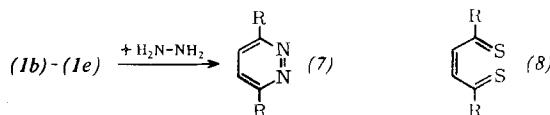


Die 3,6-disubstituierten 1,2-Dithiine (1b) bis (1e) bilden tiefrote Kristalle. Mit Natriumtetrahydridoborat oder Na in flüssigem NH₃ lassen sie sich zu den Dithiolen (5) reduzieren. Sie spalten leicht (besonders rasch beim Erhitzen oder bei UV-Bestrahlung) Schwefel ab, wobei die 2,5-disubstituierten 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-disulfinsäure (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 τ = 3,87 und 4,03; 1,4-Dithiin: τ = 4,05). Die Verbindungen (1b) bis (1e) wären in der Struktur (8) aromatische Thio-ketone, 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 entspricht. Wir danken Herrn Dr. J. Fabian, Dresden, für Berechnungen und Diskussionen.

[5] In der Größenordnung von τ = 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 niedrigem 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 erkennen, 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(FC–FS)
Cl ₃ C–SF	—	249	—
FCl ₂ C–SCl	27,9	—	—
FCl ₂ C–SF	31	265	4,85
	Dublett	Dublett	
F ₂ CIC–SCl	37,5	—	—
F ₂ CIC–SF	45	297	6,85
	Dublett	Triplet	
F ₃ C–SCl	51	—	—
F ₃ C–SF	58	351	27
	Dublett	Quartett	
(F ₃ C) ₂ 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)^[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 $26^{\circ}\text{C}/760$ 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 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 C₂PF-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