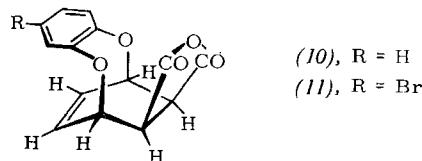
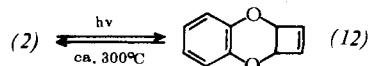


Heteroringes mit dem Benzolkern, weist auch die gegenüber (3) ( $\lambda_{\max} = 282, 275 \text{ nm}; \log \epsilon_{\max} = 3,30, 3,33$  in Cyclohexan) kürzerwellige UV-Absorption von (2) ( $\lambda_{\max} = 277, 272 \text{ nm}; \log \epsilon_{\max} = 3,47, 3,49$  in Cyclohexan). Demnach dürfte eine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

Bei  $190^\circ\text{C}$  (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 ( $\text{CH}-\text{O}-$ ), 6,07 ( $\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ ), Flächenverhältnis = 2:1:1:1. Einen chemischen Konstitutionsbeweis bietet die Hydrolyse (HBr/Eisessig) zu Phthalsäure. Der formulierten *exo*-Konfiguration von (10) entspricht, daß unterbromige Säure keine Bromlactonsäure bildet, sondern den Benzolkern bromiert. Nach Dehydratisierung im Vakuum bei  $150^\circ\text{C}$  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 ( $\text{CH}-\text{O}-$ ), 5,72 ( $\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ ), Flächenverhältnis = 3:2:2:2.



Bei UV-Bestrahlung (50 Std.,  $20^\circ\text{C}$ ) 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 ( $\text{CH}-\text{O}-$ ), Flächenverhältnis = 2:1:1. Die thermische Rückisomerisierung von (12) zu (2) benötigt Temperaturen um  $300^\circ\text{C}$ , bei denen bereits Zersetzung eintreten; in geringerem Ausmaß wird (12) dabei in 1,4-Benzodioxin<sup>[7]</sup> und Acetylen gespalten.



Eingegangen am 29. Mai 1967 [Z 527]

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

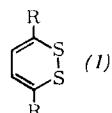
[6] Quantenchemische Berechnungen: A. T. Balaban u. Z. Simon, Rev. roum. Chim. (Bucarest) 10, 1059 (1965), und zwar S. 1071.

[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<sup>[1]</sup>

Von W. Schroth, F. Billig und G. Reinhold<sup>[\*]</sup>

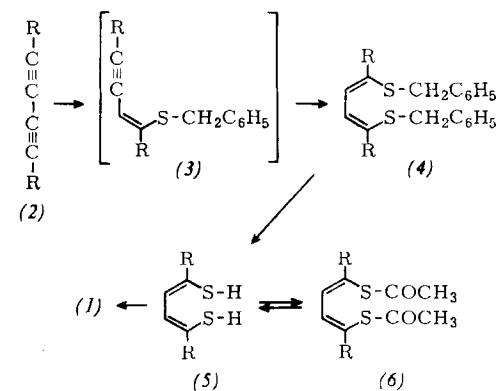
Die bislang unbekannten 1,2-Dithiine (1) besitzen Disulfid-Struktur in cyclischer Konjugation und haben damit formal ein  $8\pi$ -Elektronensystem. Wegen der enormen Labilität des kürzlich synthetisierten<sup>[2]</sup> Grundkörpers (1a) (rotes Öl, das sehr leicht polymerisiert und Schwefel unter Bildung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



	R	Fp (°C) [Kp (°C/Torr)]	$\lambda_{\max}$ [a] (nm)	$\log \epsilon$
(1a)	H	[45/4]	451	2,88
(1b)	$\text{C}_6\text{H}_5$	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 Butadiene (2) zu *cis,cis*-1,4-Bis(benzylmercapto)butadienen (4), reduktive Entbenzylierung mit Natrium in flüssigem  $\text{NH}_3$  ( $-70^\circ\text{C}$ ) zu *cis,cis*-1,4-Dimercaptobutadien (5) und Oxidation mit Luft in alkalischer Lösung. In einigen Fällen, R =  $p\text{-CH}_3\text{--C}_6\text{H}_4$ ,  $p\text{-CH}_3\text{O--C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3$ , wurden die Monoadditionsprodukte (3) gefaßt.



R	(3) Fp (°C)	(4) Fp (°C)	(5), Fp (°C) [Kp (°C/Torr)]	(6) Fp (°C)
(a) H	—	129	[38/0,3]	148
(b) $\text{C}_6\text{H}_5$	—	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) $\text{CH}_3$	55	98	—	—

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

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

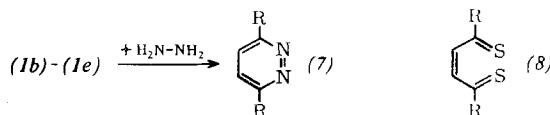
[1] Vgl. W. Schroth, K. Kränke u. J. Reinhardt, Angew. Chem. 75, 303 (1963); Z. Chem. 3, 119 (1963).

[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.

Die 3,6-disubstituierten 1,2-Dithiine (*1b*) bis (*1e*) bilden tiefrote Kristalle. Mit Natriumtetrahydridoborat oder Na in flüssigem NH<sub>3</sub> 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-disulfinsäure (Fp = 108 °C; IR: Starke Absorption bei 1170 bis 1200 und 3400–3450 cm<sup>-1</sup>). Mit Hydrazin in Pyridin oder Dimethylformamid reagieren die Verbindungen (*1b*) bis (*1e*) unter H<sub>2</sub>S-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<sup>[3]</sup>. Die spontane Schwefeleliminierung und die Lichtabsorption im sichtbaren Bereich regten zur Formulierung des Valenzisomers (*8*) an<sup>[3a, 4]</sup>.

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<sup>[5]</sup>, 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 Thio-ketone, die bei wesentlich größeren Wellenlängen (um 600 nm)<sup>[6]</sup> 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  $\pi$ -Bindungsordnung ( $= -0,03$  bis  $-0,04$ ) aus, was einer Lockerung der S–S-Bindung entspricht. 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, CCl<sub>3</sub>SCl (*1*), und in den Fluorchlormethansulfenyl-chloriden, CFCl<sub>2</sub>SCl (*2*) und CF<sub>2</sub>ClSCl (*3*), durch Fluor über bisher unbekannte Sulfensäurefluoride verläuft. Die Zwischenprodukte sind bei  $-50^{\circ}\text{C}$  als Flüssigkeiten und bei niedrigem Druck ( $\approx 10$  Torr) bei Raumtemperatur als Gase für die Untersuchung ihrer NMR- und IR-Spektren genü-

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

Bei Raumtemperatur lagern sich die flüssigen Sulfensäurefluoride CF<sub>n</sub>Cl<sub>3-n</sub>SF rasch in die isomeren Sulfensäurechloride CF<sub>n+1</sub>Cl<sub>2-n</sub>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  $\delta$  (ppm) und Kopplungskonstanten J(Hz) der <sup>19</sup>F-NMR-Spektren von Perhalogenmethansulfenyl-halogeniden (CFCl<sub>3</sub> als äußerer Standard).

	$\delta(\text{FC})$	$\delta(\text{FS})$	J(FC–FS)
Cl <sub>3</sub> C–SF	—	249	—
FCl <sub>2</sub> C–SCl	27,9	—	—
FCl <sub>2</sub> C–SF	31	265	4,85
	Dublett	Dublett	
F <sub>2</sub> CIC–SCl	37,5	—	—
F <sub>2</sub> CIC–SF	45	297	6,85
	Dublett	Triplet	
F <sub>3</sub> C–SCl	51	—	—
F <sub>3</sub> C–SF	58	351	27
	Dublett	Quartett	
(F <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CF–SF [2]	73,9	361	22
	158,9	—	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 Kaliumfluorosulfat erhalten: F. Seel u. D. Gölitz, 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 Dimethylchlorophosphins (*1*)<sup>[1]</sup> mit aktivem Kaliumfluorid<sup>[2]</sup> bei  $140^{\circ}\text{C}$  und niedrigem Druck ( $< 10$  Torr) konnte Dimethylfluorophosphin, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PF (*2*), erhalten werden, das die Lücke zwischen PF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>PF<sub>2</sub><sup>[3]</sup> und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P schließt. Die Verbindung (*2*) schmilzt bei  $-109^{\circ}\text{C}$ , sie siedet bei  $26^{\circ}\text{C}/760$  Torr, und ihre Dampfdruckwerte zwischen  $-75$  und  $+15^{\circ}\text{C}$  entsprechen der Beziehung  $\log p = 7,46 - 1370/T$  (Einheiten: °K, Torr). Die Verdampfungsentropie von (*2*) ist  $21,0 \text{ cal Grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Im Massenspektrum von (*2*) treten mit größter Häufigkeit die Bruchstücke CH<sub>3</sub>PF<sup>+</sup> und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PF<sup>+</sup> 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 C<sub>2</sub>PF-Gerüsts liegen bei 835, 760 und 690 cm<sup>-1</sup>. Das <sup>31</sup>P-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 <sup>19</sup>F-Spektrum infolge F–P- und F–H-Kopplung aus den