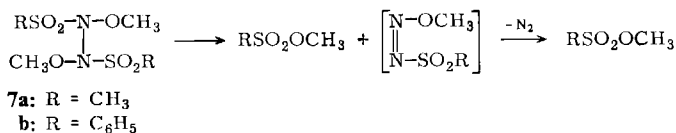


ebenso wie bei der Dehydrierung von *O*-Ethyl-*N*-(phenylsulfonyl)hydroxylamin¹⁵⁾, durch Rekombination der intermediär entstandenen *O*-Alkyl-*N*-sulfonylhydroxylaminyle, **7a** bzw. 1,2-Dimethoxy-1,2-bis(phenylsulfonyl)hydrazin (**7b**) gebildet.

Bisher sind nur wenige Derivate des hypothetischen 1,2-Dihydroxyhydrazins bekannt (vgl. z. B. Lit.¹⁵⁾ und dort zitierte Literatur). Aus diesem Grund wurden die chemischen Eigenschaften von **7a** und **b** und die Kristallstruktur von **7a** näher untersucht. **7a, b** zeichnen sich im Vergleich zu anderen vierfach substituierten Hydrazinen (vgl. z. B. Lit.¹⁶⁾ und dort angegebene Literatur) durch eine ungewöhnlich große Instabilität aus. Während **7a** bei Raumtemperatur langsam zerfällt, zeigt **7b** das gleiche Verhalten wie das analoge 1,2-Diethoxy-1,2-bis(phenylsulfonyl)hydrazin¹⁵⁾; Beide Substanzen zersetzen sich nach einigen Stunden bei Raumtemperatur schlagartig unter heftiger Gas- und Wärmeentwicklung. Bei der Thermolyse von **7a** und **b** erfolgt jedoch keine Spaltung der N–N-Bindung und Rückbildung der *O*-Methyl-*N*-sulfonylhydroxylaminyle, wie z. B. bei Tetrakis(trifluormethylthio)hydrazin¹⁷⁾ oder 1,2-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-1,2-dimesylhydrazin¹⁸⁾ beobachtet wird, sondern es entsteht überwiegend Stickstoff, wie die Ausbeuteangaben zeigen.



Die N₂-Bildung ist offensichtlich die treibende Kraft dieser Zersetzung, denn der Stickstoff liegt in **7a** und **b** in der formalen Oxidationsstufe Null vor. Ähnliche Reaktionsprodukte entstehen auch bei der Oxidation von *N*-(2-Biphenylsulfonyl)-*O*-methylhydroxylamin⁹⁾. Die Bildung der Sulfonsäureester bei der Thermolyse von **7a, b** zeigt, daß die Zersetzung dieser Verbindungen nach einem ionischen Vierzentren-Mechanismus verläuft, wie er für Dialkoxydiacylhydrazine diskutiert wird^{9,19,20)}.



Auch hier konnten wie in Lit.^{9,19)} bei der ¹H-NMR-spektroskopischen Verfolgung der Thermolyse keine Anhaltspunkte für die intermediäre Bildung des Diimin-Derivats erhalten werden. Führt man die Thermolyse von **7a, b** im Magnetfeld eines ¹H-NMR-Geräts durch, so lassen sich keine CIDNP-Effekte beobachten. Hieraus schließen wir, daß die Zersetzung dieser Hydrazinderivate nicht über Radikalpaare verläuft. In Gegenwart von stabilen freien Radikalen verläuft die Thermolyse von **7a** und **b** jedoch nach einem radikalischen Mechanismus, was man auch bei Dialkoxydiacylhydrazinen beobachtet hat¹⁹⁾. Wird in Dichlormethan gelöstes **7a** oder **b** in Gegenwart von 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl erwärmt, so entfärben sich diese Lösungen augenblicklich.

4. Schwingungsspektren von 1,2-Dimesyl-1,2-dimethoxyhydrazin (7a), 1,2-Di-[D₃]mesyl-1,2-dimethoxyhydrazin und 1,2-Dimethoxy-1,2-bis-(phenylsulfonyl)hydrazin (7b)

Tab. 1 enthält eine Zusammenstellung der Schwingungsfrequenzen dieser Verbindungen und ihrer Zuordnung im Bereich 1500 – 400 cm⁻¹.

Tab. 1. IR- und/oder Raman-Absorptionsbanden (1500 – 400 cm⁻¹) in 7a, 1,2-Di-[D₃]mesyl-1,2-dimethoxyhydrazin und 7b (ohne Benzolring-Schwingungen)

Zuordnung	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{SO}_2 \quad \text{SO}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{OCH}_3 \end{array}$ 7a		$\begin{array}{c} \text{CD}_3\text{SO}_2 \quad \text{SO}_2\text{CD}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{OCH}_3 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \quad \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{OCH}_3 \end{array}$ 7b	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3-\text{O}$	$\begin{cases} 1460 \text{ w} \\ 1445 \text{ w, sh} \end{cases}$	$\begin{cases} 1467 \text{ vw} \\ 1447 \text{ vw} \end{cases}$	$\begin{cases} 1460 \text{ w} \\ 1440 \text{ w, sh} \end{cases}$	$\begin{cases} 1465 \text{ vw} \\ 1445 \text{ vw} \end{cases}$	1465 mw, sh	
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3-\text{O}$	1430 w, sh	1430 vw	1425 w	1430 vw		
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3-\text{S}$	1405 w, sh	1405 vw	1030 w, sh	1033 vw, sh	1425 w	
$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$	$\begin{cases} 1360 \text{ vs} \\ 1345 \text{ s, sh} \end{cases}$	1364 vw	$\begin{cases} 1360 \text{ vs} \\ 1345 \text{ m, sh} \end{cases}$	1367 w		
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3-\text{S}$	$\begin{cases} 1330 \text{ s} \\ 1323 \text{ ms} \end{cases}$		1020 mw	1023 w	$\begin{cases} 1360 \text{ vs} \\ 1340 \text{ vs, sh} \end{cases}$	
$\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$	$\begin{cases} 1180 \text{ vs} \\ 1170 \text{ vs} \end{cases}$	1175 m	$\begin{cases} 1185 \text{ vs} \\ 1175 \text{ s, sh} \end{cases}$	1178 ms		
ν_{NN}		1075 w		1078 vw	$\begin{cases} 1180 \text{ vs} \\ 1165 \text{ vs, sh} \end{cases}$	
ν_{CO}	995 s		990 ms	982 vw		
$\rho\text{CH}_3-\text{S}$	$\begin{cases} 970 \text{ m} \\ 960 \text{ m} \end{cases}$	972 vw	715 ms	715 vw	1000 vs	
$\nu_{\text{NO}}(\text{A}_1)$	900 mw	910 w	910 mw	913 mw		
$\nu_{\text{NO}}(\text{B}_2)$		903 vw			930 w	
ν_{CS}	$\begin{cases} 780 \text{ s} \\ 765 \text{ mw, sh} \end{cases}$	$\begin{cases} 780 \text{ vw} \\ 767 \text{ vw} \end{cases}$	$\begin{cases} 795 \text{ m} \\ 770 \text{ w, sh} \end{cases}$	$\begin{cases} 790 \text{ vw} \\ 780 \text{ vw} \\ 770 \text{ vw} \end{cases}$		
	740 mw	740 vw	730 mw	740 vw	610 vs	
$\nu_{\text{SN}}(\text{A}_1)$		692 vs	670 vw	675 vs		
$\nu_{\text{SN}}(\text{B}_2)$	620 ms		610 m		585 vs	
δ_{NOC}	540 ms	540 vw				
$\delta_{\text{s}}\text{SO}_2$	$\begin{cases} 515 \text{ m} \\ 510 \text{ ms} \end{cases}$	$\begin{cases} 515 \text{ vw, sh} \\ 500 \text{ w} \end{cases}$	$\begin{cases} 520 \text{ m} \\ 500 \text{ mw} \end{cases}$	$\begin{cases} 520 \text{ vs} \\ 500 \text{ vw} \end{cases}$	$\begin{cases} 585 \text{ vs} \\ 575 \text{ vs} \end{cases}$	
ω_{SO_2}	$\begin{cases} 475 \text{ ms} \\ 460 \text{ w, sh} \end{cases}$	$\begin{cases} 470 \text{ vw} \\ 460 \text{ vw} \end{cases}$	$\begin{cases} 485 \text{ mw} \\ 460 \text{ m} \\ 445 \text{ mw, sh} \end{cases}$	$\begin{cases} 480 \text{ w} \\ 460 \text{ vw} \end{cases}$		

Die Schwingungen der CH₃SO₂-, CD₃SO₂- und CH₃O-Gruppen lassen sich aufgrund der bei Mesylhydroxylaminen²¹⁾, Mesylaminen (vgl. z.B. Lit.^{22,23)} sowie dort angegebene Literatur) und Tetramesylhydrazin¹⁶⁾ beobachteten Verhältnisse problemlos zuordnen. ν_{NN} wird bei 1075 cm⁻¹ wie in vergleichbaren Verbindungen mit nur geringer Intensität beobachtet. Die beiden SN-Valenzschwingungen liegen deutlich tiefer (ca. 180 cm⁻¹) als in Tetramesylhydrazin¹⁶⁾ oder Dimesylamin²²⁾, was auf eine schwächere SN-Bindung hinweist. Nach der röntgenographisch ermittelten Konformation von 7a stehen die beiden SN-Bindungen in *trans*-Stellung (vgl. Newman-Projektion Abb. 2).

Wegen des dann näherungsweise gültigen Alternativverbots wird nur je eine SN-Schwingung im Raman- bzw. IR-Spektrum beobachtet. Die beiden NO-Valenzschwingungen fallen zu einer breiten Absorptionsbande bei 900 cm^{-1} zusammen. Das Spektrum von **7b** läßt sich in Analogie zum Spektrum von **7a** leicht zuordnen. Offensichtlich liegen ähnliche Struktur- und Bindungsverhältnisse vor.

5. Kristallstruktur von 1,2-Dimesyl-1,2-dimethoxyhydrazin (**7a**)^{*)}

7a kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 759.8(4)$, $b = 1279.5(4)$, $c = 1136.6(6)\text{ pm}$, $\beta = 109.94(3)^\circ$, $\rho_{\text{exp.}} = 1.52$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.59\text{ g/cm}^3$. Bei 4 Molekülen pro Elementarzelle beträgt das Volumen $1038.7 \cdot 10^6\text{ pm}^3$. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur, Abb. 2 die Konformation in einer Newman-Projektion. Tab. 2 enthält die wichtigsten Strukturparameter, Tab. 3 die abschließenden Atomkoordinaten.

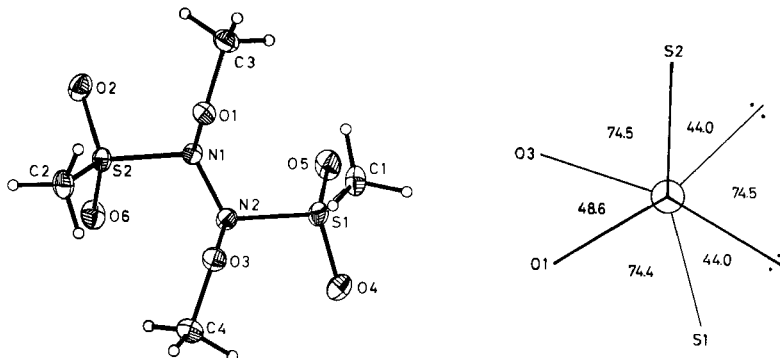


Abb. 1 (links). Molekülstruktur von **7a**. ORTEP-Plot (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

Abb. 2 (rechts). Newman-Projektion der Struktur von **7a**. N1 liegt über N2

Das Molekül **7a** besitzt in großer Näherung C_2 -Symmetrie. Im Gegensatz zu Tetramesylhydrazin¹⁶⁾ mit planar koordinierten Stickstoffatomen sind in diesem Hydrazinderivat die Stickstoffatome pyramidal koordiniert. Generell sind, wie Strukturuntersuchungen an **3**, **5**, **6a**²¹⁾ und $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ²⁴⁾ zeigen, mesylsubstituierte Stickstoffatome dann pyramidal koordiniert bzw. sp^3 -hybridisiert, wenn auch noch ein Sauerstoffatom an das betreffende Stickstoffatom gebunden ist. Bei konstantem NO-Abstand von $143.3 \pm 0.4\text{ pm}$ schwanken die NS-Abstände in den oben angegebenen Verbindungen zwischen $166.2(1)$ (in **6a**) und $173.4(2)\text{ pm}$ (in **5**); der Wert in **7a** beträgt $171.8(1)\text{ pm}$. Er ist überraschenderweise nur wenig verschieden vom entsprechenden Abstand in Tetramesylhydrazin ($171.3(1)\text{ pm}$) mit planar koordiniertem Stickstoff. Die Länge der NS-Bindung wird offensichtlich von einem Zusammenspiel mehrerer Faktoren bestimmt. Die NN-Bindung ist mit $138.1(2)\text{ pm}$ zwar deutlich kürzer als im unsubstituierten Hydrazin; Hinweise auf den Zerfall von **7a** in elementaren Stickstoff können aber daraus nicht entnommen werden. In den Hydrazinderivaten mit planar koordiniertem Stickstoff ist die NN-Bindung deutlich länger.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 50836, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

niertem Stickstoff, Tetramesylhydrazin und dem Dianion 1,2-Hydrazinbis(dithiocarboxylat)²⁵, ist der NN-Abstand mit 138.1(2) bzw. 139.2(3) pm nur unwesentlich verschieden. Interessant ist die Konformation von **7a**. Sie ist angenähert gestaffelt, mit den sperrigen Methylgruppen in *anti*-Stellung. Der Torsionswinkel zwischen den Methoxygruppen ist wegen des größeren Raumbedarfs der freien Elektronenpaare auf 48.6° verkleinert. Die vorliegende Konformation begünstigt den für den Zerfall von **7a** vorgeschlagenen Mechanismus.

Tab. 2. Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) in **7a** mit Standardabweichungen der letzten Dezimale in Klammern

N1-N2	138.1(2)	S1-O4	142.4(2)	C1-S1	175.9(2)
N2-S1	171.8(1)	S1-O5	142.8(1)	C2-S2	175.8(2)
N1-S2	171.8(1)	S2-O2	142.6(1)	C3-O1	144.9(2)
N2-O3	143.9(2)	S2-O6	143.2(1)	C4-O3	144.9(2)
N1-O1	143.4(2)				
S2-N1-O1	107.8(1)	N1-N2-S1	113.8(1)	N1-O1-C3	108.0(1)
S2-N1-N2	113.3(1)	N1-N2-O3	112.9(1)	N2-O3-C4	108.5(1)
O1-N1-N2	113.1(1)	O3-N2-S1	107.6(1)		
N2-S1-C1	107.5(1)	N1-S2-C2	107.2(1)	S1-C1-H1	108(2)
N2-S1-O5	105.4(1)	N1-S2-O6	105.1(1)	S1-C1-H2	108(2)
N2-S1-O4	103.0(1)	N1-S2-O2	104.4(1)	S1-C1-H3	106(2)
O4-S1-O5	120.2(1)	O2-S2-O6	119.6(1)		
O5-S1-C1	110.9(1)	O6-S2-C2	110.9(1)		
O4-S1-C1	108.9(1)	O2-S2-C2	108.8(1)		

Tab. 3. **7a**: Atomkoordinaten ($\times 10^3$, in Bruchteilen der Zellenkanten) und Koeffizienten ($\times 10^2$) der anisotropen Temperaturfaktoren*) mit Standardabweichungen

Atom	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
S 1	773.5(1)	438.4(0)	283.0(0)	139(2)	169(2)	143(2)	2(1)	85(1)	-2(1)
S 2	1132.5(1)	257.3(0)	161.6(0)	144(2)	91(2)	143(2)	3(1)	69(1)	-1(1)
O 1	1170.0(2)	443.1(1)	248.3(1)	148(5)	107(4)	142(4)	-30(3)	51(4)	-2(3)
O 2	1312.5(2)	229.1(1)	246.6(1)	182(5)	165(5)	113(5)	54(4)	68(4)	20(4)
O 3	821.3(2)	432.1(1)	71.4(1)	183(5)	195(5)	105(4)	36(4)	44(4)	31(4)
O 4	577.6(2)	436.3(1)	215.1(1)	141(5)	301(6)	263(6)	-1(4)	95(4)	-39(5)
O 5	847.2(2)	886.9(1)	401.2(1)	261(6)	265(6)	156(5)	21(5)	123(4)	40(4)
O 6	985.9(2)	181.1(1)	125.8(1)	214(6)	123(5)	255(5)	-43(4)	111(4)	-38(4)
N 1	1055.3(2)	352.4(1)	239.1(1)	114(5)	96(5)	141(5)	-12(4)	53(4)	-5(4)
N 2	866.3(2)	373.0(1)	185.7(1)	130(5)	158(5)	108(5)	22(4)	51(4)	20(4)
C 1	852.5(3)	568.4(1)	293.8(2)	231(8)	158(7)	238(8)	12(6)	130(7)	-34(6)
C 2	1159.9(3)	316.3(2)	29.2(2)	218(7)	194(7)	158(6)	11(6)	116(6)	0(6)
C 3	1302.2(3)	448.5(2)	375.0(2)	168(7)	189(7)	152(6)	-29(6)	35(6)	-35(5)
C 4	673.0(3)	378.3(2)	-25.0(2)	205(8)	338(9)	149(7)	48(7)	5(6)	-46(7)
H 1	984(4)	570(2)	349(3)	400					
H 2	841(4)	593(2)	209(3)	400					
H 3	771(4)	608(2)	328(2)	400					
H 4	1038(4)	341(2)	-32(2)	400					
H 5	1207(4)	259(2)	-8(3)	400					
H 6	1244(4)	374(2)	59(3)	400					
H 7	1366(4)	513(2)	377(2)	400					
H 8	1243(4)	453(2)	435(3)	400					
H 9	1394(4)	384(2)	395(2)	400					
H10	669(4)	412(2)	-99(3)	400					
H11	711(4)	306(2)	-30(2)	400					
H12	558(4)	384(2)	0(2)	400					

*) Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert durch: $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$.

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Methoden

IR: Perkin-Elmer 457, KBr. – Raman: Coderg T 800, Kristallpulver, Anregung mit Argon-Ionen-Laser. – $^1\text{H-NMR}$: Bruker WM 300 und WH 90, TMS intern. – Analysen: CHN-Analyser 240, Perkin-Elmer. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kupferblock-Schmelzpunktapparat. – MS: Varian MAT CH-5 (es sind nur wichtige Peaks angegeben). Die Zuordnungen der Fragment-Ionen entsprechen plausiblen Fragmentierungsprozessen, die mit der Konstitution der untersuchten Verbindungen in Einklang stehen. In den Massenspektren aller von uns beschriebenen mehrfach mesylierten Hydroxylamine und Hydrazine bildet ein durch α -Spaltung entstandenes Mesyl-Kation den Basispeak. Darüber hinaus finden Umlagerungen zu Dimethyldisulfon unter Abspaltung von NO statt. Diese Reaktionen sind nicht durch Hochauflösung, sondern durch Messung isotoopenmarkierter Derivate belegt. Eine vollständige Wiedergabe und ausführliche Diskussion der Massenspektren dieser und weiterer *N*-Mesylhydroxylamine findet sich in Lit.¹²⁾

Oxidations- und Thermolyseprodukte konnten zum Teil in Substanz isoliert und durch Vergleich der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit denen authentischer Proben identifiziert werden. Nicht isolierte Reaktionsprodukte wurden nach Aufnahme eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums, falls nicht anders angegeben, durch sukzessives Zumischen der authentischen Proben identifiziert (nur so konnten die in vielen Fällen um 3 ppm dicht beieinander liegenden Signale der verschiedenen CH_3SO_2 -Gruppen zweifelsfrei zugeordnet werden). Auch die Ausbeute wurde in diesen Fällen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch abgeschätzt.

2. Synthese der Ausgangsverbindungen

2.1. *N,N*-Bis(methylsulfonyl)hydroxylamin (1) erhielten wir durch Umsetzung von Methansulfonsäure³³⁾ mit Isoamylnitrit in Chloroform nach der in Lit.²⁶⁾ für die Herstellung von Bis(arylsulfonyl)hydroxylaminen beschriebenen Methode in 90proz. Ausbeute. Schmp. 80.5°C (Ether/Petrolether). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): δ = 3.34 (s; 6H, CH_3SO_2), 10.95 (s; 1H, OH). – MS (70 eV, 30°C): m/e = 188 (6%, $\text{M}^+ - \text{H}$), 158 (3, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SO}_2\text{CH}_3^+$), 143 (6, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SO}_2^+$), 110 (41, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{SO}_2$), 79 (100, CH_3SO_2^+), 63 (80, CH_3SO^+).

$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_5\text{S}_2$ (189.2) Ber. C 12.70 H 3.73 N 7.40 Gef. C 12.72 H 3.77 N 7.43

2.2. *N,O*-Bis(methylsulfonyl)hydroxylamin (2) wurde durch Mesylierung von $3^{27)}$ mit Mesylchlorid in Gegenwart von Triethylamin (Molverhältnis 1 : 1 : 2) in etherischer Lösung bei -10°C nach dem in Lit.²⁸⁾ für *N,O*-Bis(arylsulfonyl)hydroxylamine angegebenen Verfahren in 35proz. Ausb. synthetisiert. Das als Nebenprodukt entstehende 5 läßt sich in siedender wäßriger Lösung zu 2 hydrolysieren. Schmp. 141–142°C (aus Methanol). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): δ = 3.23 (s; 3H, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{O}$), 3.30 (s; 3H, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}$), 10.41 (s; NH). – MS (70 eV, 70°C): m/e = 158 (69%, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SO}_2\text{CH}_3^+$), 143 (74, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SO}_2^+$), 110 (12, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{SO}_2$), 95 (38, CH_3SO_3^+), 79 (100, CH_3SO_2^+), 63 (65, CH_3SO^+).

$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_5\text{S}_2$ (189.2) Ber. C 12.70 H 3.73 N 7.40 Gef. C 12.85 H 3.74 N 7.64

3. Oxidation von Mesylhydroxylaminen

3.1. *Oxidation von N-Mesylhydroxylamin (3)*: Die Suspension von 2.22 g (20 mmol) $3^{27)}$ in 50 ml Chloroform wird bei Raumtemp. im Verlauf von 2 h mit 2.4 g (10 mmol) PbO_2 versetzt, wobei NO/NO_2 -Entwicklung zu beobachten ist. Man rührt noch 0.5 h, saugt ab, wäscht gründlich mit Aceton nach, engt das Filtrat ein und erhält 0.57 g (32%) *Tris(methylsulfonyl)hydroxylamin (5)*. Der Rückstand (3.33 g) besteht, wie ein IR-Spektrum zeigt, im wesentlichen aus Bleimesylat und -nitrat. Er enthält auch noch nicht umgesetztes PbO_2 und zeigt eine positive Farbreaktion mit Lunge-Reagenz. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch konnte im Rückstand neben 93% Mesylat (δ = 2.83) 7% Dimesylamin (δ = 3.09) nachgewiesen werden.

3.2. Oxidation von *N*-Mesyl-*O*-methylhydroxylamin (6a) und *O*-Methyl-*N*-(phenylsulfonyl)-hydroxylamin (6b) mit PbO₂: Die Lösung von 1.25 g (10 mmol) 6a¹⁾ oder 1.87 g (10 mmol) 6b²⁹⁾ in 50 ml CH₂Cl₂ wird mit 9.57 g (40 mmol) PbO₂ versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Man saugt ab, wäscht mit Dichlormethan gründlich nach, entfernt das Lösungsmittel zum größten Teil i. Vak. in der Kälte, versetzt bis zur beginnenden Trübung mit Petrolether (Sdp. 40–60°C), kristallisiert bei –30°C und erhält so 1.0 g (81%) 1,2-Dimethoxy-1,2-bis(methylsulfonyl)hydrazin (7a) oder 1.8 g (97%) 1,2-Dimethoxy-1,2-bis(phenylsulfonyl)hydrazin (7b). Beide Verbindungen sind bei Raumtemp. nicht beständig. 7a ist bei –30°C einige Monate haltbar.

7a: Schmp. 78°C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 3.37 (s; 6H, CH₃SO₂), 4.03 (s; 6H, CH₃O). – MS (70 eV, 20°C): *m/e* = 233 (3%, M⁺ – CH₃), 217 (2, M⁺ – CH₃O), 169 (10, M⁺ – CH₃SO₂), 158 (6, CH₃SO₂SO₂CH₃⁺), 143 (7, CH₃SO₂SO₂⁺), 125 (19, CH₃SO₂NHOCH₃⁺), 79 (100, CH₃SO₂⁺), 59 (93).

C₄H₁₂N₂O₆S₂ (248.3) Ber. C 19.35 H 4.87 N 11.28 Gef. C 19.92 H 5.15 N 11.35

7b: Schmp. 66°C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 3.99 (s; 6H, CH₃), 7.60–8.05 (m; 10H, Aromaten-H).

C₁₄H₁₆N₂O₆S₂ (372.4) Ber. C 45.15 H 4.33 N 7.52 Gef. C 46.01 H 4.43 N 7.42

1,2-Dimethoxy-1,2-bis([D₃]methylsulfonyl)hydrazin wurde wie oben für 7a,b beschrieben durch Oxidation von CD₃SO₂N(H)OCH₃ mit PbO₂ hergestellt. Die Synthese von CD₃SO₂N(H)OCH₃ erfolgte durch Mesylierung von H₂NOCH₃ mit CD₃SO₂Cl³⁰⁾ nach der in Lit.¹⁾ für CH₃SO₂N(H)OCH₃ angegebenen Vorschrift.

3.3. Oxidation von *N,N*-Dimesylhydroxylamin (1): Die Suspension von 0.95 g (5.0 mmol) 1 in 50 ml Dichlormethan wird mit 4.78 g (20 mmol) PbO₂ versetzt und 3 d bei Raumtemp. gerührt, wobei keine NO/NO₂-Entwicklung zu beobachten ist. Nach Absaugen, Waschen mit Aceton und Einengen des Filtrats verbleiben 0.65 g (73%) 5. Der PbO₂-Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, abgesaugt und das Filtrat eingengt. Der so erhaltene Feststoff (0.97 g) besteht, wie ein IR-Spektrum zeigt, im wesentlichen aus Bleimesylat und Bleinitrat sowie geringen Mengen Bleinitrit. ¹H-NMR-spektroskopisch konnte im Rückstand neben 98% Mesylat (δ = 2.83) 2% Dimesylamin (δ = 3.10) nachgewiesen werden.

3.4. Oxidation von *N,O*-Dimesylhydroxylamin (2) mit PbO₂: Die Suspension von 0.95 g (5.0 mmol) 2 in 50 ml CH₂Cl₂ wird mit 4.78 g (20 mmol) PbO₂ versetzt und 3 d bei Raumtemp. gerührt, wobei keine Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach Absaugen, Waschen mit Aceton und Einengen lassen sich 0.30 g (32%) 2 in schmutzig gelbbrauner Form zurückgewinnen. Der Bleischlamm wird mit Wasser gewaschen und das Filtrat eingengt. Der erhaltene Rückstand besteht, wie ein IR-Spektrum zeigt, aus Bleimesylat und Bleinitrat.

4. Thermische Zersetzung von 7a und b: 7a und b werden in ein ¹H-NMR-Röhrchen gefüllt, in eine Schmelzpunktbestimmungs-Apparatur gestellt und durch Erhitzen bis zum Zersetzungspunkt thermolysiert. Nach Zugabe von [D₆]Aceton und TMS konnten folgende Thermolyseprodukte ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Aus 7a: 60% CH₃SO₂OCH₃ [δ = 3.92 (s; 3H); 3.09 (s; 3H)], 15% (CH₃SO₂)₂NOCH₃ [δ = 3.99 (s; 3H); 3.40 (s; 6H)], 10% CH₃SO₂CH₃ [δ = 2.98 (s)]. Aus 7b: 90% C₆H₅SO₂OCH₃ [δ = 3.78 (s) (Lit.³¹⁾ 3.72)], 8% (C₆H₅SO₂)₂NOCH₃ [δ = 4.00 (s)], 2% C₆H₅SO₂CH₃ [δ = 3.32 (s) (Lit.³²⁾ 3.15)], Aromaten-H: δ = 7.49–7.95 (m). Die bei der Thermolyse von 7a,b entstandenen Sulfonsäureester konnten auch IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Zur Untersuchung von ¹H-CIDNP-Effekten bei der Thermolyse von 7a und b wurden die Verbindungen in [D₆]Aceton gelöst und in das Magnetfeld gebracht. Bereits bei Raumtemp. war im Probenröhrchen nach ca. 15 min eine Gasperlenschnur zu sehen, die nach Optimierung der Meß-

bedingungen während der ganzen Messung (25 – 1000 Pulse) anhält. Die Zersetzung von **7a** und **b** ließ sich zwar ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgen, CIDNP-Effekte konnten jedoch nicht beobachtet werden.

5. *Kristallstrukturbestimmung von 7a*: Die Intensität von 2404 Reflexen wurden bei –150°C mit einem Syntex P₂₁-Vierkreisdiffraktometer mit modifizierter Tiefkühlanlage LT-1 (Mo-K_α-Strahlung, λ = 71.069 pm, Graphit-Monochromator, θ/2θ-Messung) an einem nadelförmigen Einkristall der Größe 0.2 × 0.2 × 0.5 mm vermessen und in üblicher Weise bezüglich Polarisations- und Lorentz-Faktoren korrigiert. Eine empirische Absorptionskorrektur (ψ-scan) wurde durchgeführt (μ = 5.1 cm⁻¹). Von den 2283 unabhängigen Reflexen wurden 2127 Reflexe mit *I* > 1.96σ(*I*) als beobachtet gewertet. Das Phasenproblem wurde mit Direkten Methoden gelöst. Sukzessive Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen führten zur Vervollständigung der Struktur. Die Verfeinerung der Parameter erfolgte mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix). Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SYNTEX E-XTL durchgeführt. Die abschließenden *R*-Werte bei anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome betragen *R* = 0.032, *R_w* = 0.046.

- 1) V. Mitteil.: M. Boldhaus, C. Bliefert, K. Brink und R. Mattes, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 1673 (1981).
- 2) J. D. Birchall und C. Glidewell, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 10.
- 3) J. D. Birchall und C. Glidewell, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1976.
- 4) J. D. Birchall und C. Glidewell, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 604.
- 5) Th. A. J. Wajer, H. W. Geluk, J. B. F. N. Engberts und Th. J. De Boer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **89**, 696 (1970).
- 6) G. Zomer und J. B. F. N. Engberts, Tetrahedron Lett. **1977**, 3901.
- 7) H. Teeninga, B. Zomer und J. B. F. N. Engberts, J. Org. Chem. **44**, 4717 (1979).
- 8) H. Teeninga und J. B. F. N. Engberts, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **97**, 59 (1978).
- 9) A. R. Forrester, E. M. Johansson und R. H. Thomson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1979**, 1112.
- 10) F. Seel und J. Kaschuba, Z. Anorg. Allg. Chem. **414**, 56 (1975).
- 11) S. Oae, K. Shinama und Y. H. Kim, Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 775 (1980).
- 12) K. Brink, Dissertation, Univ. Münster 1983.
- 13) J. D. Birchall und C. Glidewell, Inorg. Chim. Acta **25**, L67 (1977).
- 14) K. W. C. Burton und G. Nickless in G. Nickless (Hrsg.), Inorganic Sulphur Chemistry, Kap. 18, Verlag Elsevier, Amsterdam London New York 1968.
- 15) A. T. Balaban und A. Vasilescu, Tetrahedron Lett. **1972**, 571.
- 16) R. Sucker, C. Bliefert, K. Brink und R. Mattes, Z. Anorg. Allg. Chem. **496**, 75 (1983).
- 17) K. Schlosser, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 1544 (1981).
- 18) Y. Miura, Y. Nakamura und M. Kinoshita, Bull. Chem. Soc. Jpn. **54**, 3217 (1981).
- 19) J. H. Cooley, M. W. Mosher und M. A. Khan, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1867 (1968).
- 20) J. H. Cooley, D. M. Stone und H. Oguri, J. Org. Chem. **42**, 3096 (1977).
- 21) R. Mattes und K. Brink, in Vorbereitung.
- 22) A. Blaschette und H. Bürger, Z. Anorg. Allg. Chem. **378**, 104 (1970).
- 23) A. Noguchi, K. Hanai und T. Okuda, Spectrochim. Acta, Part A **36**, 829 (1980).
- 24) R. Attig und D. Mootz, Acta Crystallogr., Sect. B **31**, 1212 (1975).
- 25) R. Mattes und B. Füsser, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 1 (1984).
- 26) G. Kresze und W. Kort, Chem. Ber. **94**, 2624 (1961).
- 27) K. Brink, W. Gombler und C. Bliefert, Z. Anorg. Allg. Chem. **429**, 255 (1977).
- 28) M. Okahara und D. Swern, Tetrahedron Lett. **1969**, 3301.
- 29) W. Lwowski und E. Scheffele, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4359 (1965).
- 30) K. Hanai und T. Okuda, Chem. Pharm. Bull. **25**, 815 (1977).
- 31) T. Takata, Y. H. Kim und S. Oae, Tetrahedron Lett. **1978**, 4303.
- 32) I. F. Tupitsyn, N. N. Zatsepina und N. S. Kolodina, J. Gen. Chem. USSR **51**, 764 (1981).
- 33) F. Wudl, D. A. Lightner und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4099 (1967).

[27/84]