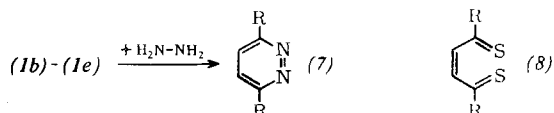


Die 3,6-disubstituierten 1,2-Dithiine (*1b*) bis (*1e*) bilden tiefrote Kristalle. Mit Natriumtetrahydridoborat oder Na in flüssigem NH₃ lassen sie sich zu den Dithiolen (*5*) reduzieren. Sie spalten leicht (besonders rasch beim Erhitzen oder bei UV-Bestrahlung) Schwefel ab, wobei die 2,5-disubstituierten 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, CCl₃SCI (*1*), und in den Fluorchlormethansulfenyl-chloriden, CFCl₂SCI (*2*) und CF₂ClSCI (*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}SCI (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).

	$\delta(F_C)$	$\delta(F_S)$	J(F _C -F _S)
Cl ₃ C-SF	—	249	—
FCI ₂ C-SCI	27,9	—	—
FCI ₂ C-SF	31	265	4,85
	Dublett	Dublett	
F ₂ ClC-SCI	37,5	—	—
F ₂ ClC-SF	45	297	6,85
	Dublett	Triplett	
F ₃ C-SCI	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.

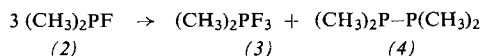
Im Massenspektrum von (*2*) treten mit größter Häufigkeit die Bruchstücke CH₃PF⁺ und (CH₃)₂PF⁺ auf. Das IR-Spektrum des Dampfes zeigt die charakteristischen Banden einer Methylverbindung, die dem Ausgangsmaterial sehr nahesteht. ($\nu_{CH} = 2980, 2910$ cm⁻¹, $\delta_{CH} = 1415, 1290$ cm⁻¹, $\rho_{CH} = 940, 875$ 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

zu erwartenden Septetts. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt eine Absorption im CH_3 -Bereich; durch die H-F - und H-P -Kopplung werden vier Signalkomponenten mit gleicher Intensität hervorgerufen. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in der Tabelle zusammengestellt.

^{31}P -, ^{19}F - und ^1H -NMR-Daten des Dimethylfluorophosphins.

^{31}P (H_3PO_4 , ext.)			^{19}F (CFCl_3 , ext.)			^1H (TMS, ext.)		
δP	$\text{J}_{\text{P-F}}$	$\text{J}_{\text{P-H}}$	δF	$\text{J}_{\text{F-P}}$	$\text{J}_{\text{F-H}}$	δH	$\text{J}_{\text{H-P}}$	$\text{J}_{\text{H-F}}$
ppm	Hz	Hz	ppm	Hz	Hz	ppm	Hz	Hz
-187	820	6,0	+195,5	823	18,5	-1,45	5,9	18,5

Dimethylfluorophosphin ist eine äußerst reaktionsfähige Verbindung, die sich an Luft sofort entzündet und sich bei Raumtemperatur entsprechend



einheitlich in Dimethyltrifluorophosphoran (3) und Tetramethyldiphosphin (4) zersetzt. (Identitätsbeweis für (3): ^{19}F -NMR-Spektrum^[4], für (4): ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum^[5].) Durch Wasser wird (2) ebenso wie (1) zu Dimethylphosphinoxid, $(\text{CH}_3)_2\text{PHO}$, hydrolysiert.

Wie Methylfluorophosphin^[6] verbindet sich (2) mit Fluorwasserstoff im Molverhältnis 1:1 zu einer Verbindung mit einer Phosphor-Wasserstoff-Bindung, deren $^1\text{H}_\text{P}$ -Signal bei -7,45 ppm ($\text{J}_{\text{P-H}} = 733 \text{ Hz}$) und deren charakteristische IR-Bande bei 2435 cm^{-1} zu beobachten ist. (1) und (2) reagieren mit Übergangsmetallen bereits bei niedrigen Temperaturen unter Bildung farbiger Koordinationsverbindungen, die zur Zeit untersucht werden.

Eingegangen am 1. Juni 1967 [Z 542b]

[*] Prof. Dr. F. Seel, Dipl.-Chem. K. Rudolph, W. Gombler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 15

[1] Dargestellt nach H. E. Ulmer, L. C. D. Groenweghe u. L. Maier, J. inorg. nucl. Chem. 20, 82 (1961).

[2] F. Seel u. D. Göltz, Z. anorg. allg. Chem. 327, 28 (1964).

[3] F. Seel, K. Rudolph u. R. Budenz, Z. anorg. allg. Chem. 341, 196 (1965).

[4] E. L. Muetterties, N. Mahler u. R. Schmutzler, J. inorg. Chem. 2, 613 (1963).

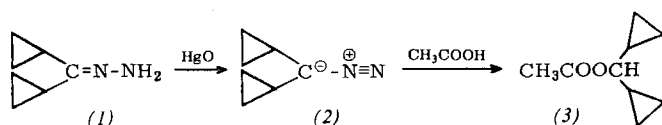
[5] R. K. Harris u. R. G. Hayter, Canad. J. Chem. 42, 2282 (1964).

[6] F. Seel u. R. Budenz, unveröffentlicht.

Dicyclopropyldiazomethan

Von H. M. Ensslin und M. Hanack[*]

Von zwei Seiten^[1,2] wurde kürzlich über die Darstellung des Cyclopropyldiazomethans berichtet. Das Dicyclopropyldiazomethan (2) kann ebenfalls gefaßt werden; seine Darstellung ist im Vergleich zu der des Cyclopropyldiazomethans sogar wesentlich einfacher: Eine auf 0°C gebrachte Lösung von 24 g frisch destilliertem Dicyclopropylketonhydrazon (1) (aus Dicyclopropylketon und 80-proz. Hydrazinhydrat unter Zusatz von Bariumoxid leicht zugänglich^[3]) in wasserfreiem Äther gibt man unter Rühren bei 0°C schnell zu einer Aufschlämmung von 56,2 g (1,33 Äquivalenten) gelbem Quecksilberoxid in 20 ml Äther, die 10 Tropfen einer 3 M äthanolischen Kalilauge enthält. Die Lösung wird augenblicklich tief rot. Nach 5 min wird abfiltriert und über KOH bei -40°C getrocknet. Das IR-Spektrum der ätherischen



Angew. Chem. / 79. Jahrg. 1967 / Nr. 15

Lösung zeigt eine schwache Bande bei 2260 cm^{-1} , die für eine Diazogruppe charakteristisch ist^[1,4]. Die Cyclopropanringe werden durch eine Bande bei 3090 cm^{-1} angezeigt. Pumpt man den Äther bei -20°C ab, so bleibt (2) als ziegelrote ölige Flüssigkeit von fäulnisartigem Geruch zurück. Das IR-Spektrum von (2) in CDCl_3 bei -20°C zeigt eine intensive Diazobande bei 2225 cm^{-1} . Schon bei der Aufnahme des Spektrums beginnt (2) sich zu zersetzen; bei -15°C tritt sofortige Zersetzung unter starker Stickstoffentwicklung ein. In Äther ist Dicyclopropyldiazomethan dagegen bei -50°C mehrere Tage haltbar.

Die ätherische Lösung von (2) wurde bei -20°C zu einer Lösung von Essigsäure in Äther getropft; die Umsetzung konnte an der Stickstoffentwicklung verfolgt werden. Es bildete sich Dicyclopropylmethylacetat (3), dessen IR-Spektrum und Retentionszeit im Gaschromatographen mit denen eines authentischen Präparates^[5] übereinstimmten.

Eingegangen am 8. Juni 1967 [Z 536]

[*] Dr. H. M. Ensslin, Priv.-Doz. Dr. M. Hanack
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 31

[1] H. A. Moss u. F. C. Shulman, Chem. Commun. 1966, 373.

[2] P. B. Shevlin u. A. Wolf, J. Amer. chem. Soc. 88, 4736 (1966).

[3] M. Hanack u. K. Görler, unveröffentlicht; vgl. H. Hart u. O. Curtis, J. Amer. chem. Soc. 78, 112 (1956).

[4] P. Yates, B. L. Shapiro, N. Yoda u. J. Fugger, J. Amer. chem. Soc. 79, 5756 (1957).

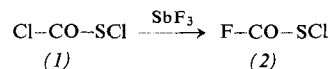
[5] M. Hanack u. H. Eggensperger, Liebigs Ann. Chem. 663, 31 (1963).

Halogencarbonylschwefel-pseudohalogenide

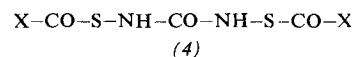
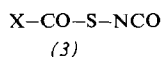
Von A. Haas und H. Reinke[*]

Halogencarbonylschwefel-pseudohalogenide waren bisher nicht bekannt. Ihre Synthese war von Interesse, weil sie zur Darstellung weiterer Halogencarbonylschwefel-Verbindungen verwendet werden können. Wir erhielten diese Verbindungen durch Umsetzung von Halogencarbonylschwefelhalogeniden mit Silber-pseudohalogeniden.

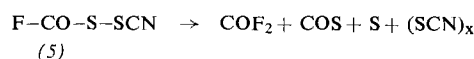
Fluorcarbonylschwefel-chlorid (2) konnten wir erstmals durch Fluorierung der Chlor-Verbindung (1)^[1] mit Antimontrifluorid in Tetramethylensulfon bei 85 bis 90°C mit 70% Ausbeute herstellen. Die Verbindung wird durch fraktionierende Destillation isoliert.



Mit Silbercyanat reagieren (1) und (2) ohne Lösungsmittel bei 20°C mit 60% Ausbeute zu den Isocyanaten (3), $\text{X} = \text{Cl}$ bzw. F , die man von den Feststoffen im Vakuum abdestilliert und durch fraktionierende Destillation reinigt. Die Isocyanate hydrolysieren an feuchter Luft vollständig zu den N,N' -Bis(halogencarbonylmercapto)harnstoffen (4), $\text{X} = \text{Cl}$ bzw. F . Methanolyse dieser Harnstoffe ergibt quantitativ das Methoxy-Derivat (4), $\text{X} = \text{CH}_3\text{O}$.



Mit Silber-isothiocyanat reagieren (1) und (2) bei Raumtemperatur vollständig. Es konnte aber nur das Fluorcarbonylschwefel-thiocyanat (5) mit 80% Ausbeute isoliert werden, und zwar durch fraktionierende Kondensation bei -40°C . Es zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam nach



Nach der Reaktion von (1) mit AgSCN findet man COS und $(\text{SCN})_x$ sowie geringe Mengen Phosgen und S_2Cl_2 . Wir nehmen an, daß beide Chloratome in (1) mit AgSCN reagieren.