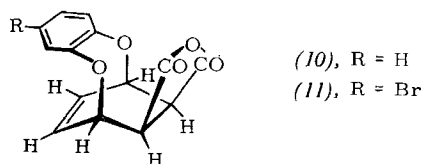
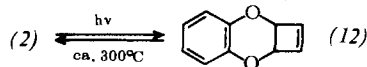


Heteroringes mit dem Benzolkern, weist auch die gegenüber (3) ($\lambda_{\max} = 282, 275 \text{ nm}$; $\log \epsilon_{\max} = 3,30, 3,33$ in Cyclohexan) kürzerwellige UV-Absorption von (2) ($\lambda_{\max} = 277, 272 \text{ nm}$; $\log \epsilon_{\max} = 3,47, 3,49$ in Cyclohexan). Demnach dürfte eine aromatische π -Elektronendelokalisation im heterocyclischen Ring von (2), trotz Erfüllung der $4n + 2$ -Regel ($n = 2$), nur in untergeordnetem Maße, wenn überhaupt, bestehen^[6].

Bei 190°C (Badtemperatur) reagiert (2) mit Maleinsäureanhydrid zum Diels-Alder-Addukt (10), $\text{Fp} = 220^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 3,20$ (aromatische Protonen), $3,82$ (olefinische Protonen), $4,86$ (CH-O-), $6,07$ (CH-CO-O-), Flächenverhältnis = 2:1:1:1. Einen chemischen Konstitutionsbeweis bietet die Hydrolyse (HBr/Eisessig) zu Phthalensäure. Der formulierten *exo*-Konfiguration von (10) entspricht, daß unterbromige Säure keine Bromlactonsäure bildet, sondern den Benzolkern bromiert. Nach Dehydratisierung im Vakuum bei 150°C erhält man (11), $\text{Fp} = 263^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 3,10, 3,19$ (aromatische Protonen), $3,56$ (olefinische Protonen), $4,83$ (CH-O-), $5,72$ (CH-CO-O-), Flächenverhältnis = 3:2:2:2.



Bei UV-Bestrahlung (50 Std., 20°C) erleidet (2) disrotatorische Valenzisomerisierung zum 3,4-Benzo-2,5-dioxabicyclo-[4.2.0]octa-3,7-dien (12), $\text{Fp} = 63^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 3,21$ (aromatische Protonen), $3,80$ (olefinische Protonen), $4,81$ (CH-O-), Flächenverhältnis = 2:1:1. Die thermische Rückisomerisierung von (12) zu (2) benötigt Temperaturen um 300°C , bei denen bereits Zersetzungen eintreten; in geringerem Ausmaß wird (12) dabei in 1,4-Benzodioxin^[7] und Acetylen gespalten.



Eingegangen am 29. Mai 1967 [Z 527]

[*] Doz. Dr. W. Schroth, Dipl.-Chem. B. Werner
 Institut für Organische Chemie der Universität
 X 402 Halle, Weinbergweg

[1] Vgl. W. Schroth, K. Kränke u. J. Reinhardt, *Angew. Chem.* 75, 303 (1963); *Z. Chem.* 3, 119 (1963).

[2] Vgl. W. Schroth, J. Reinhardt, K. Kränke u. B. Streckenbach, *Z. Chem.* 3, 228 (1963).

[3] Die *trans*-Anordnung der Bromatome beweist die Bildung von *threo*-2,3-Dibrombutan-1,4-diol ($\text{Fp} = 87^\circ\text{C}$) bei Ozonolyse des Benzolkerns und milder Säurehydrolyse.

[4] H. Oediger, H. J. Kabbe, Fr. Möller u. K. Eiter, *Chem. Ber.* 99, 2012 (1966); Herrn Dr. Eiter danken wir für eine Probe.

[5] Für Aufnahme und Diskussion danken wir den Herren Dr. G. Engelhardt, Berlin-Adlershof, und Dr. A. Zschunke, Leipzig.

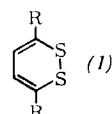
[6] Quantenchemische Berechnungen: A. T. Balaban u. Z. Simon, *Rev. roum. Chim. (Bucarest)* 10, 1059 (1965), und zwar S. 1071.

[7] Vgl. W. Schroth, B. Streckenbach u. B. Werner, *Z. Chem.* 7, 152 (1967); A. R. Katritzky, M. J. Sewell, R. D. Topsom, A. M. Monroe u. G. W. H. Potter, *Tetrahedron* 22, 931 (1966).

1,2-Dithiine, ein neuer Heterocyclen-Typ^[1]

Von W. Schroth, F. Billig und G. Reinhold^[*]

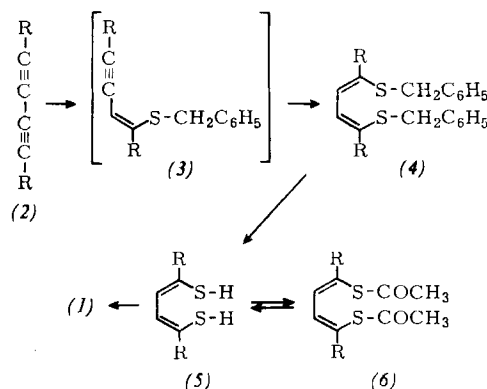
Die bislang unbekannten 1,2-Dithiine (1) besitzen Disulfid-Struktur in cyclischer Konjugation und haben damit formal ein 8π -Elektronensystem. Wegen der enormen Labilität des kürzlich synthetisierten^[2] Grundkörpers (1a) (rotes Öl, das sehr leicht polymerisiert und Schwefel unter Bildung von Thiophen abspaltet) war die Kenntnis der 3,6-disubstituierten Derivate erforderlich.



	R	Fp ($^\circ\text{C}$) [Kp ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$)]	λ_{\max} [a] (nm)	$\log \epsilon$
(1a)	H	[45/4]	451	2,88
(1b)	C_6H_5	143	468	3,12
(1c)	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	162	470	3,46
(1d)	$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	179	467	4,43
(1e)	2-Thienyl	123	481	3,76

[a] Im sichtbaren Spektralbereich; aufgenommen in Cyclohexan.

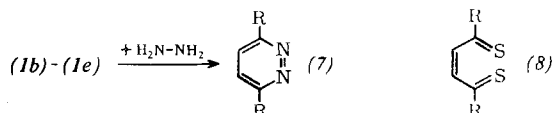
Die Synthese gelang durch nucleophile Addition von Benzylmercaptan an Butadiine (2) zu *cis,cis*-1,4-Bis(benzylmercapto)butadienen (4), reduktive Entbenzylierung mit Natrium in flüssigem NH_3 (-70°C) zu *cis,cis*-1,4-Dimercaptobutadienen (5) und Oxidation mit Luft in alkalischer Lösung. In einigen Fällen, $R = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$, CH_3 , wurden die Monoadditionsprodukte (3) gefaßt.



	R	(3) Fp ($^\circ\text{C}$)	(4) Fp ($^\circ\text{C}$)	(5), Fp ($^\circ\text{C}$) [Kp ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$)]	(6) Fp ($^\circ\text{C}$)
(a)	H	—	129	[38/0,3]	148
(b)	C_6H_5	—	118	99	159
(c)	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	91	136	138	193
(d)	$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	73	157	148	167
(e)	2-Thienyl	—	116	—	156
(f)	CH_3	55	98	—	—

Die relativ instabilen Dithiole (5) werden als Diacetylverbindungen (6) gelagert, aus denen sie sich schon mit verdünnten Laugen regenerieren lassen.

Die 3,6-disubstituierten 1,2-Dithiine (*1b*) bis (*1e*) bilden tiefe Kristalle. Mit Natriumtetrahydridoborat oder Na in flüssigem NH₃ lassen sie sich zu den Dithiolen (*5*) reduzieren. Sie spalten leicht (besonders rasch beim Erhitzen oder bei UV-Bestrahlung) Schwefel ab, wobei die 2,5-disubstituierten Thiophene entstehen. Diese Reaktion dominierte auch bei allen Versuchen einer Diels-Alder-Addition der Verbindungen (*1b*) bis (*1e*) mit Maleinsäureanhydrid oder Tetracyanäthylen. Oxidation von (*1b*) mit Wasserstoffperoxid in Eisessig führte zur 1,4-Diphenylbutadien-1,4-disulfonsäure (Fp = 108 °C; IR: Starke Absorption bei 1170 bis 1200 und 3400–3450 cm⁻¹). Mit Hydrazin in Pyridin oder Dimethylformamid reagieren die Verbindungen (*1b*) bis (*1e*) unter H₂S-Entwicklung zu 3,6-disubstituierten Pyridazinen (*7*).



Verbindungen vom Typ (*1*) (R = Acetylen-Olefin-Seitenketten) sind kürzlich in Pflanzen, vermutlich als Vorstufen natürlicher Thiophen-Derivate, angetroffen worden^[3]. Die spontane Schwefeleliminierung und die Lichtabsorption im sichtbaren Bereich regten zur Formulierung des Valenzisomers (*8*) an^[3a, 4].

Die cyclische Disulfid-Struktur (*1*) halten wir aus folgenden Gründen für gerechtfertigt: Bei einer Struktur (*8*) sollte der Grundkörper (*1a*) ein bei sehr niedrigem Feld liegendes NMR-Signal des Thioaldehyd-Wasserstoffs zeigen^[5], was nicht zutrifft (die chemischen Verschiebungen betragen $\tau = 3,87$ und $4,03$; 1,4-Dithiin: $\tau = 4,05$). Die Verbindungen (*1b*) bis (*1e*) wären in der Struktur (*8*) aromatische Thioketone, die bei wesentlich größeren Wellenlängen (um 600 nm)^[6] absorbieren.

Eingegangen am 29. Mai 1967 [Z 528]

[*] Doz. Dr. W. Schroth

Institut für Organische Chemie der Universität
X 402 Halle, Weinbergweg
Dipl.-Chem. F. Billig, Dipl.-Chem. G. Reinhold
Institut für Organische Chemie der Universität
X 701 Leipzig, Liebigstraße 18

[1] 12. Mitteilung über Organoschwefelverbindungen – 11. Mitteilung: W. Schroth, B. Streckenbach u. B. Werner, Z. Chem. 7, 152 (1967).

[2] W. Schroth, H. Langguth u. F. Billig, Z. Chem. 5, 353 (1965).

[3] [a] F. Bohlmann u. K.-M. Kleine, Chem. Ber. 98, 3081 (1965); F. Bohlmann, Fortschr. chem. Forsch. 6, 89 (1966). [b] J. T. Mortensen, J. Sørensen u. N. A. Sørensen, Acta chem. scand. 18, 2392 (1964).

[4] Quantenchemische Berechnungen weisen zwischen den S-Atomen der Verbindungen (*1*) eine negative π -Bindungsordnung (= -0,03 bis -0,04) aus, was einer Lockerung der S-S-Bindung entspräche. Wir danken Herrn Dr. J. Fabian, Dresden, für Berechnungen und Diskussionen.

[5] In der Größenordnung von $\tau = 0$ bis 1; vgl. S. McKenzie u. D. H. Reid, Chemical Communications 1966, 401.

[6] Vgl. R. Mayer, J. Morgenstern u. J. Fabian, Angew. Chem. 76, 157 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 277 (1964).

Isomere Sulfensäurechloride und -fluoride

Von F. Seel, W. Gombler und R. Budenz[*]

Wir konnten den Beweis erbringen, daß die Substitution des am Kohlenstoff gebundenen Chlors im Perchlormethansulfenyl-chlorid, CCl₃SCl (*1*), und in den Fluorchlormethansulfenyl-chloriden, CFCl₂SCl (*2*) und CF₂ClSCl (*3*), durch Fluor über bisher unbekannte Sulfensäurefluoride verläuft. Die Zwischenprodukte sind bei -50 °C als Flüssigkeiten und bei niederem Druck (≈ 10 Torr) bei Raumtemperatur als Gase für die Untersuchung ihrer NMR- und IR-Spektren genü-

gend stabil. Die ¹⁹F-NMR-Spektren der Kondensate, die man durch Umsetzen von (*1*), (*2*) und (*3*) in der Gasphase bei 150 °C mit aktivem Kaliumfluorid^[1] darstellen kann, zeigen die für Sulfensäurefluoride charakteristischen Signalpositionen mit einer ungewöhnlich großen Verschiebung zu hohen Feldern^[2] und die für die Gerüste CF-SF und CF₂-SF zu erwartenden Multiplettstrukturen (Tabelle). Aus den IR-Spektren ist zu ersehen, daß die Gerüste C-SF, CF-SF und CF₂-SF am Kohlenstoff zu Perhalogenmethylgruppen ergänzt werden. Die IR-Spektren der Sulfensäurefluoride enthalten eine Bande des C-Typs mit konstanter Lage bei 790 cm⁻¹. Sie ist der SF-Valenzschwingung zuzuordnen.

Bei Raumtemperatur lagern sich die flüssigen Sulfensäurefluoride CF_nCl_{3-n}SF rasch in die isomeren Sulfensäurechloride CF_{n+1}Cl_{2-n}SCl ($n = 0, 1, 2$) um.

Die Geschwindigkeit des Austausches von Chlor gegen Fluor am Schwefel nimmt mit steigender Zahl der am Kohlenstoff gebundenen Fluoratome ab. Auch das Endglied der Reihe, das äußerst reaktionsfähige Trifluormethansulfenyl-fluorid, konnte erhalten werden.

Chemische Verschiebungen δ (ppm) und Kopplungskonstanten J (Hz) der ¹⁹F-NMR-Spektren von Perhalogenmethansulfenyl-halogeniden (CFCl₃ als äußerer Standard).

	$\delta(\text{FC})$	$\delta(\text{FS})$	$J(\text{FC}-\text{FS})$
Cl ₃ C-SF	—	249	—
FCI ₂ C-SCl	27,9	—	—
FCI ₂ C-SF	31	265	4,85
	Dublett	Dublett	
F ₂ CIC-SCl	37,5	—	—
F ₂ CIC-SF	45	297	6,85
	Dublett	Triplett	
F ₃ C-SCl	51	—	—
F ₃ C-SF	58	351	27
	Dublett	Quartett	
(F ₃ C) ₂ CF-SF [2]	73,9 158,9	361	22 10
	Multipletts	Multiplett	

Eingegangen am 1. Juni 1967 [Z 542a]

[*] Prof. Dr. F. Seel, W. Gombler, R. Budenz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 15

[1] Durch Abbau von Kaliumfluorosulfit erhalten: F. Seel u. D. Göllitz, Z. anorg. allg. Chem. 327, 28 (1964).

[2] Vgl. R. M. Rosenberg u. E. L. Muetterties, Inorg. Chem. 1, 756 (1962).

Dimethylfluorophosphin

Von F. Seel, K. Rudolph und W. Gombler[*]

Durch Umsetzung gasförmigen Dimethylchlorphosphins (*1*)^[1] mit aktivem Kaliumfluorid^[2] bei 140 °C und niedrigem Druck (< 10 Torr) konnte Dimethylfluorophosphin, (CH₃)₂PF (*2*), erhalten werden, das die Lücke zwischen PF₃, CH₃PF₂^[3] und (CH₃)₃P schließt. Die Verbindung (*2*) schmilzt bei -109 °C, sie siedet bei 26 °C/760 Torr, und ihre Dampfdruckwerte zwischen -75 und +15 °C entsprechen der Beziehung $\log p = 7,46 - 1370/T$ (Einheiten: °K, Torr). Die Verdampfungsentropie von (*2*) ist 21,0 cal Grad⁻¹ mol⁻¹.

Im Massenspektrum von (*2*) treten mit größter Häufigkeit die Bruchstücke CH₃PF⁺ und (CH₃)₂PF⁺ auf. Das IR-Spektrum des Dampfes zeigt die charakteristischen Banden einer Methylverbindung, die dem Ausgangsmaterial sehr nahesteht. ($\nu_{\text{CH}} = 2980, 2910 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{CH}} = 1415, 1290 \text{ cm}^{-1}$, $\rho_{\text{CH}} = 940, 875 \text{ cm}^{-1}$). Die Valenzschwingungen des C₂PF₂-Gerüsts liegen bei 835, 760 und 690 cm⁻¹. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt das zu erwartende 1-1-Dublett; durch die Spin-Spin-Kopplung mit den 6 Protonen der beiden Methylgruppen ist es in zwei Septetts aufgespalten. Ebenso besteht das ¹⁹F-Spektrum infolge F-P- und F-H-Kopplung aus den