

# N-Sulfonylsulfimide

## N-Sulfonylsulfimides

Herbert W. Roesky, Minoru Aramaki\* und Lothar Schönfelder

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt/Main

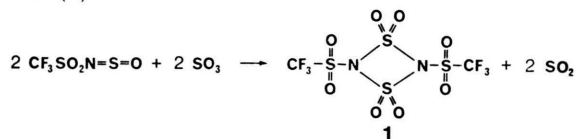
Z. Naturforsch. **33b**, 1072–1076 (1978); eingegangen am 20. Juni 1978

### N-Sulfonylamide, Fluorine-Sulfur-Nitrogen Compounds

$(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2)_2$  (**1**), a compound with a four-membered ring, was prepared from  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}$  and  $\text{SO}_3$ . **1** as well as  $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$  form 1:1 adducts with  $\text{S}_4\text{N}_4$ , pyridine and pyridine carbonitrile-4 (**2a–2f**). By comparison with  $\text{FSO}_2\text{NCOS}_4\text{N}_4$  it was shown that a dipolar type of addition had occurred. In contrast the reaction of **1** and  $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$  with aromatic nitriles yields 1:2 cycloaddition products (**3a–3g**) which were characterized on the basis of mass spectra. The six-membered rings of **4a–4b** which contain carbon, nitrogen and sulfur atoms were obtained from the reaction of isocyanates with  $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$  or  $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2)_2$ .  $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NCO}$  and  $\text{SO}_3$  react in a similar way to yield **5**. The starting materials are extremely sensitive to moisture while most of the adducts can be handled in open air without decomposition.

Der Grundkörper dieser Verbindungsklasse ist das Sulfimid,  $\text{HN}=\text{SO}_2$ . Diese Verbindung entsteht wahrscheinlich als Zwischenprodukt bei der Synthese des cyclischen Trimeren,  $(\text{HNSO}_2)_3$ , aus Schwefeltrioxid und Ammoniak [1]. Am Stickstoffatom substituierte organische Derivate wurden als Zwischenprodukte bei der Dehydrohalogenierung entsprechender Sulfamoylchloride postuliert [2]. In einer Kurzmitteilung [3] hatten wir die Synthese von Addukten des N-Fluorsulfonylsulfimids beschrieben. Da das Sulfimid als Heterocumulen angesehen werden kann, sollten sowohl nukleophile, elektrophile als auch electrocyclische Reaktionen möglich sein.

Bisher war das Dimere des N-Fluorsulfonylsulfimids bekannt [4] und wir waren daran interessiert, ob auch N-Perfluoralkylsulfonylsulfimide zugänglich sind und diese eventuell als monomere Spezies wegen der stark elektronenziehenden Wirkung der Perfluoralkylgruppe vorliegen könnten.  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}$ , hergestellt aus  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  und Thionylchlorid [5], reagiert mit Schwefeltrioxid in einer Ausbeute von 75% zum dimeren N-Trifluormethansulfonylsulfimid (**1**).

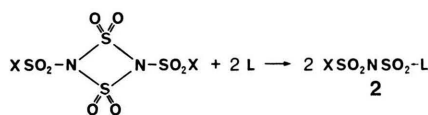






\* Ständige Adresse: Central Glass Co., Ltd., Tokio, Japan.

Die Reaktion von Schwefeltrioxid mit  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}$  sollte durch einen elektrophilen Angriff des  $\text{SO}_2$  an die polare NS-Bindung, mit dem Stickstoffatom als negativem und dem Schwefelatom als positivem Dipolende, erfolgen. Das Zwischenprodukt zerfällt jedoch sofort unter Abspaltung von Schwefeldioxid.

**1** ist ein kristalliner weißer Festkörper, der bei  $58^\circ\text{C}$  schmilzt und extrem feuchtigkeitsempfindlich ist. Im Massenspektrum wird der Molpeak nicht beobachtet, als höchstes Ion wird mit  $m/e = 289$   $\text{M}-\text{CF}_3\text{SO}_2$  mit 20% relativer Intensität registriert.  $\text{CF}_3$  tritt bei  $m/e = 69$  mit 100% relativer Intensität auf.

Sowohl  $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2)_2$  als auch  $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$  reagieren mit Pyridin, Pyridincarbonitril-4 und  $\text{S}_4\text{N}_4$  zu Addukten der N-Sulfonylsulfimide (**2**).

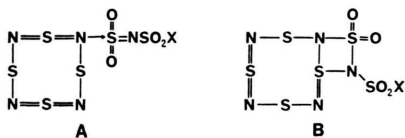


X	L	Schmp. °C
<b>2 a</b> F	$\text{S}_4\text{N}_4$	105–110 Zers.
<b>2 b</b> F		100
<b>2 c</b> F		129
<b>2 d</b> $\text{CF}_3$	$\text{S}_4\text{N}_4$	104 Zers.
<b>2 e</b> $\text{CF}_3$		93–97 Zers.
<b>2 f</b> $\text{CF}_3$		152 Zers.

Die Lewisbasen stabilisieren das monomere N-Sulfonylsulfimid. Im Gegensatz zu den Edukten lassen sich die Monoaddukte an trockener Luft

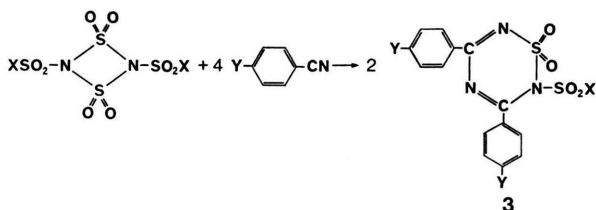
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. Roesky, Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt 50.

unzerstört aufbewahren. Bei den Reaktionsprodukten mit  $S_4N_4$  sind zwei Typen von Additionen möglich:



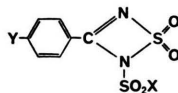
Im ersten Fall (A) wäre ein Stickstoffatom des  $S_4N_4$ -Ringes zum Schwefelatom der Sulfimidgruppe koordiniert, im zweiten (B) würde eine 1,2-dipolare Cycloaddition erfolgen. **2a** und **2d** haben intensiv rote Farbe und sind wenig löslich in polaren Lösungsmitteln, so daß sie große Ähnlichkeiten mit dem Additionsprodukt von  $FSO_2NCO$  und  $S_4N_4$  oder den entsprechenden Addukten mit Phosphanen haben [6–8]. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse dieser letzteren Verbindungen schließt eine Cycloaddition aus. Aufgrund der übereinstimmenden physikalischen und chemischen Eigenschaften nehmen wir deshalb für **2a** und **2d** ebenfalls den Typ A an.

Das Pyridincarbonitril-(4) fungiert als Lewisbase wie das Pyridin in **2b** und **2e** und bildet kein Cycloadditionsprodukt an der Nitrilgruppe. Im Gegensatz dazu fanden wir, daß mit einer Reihe von aromatischen Nitrilen 1:2 Cycloadditionen möglich sind.



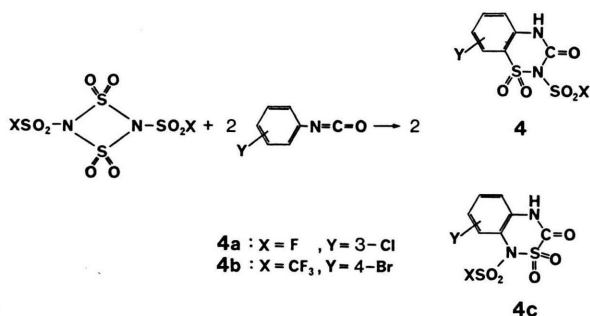
X	Y	Schmp. [°C]
<b>3a</b>	F	H 145
<b>3b</b>	F	Cl 145–150 Zers.
<b>3c</b>	F	NO <sub>2</sub> 165–176 Zers.
<b>3d</b>	F	OCH <sub>3</sub> 131
<b>3e</b>	CF <sub>3</sub>	H 139 Zers.
<b>3f</b>	CF <sub>3</sub>	Cl 196–198
<b>3g</b>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> 117–119

Ob bei diesen Reaktionen zunächst der gespannte Vierring entsteht, der dann mit einem weiteren Molekül Nitril zum sechsgliedrigen Ring reagiert,



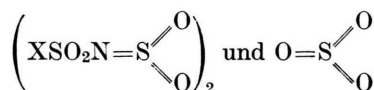
konnte nicht nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung von **3** wurde durch die Massenspektren gesichert. Man findet für **3a–3g** in der Gasphase die Molekülionen, die teilweise mit 100% relativer Intensität auftreten. Die Elementaranalysen bestätigen, daß es sich bei **3** stets um 1:2 Addukte handelt. Die Verbindungen **3** sind an der Luft unbegrenzt haltbar.

Wie oben erwähnt, reagiert  $FSO_2NCO$  und  $S_4N_4$  nicht unter Cycloaddition. Jedoch die ausgeprägte Cyclisierungstendenz bei der Reaktion des dimeren N-Sulfonylsulfimids mit Nitrilen veranlaßte uns, aromatische Isocyanate einzusetzen. 3-Chlorphenylisocyanat und 4-Bromphenylisocyanat reagieren mit  $(FSO_2NSO_2)_2$  und  $(CF_3SO_2NSO_2)_2$  zu einem sechsgliedrigen Cycloadditionsprodukt **4**. Dabei

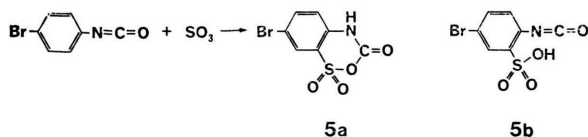


findet die Wanderung eines Protons vom Phenylring zum Stickstoffatom der Isocyanatgruppe statt. Das Proton kann sowohl schwingungsspektroskopisch als auch durch  $^1H$ -NMR-Messungen nachgewiesen werden. Aufgrund des Auftretens von  $FSO_2NCO^+$  im Massenspektrum, zwar mit geringer Intensität, nehmen wir an, daß sich hierbei ausschließlich das Isomere **4** bildet. Gegen die Bildung von **4c** sprechen vor allen Dingen mechanistische Überlegungen. Der Ringschluß am Carbonylkohlenstoffatom ist nur durch einen nukleophilen Angriff möglich und dieser kann durch den Stickstoff, aber nicht durch den Schwefel der  $SO_2$ -Gruppe erfolgen.

Die formale Ähnlichkeit zwischen



veranlaßte uns auch Reaktionen von Isocyanaten mit  $\text{SO}_3$  durchzuführen. Dazu haben wir 4-Bromphenylisocyanat mit  $\text{SO}_3$  umgesetzt.



**5a** entsteht in einer Ausbeute von 60%. Für den strukturellen Aufbau von **5a** gelten ähnliche Überlegungen wie sie oben für **4** beschrieben sind. Unter den Bruchstücken im Massenspektrum wird  $\text{CO}_2$  beobachtet. Nach schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an **5a** ist diese Verbindung mit einem geringen Prozentsatz an **5b** verunreinigt. Auch durch wiederholtes Umkristallisieren aus Acetonitril ließ sich **5b** nicht völlig abtrennen.

Die Verbindungen **4** und **5** sind im Gegensatz zu den Edukten an der Luft haltbar.

### Experimenteller Teil

Lösungsmittel und Glasgeräte wurden vorher sorgfältig getrocknet und alle Reaktionen unter trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt.  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR: Gerät Varian XL 100,  $\text{CFCl}_3$  bzw. TMS als externer Standard. – Massenspektrum: Varian CH 7 – IR Spektrum: Perkin Elmer Spektrograph 157. Alle Festkörper Spektren in Nujol zwischen NaCl-Platten.

#### 1.1.3.3-Tetraoxo-2.4-bis(trifluormethansulfonyl)-cyclo-diaza- $\lambda^6$ -thian (**1**)

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden 33,4 g (0,42 mol) Schwefeltrioxid in 250 ml trockenem Methylenchlorid vorgelegt. Dann läßt man bei Raumtemperatur langsam 35 g (0,18 mol)  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}$  unter Rühren zutropfen. Die Lösung färbt sich dabei gelb. Die Umsetzung wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Reaktion verläuft langsam. Nach 48 h ist keine Zunahme des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signals des Reaktionsproduktes mehr zu beobachten und die  $\text{SO}_2$ -Entwicklung ist zum Stillstand gekommen. Man zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und sublimiert den Rückstand im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur. Ausbeute: 28,5 g (75%).

$\text{C}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_4$  (422,28)

Ber. C 5,69 F 27,0 N 6,60 S 30,38,  
Gef. C 5,7 F 27,1 N 6,6 S 30,0.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 73,6$  ppm-MS: (*m/e*) 289: M- $\text{CF}_3\text{SO}_2$  (20%), 69:  $\text{CF}_3$  (100%). IR: 1460 st, 1338 s, 1248 sst, 1215 sst, 1142 sst, 905 st, 745  $\text{cm}^{-1}$  s.

#### Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Addukte **2a** und **2d**

Zu 24 mmol  $\text{S}_4\text{N}_4$  in 450 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  läßt man 11,5 mmol  $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$  für **2a** bzw. 11,5 mmol **1** für **2d**, verdünnt mit 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zutropfen. Dabei fallen **2a** und **2d** als dunkelrote bzw. orange Feststoffe aus. Man kristallisiert **2a** aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  um. Ausbeute 40%.

**2a**:  $\text{FN}_5\text{O}_4\text{S}_6$  (345,41)

Ber. F 5,50 N 20,28 S 55,09,  
Gef. F 5,4 N 20,5 S 55,7.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -55,8$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ppm-MS: (*m/e*) 283: M-NSO (5%), 44: SN (100%).

**2d**:  $\text{CF}_3\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_6$  (395,22)

Ber. C 3,04 F 14,41 N 17,72 S 48,65,  
Gef. C 3,0 F 14,0 N 17,7 S 48,2.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 79,2$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ppm-MS (*m/e*) 349: M-NS (1%), 46: NS (100%).

#### Arbeitsvorschrift für die Addukte **2b**, **2c**, **2e**, **2f**

In einem 250 ml Zweihalskolben, der mit einem Tropftrichter versehen ist, werden 22 mmol der Lewisbase in 30 ml trockenem Methylenchlorid vorgelegt. Zu dieser Lösung läßt man 10 mmol  $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$  bzw. **1** unter Rühren langsam zutropfen. Die Reaktion ist exotherm und verläuft unter Farbänderung. Nach der Zugabe wird noch 6 h lang gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Ausbeute 81%.

**2b**:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FN}_2\text{O}_4\text{S}_2$  (240,23)

Ber. C 25,00 H 2,10 F 7,99 N 11,66 S 26,69,  
Gef. C 25,3 H 2,3 F 7,8 N 11,6 S 26,4.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -53,5$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ppm-MS (*m/e*) 240: M (5%), 79:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (100%).

**2c**:  $\text{C}_6\text{H}_4\text{FN}_3\text{O}_4\text{S}_2$  (265,24)

Ber. C 27,17 H 1,52 F 7,16 N 15,85 S 24,17,  
Gef. C 27,4 H 1,7 F 7,4 N 15,9 S 24,3.

Ausbeute: 91%.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -54,1$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ppm-MS (*m/e*) 265: M (1%), 104:  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N-CN}$  (100%).

**2e**:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$  (290,24)

Ber. C 24,83 H 1,74 F 22,10 N 9,66 S 22,10,  
Gef. C 24,9 H 1,8 F 21,9 N 9,6 S 21,9.

Ausbeute: 31%.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 79,5$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ppm-MS (*m/e*) 290: M (1%), 221: M- $\text{CF}_3$  (48%).

**2f**:  $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$  (315,25)

Ber. C 26,67 H 1,77 N 13,33,  
Gef. C 27,0 H 1,7 N 13,7.

Ausbeute: 41%.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 79,3$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ppm-MS (*m/e*) 246: M- $\text{CF}_3$  (11%), 69:  $\text{CF}_3$  (100%).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Verbindungen **3**, **4** und **5**

Zu 50 mmol Nitril oder Isocyanat und 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 12 mmol  $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$ , **1** oder  $\text{SO}_3$  verdünnt mit 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , getropft. Die kristallinen weißen Reaktionsprodukte lassen sich aus  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{C}_6\text{H}_6$  umkristallisieren.

Addukt von  $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$  an  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  **3a**.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{FN}_3\text{O}_4\text{S}_2$  (367,39)

Ber. C 45,77 H 2,75 F 5,17 N 11,44 S 17,45,  
Gef. C 46,1 H 2,9 F 5,3 N 11,3 S 17,5.

Ausbeute: 60%.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -59,9$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) ppm-MS (*m/e*) 367: M (60%), 103:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  (100%).

Addukt von  $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$  an 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$  (**3b**).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{FN}_3\text{O}_4\text{S}_2$  (436,27)

Ber. C 38,54 H 1,85 N 9,63,  
Gef. C 39,9 H 2,0 N 9,9.

Ausbeute: 62%.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -60,5$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ppm-MS (*m/e*) 435: M (8%), 137:  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$  (100%).

Addukt von  $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$  an 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$  (**3c**).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{FN}_5\text{O}_8\text{S}_2$  (457,39)

Ber. C 36,76 H 1,77 N 15,32,  
Gef. C 36,3 H 1,8 N 15,3.

Ausbeute: 60%.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -62,0$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ppm-MS (*m/e*) 457: M (14%), 148:  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$  (42%), 104:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}$  (100%).

Addukt von  $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$  an 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$  (**3d**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{FN}_3\text{O}_6\text{S}_2$  (427,43)

Ber. C 44,95 H 3,31 F 4,44 N 9,83 S 15,00,  
Gef. C 45,0 H 3,5 F 4,4 N 9,8 S 14,8.

Ausbeute: 65%.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -58,9$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ppm-MS (*m/e*) 427: M (1%), 133:  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$  (100%).

Addukt von **1** an  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  (**3e**).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$  (417,38)

Ber. C 43,17 H 2,40 F 13,65 N 10,07 S 15,36,  
Gef. C 43,2 H 2,6 F 13,3 N 10,1 S 15,2.

Ausbeute: 10%.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 71,3$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ppm-MS (*m/e*) 417: M (33%), 103:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  (100%).

Addukt von **1** an 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$  (**3f**).

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$  (426,28)

Ber. C 37,05 H 1,66 Cl 14,58 F 11,71 S 13,19,  
Gef. C 37,1 H 1,7 Cl 14,7 F 11,9 S 13,2.

Ausbeute: 44%.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 71,3$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ppm-MS (*m/e*) 486: M (32%), 163:  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{N}_2$  (100%).

Addukt von **1** an 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$  (**3g**)

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$  (477,44)

Ber. C 42,77 H 2,96 F 11,93 N 8,82 S 13,43,  
Gef. C 41,6 H 2,9 F 12,4 N 8,8 S 14,1.

Ausbeute: 58%.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 71,5$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ppm-MS (*m/e*) 477: M (2%), 133:  $\text{CF}_3\text{SO}_2$  oder  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$  (100%).

Addukt von  $(\text{FSO}_2\text{NSO}_2)_2$  an 3- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NCO}$  (**4a**).

$\text{C}_7\text{H}_4\text{ClFN}_2\text{O}_5\text{S}_2$  (314,70)

Ber. C 26,71 H 1,28 F 6,04 N 8,90 S 20,37 Cl 11,26,  
Gef. C 26,8 H 1,3 F 6,1 N 8,9 S 20,5 Cl 11,4.

Ausbeute: 23%, Schmp. 134 °C (Zers.).

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -64,9$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ppm,  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta_{2\text{-H}} = 7,6$  ppm.

( $J_{2\text{-H-4-H}} = 2,0$  Hz)  $\delta_{4\text{-H}} = 7,8$  ppm  
( $J_{2\text{-H-4-H}} = 2,0$  Hz,  $J_{4\text{-H-5-H}} = 8,5$  Hz),

$\delta_{5\text{-H}} = 8,2$  ppm ( $J_{4\text{-H-5-H}} = 8,5$  Hz),

$\delta_{\text{N-H}} = 8,8$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ppm. - MS (*m/e*) 314: M (45%)  
( $^{35}\text{Cl}$ ), 125:  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}$  (100%).

Addukt von **1** an 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NCO}$  (**4b**).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{BrF}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$  (409,17)

Ber. C 23,48 H 0,99 F 13,93 N 6,85 S 15,67 Br 19,53,  
Gef. C 23,5 H 0,97 F 13,7 N 6,9 S 15,6 Br 19,6.

Ausbeute: 22%, Schmp. 166–167 °C (Zers.).

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 73,6$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ppm,  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta_{2\text{-H}} = 7,5$  ppm ( $J_{2\text{-H-3-H}} = 8,5$  Hz).

$\delta_{3\text{-H}} = 8,2$  ppm

( $J_{2\text{-H-3-H}} = 8,5$  Hz,  $J_{3\text{-H-5-H}} = 2,0$  Hz),

$\delta_{5\text{-H}} = 8,4$  ppm, ( $J_{3\text{-H-5-H}} = 2,0$  Hz),  $\delta_{\text{N-H}} = 8,7$   
( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ppm. - MS (*m/e*) 408: M (75%) ( $^{79}\text{Br}$ ), 169:  
 $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}$  (100%).

Addukt von  $\text{SO}_3$  an 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NCO}$  (**5**): Umkristallisiert aus  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

$\text{C}_7\text{H}_4\text{BrNO}_4\text{S}$  (278,09)

Ber. C 30,23 H 1,45 N 5,04 S 11,53 Br 28,74,  
Gef. C 30,3 H 1,5 N 5,1 S 11,6 Br 28,7.

Ausbeute: 62%, Schmp. 216 °C (Zers.).

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta_{2\text{-H}} = 7,1$  ppm ( $J_{2\text{-H-3-H}} = 9,0$  Hz),

$\delta_{3\text{-H}} = 7,8$  ppm

( $J_{2\text{-H-3-H}} = 2,2$  Hz,  $J_{3\text{-H-5-H}} = 9,0$  Hz),

$\delta_{5\text{-H}} = 8,4$  ppm ( $J_{3\text{-H-5-H}} = 2,2$  Hz),  $\delta_{\text{NH}} = 9,4$   
( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ppm. - MS (*m/e*) 277: M (27%) ( $^{79}\text{Br}$ ), 169:  
 $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}$  (100%).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] R. Appel und M. Goehring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **271**, 171 (1953).
- [2] G. M. Atkins (Jr.) und E. M. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6135 (1972).
- [3] H. W. Roesky und M. Aramaki, *Angew. Chem.* **90**, 127 (1978).
- [4] K. D. Schmidt, R. Mews und O. Glemser, *Angew. Chem.* **88**, 646 (1976).
- [5] H. W. Roesky, G. Holtsehneider und H. H. Giere, *Z. Naturforsch.* **25 b**, 252 (1970).
- [6] A. Gieren, Chr. Hahn, B. Dederer, H. W. Roesky und N. Amin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [7] H. W. Roesky und G. Sidiropoulos, *Angew. Chem.* **88**, 759 (1976).
- [8] R. Appel, M. Montenarh und I. Ruppert, *Chem. Ber.* **108**, 582 (1975).