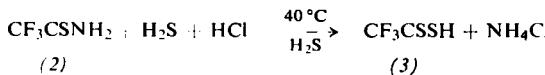
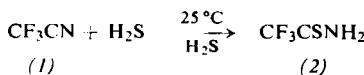


## Darstellung und Eigenschaften der Trifluordithioessigsäure

Von E. Lindner und H.-G. Karmann<sup>[\*]</sup>

Perfluorierte Dithiocarbonsäuren waren bisher unbekannt. Durch Thiolyse von  $\text{CF}_3\text{CN}$  (1) mit einem Gemisch aus flüssigem  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{HCl}$  gelang uns die Darstellung der Trifluordithioessigsäure (3) mit relativ hoher Ausbeute. Die Reaktion verläuft in zwei Stufen und führt zunächst unter erheblicher Wärmeentwicklung zum Trifluorthioacetamid (2), das durch weitere Thiolyse bei  $40^\circ\text{C}$  innerhalb 2–3 Tagen in (3) übergeht.



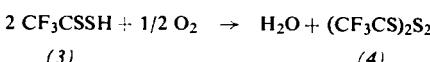
Das der Reaktionsmischung hinzugefügte HCl hat neben dem Protonenkatalyse die Aufgabe, das abgespaltene  $\text{NH}_3$  als  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu binden, das in flüssigem  $\text{H}_2\text{S}$  unlöslich ist und sich daher leicht abtrennen lässt.

### *Arbeitsvorschrift:*

336 mmol  $\text{CF}_3\text{CONH}_2$  werden mit 360 mmol  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  vermischt und stark erhitzt. Es bildet sich (1), das in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage kondensiert und anschließend auf drei dickwandige Einschlußrohre (je ca. 75 ml Inhalt) verteilt wird. Hierzu kondensiert man das vierfache Volumen  $\text{H}_2\text{S}$  sowie 3–4 ml HCl. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur setzt eine exotherme Reaktion ein, in deren Verlauf (2) in Form verflitzer Nadeln auskristallisiert. Erst jetzt wird auf max. 40 °C erwärmt, wobei der Dampfdruck von  $\text{H}_2\text{S}$  auf 28,3 atm ansteigt. Nach 2–3 Tagen ist (2) wieder verschwunden und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ausgefallen. Die Einschlußrohre werden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre geöffnet. Nach dem Abdampfen von überschüssigem  $\text{H}_2\text{S}$  und HCl wird vom  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abfiltriert, wonach man durch Destillation im Hochvakuum ( $K_p = 25–30 \text{ }^\circ\text{C}/10^{-3} \text{ Torr}$ ) die sauerstoffempfindliche Säure (3) mit 72 % Ausbeute, bezogen auf  $\text{CF}_3\text{CONH}_2$ , erhält.

Zusammensetzung und Struktur von (3) wurden durch Elementaranalyse und IR-spektroskopische Untersuchungen (in  $\text{CCl}_4$ ) gesichert. Die Bande bei  $2578 \text{ cm}^{-1}$  (m) entspricht der  $\nu(\text{S}-\text{H})$ -Valenzschwingung, während die intensiven AbsorPTIONEN bei 1299 (st), 1253 (sst), 1180 (sst), 1137 (st), 1115 (sst) und 1081 (m)  $\text{cm}^{-1}$  zu den Valenzschwingungen der  $\text{CF}_3$ - und  $\text{CS}_2\text{H}$ -Gruppierungen gehören. Im Spektrum der Deuteriumverbindung,  $\text{CF}_3\text{CSSD}$ , die man durch Schütteln von (3) mit  $\text{D}_2\text{O}$  erhält, erscheint die  $\nu(\text{S}-\text{D})$ -Bande bei ca.  $1870 \text{ cm}^{-1}$ .

Die sehr viskose Säure (3) wird durch Luftsauerstoff erheblich leichter zum Disulfid (4) oxidiert als die nichtfluorierten aliphatischen Dithiosäuren.



Das Bis(trifluorthioacetyl)disulfid (**4**) ist eine hellgelbe Flüssigkeit, die sich im Hochvakuum bei 80 °C/10<sup>-3</sup> Torr destillieren lässt.

Bemerkenswert ist die thermische Unbeständigkeit von (3); schon oberhalb 100 °C beginnt sich die Säure unter S-Ab- scheidung zu zersetzen. Sie löst sich leicht in den üblichen organischen Solventien, in Alkohol sogar unter Erwärmung (Esterbildung), in Wasser dagegen ist sie völlig unlöslich.

Schichtet man über eine wässrige  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung eine solche von (3) in Diäthyläther, so fällt an der Grenzschicht das

tiefgelbe Blei-bis(trifluorodithioacetat) (5) aus, das sich an der Luft im Verlauf einiger Stunden unter Zersetzung (PbS) schwarz färbt:



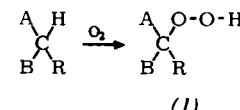
Eingegangen am 20. Februar 1968 [Z 726]

[\*] Priv.-Doz. Dr. E. Lindner und Dipl.-Chem. H.-G. Karmann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8520 Erlangen, Fahrstr. 17

Autoxidation von Dimedon-Derivaten

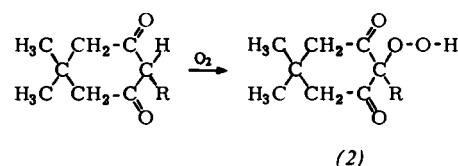
Von H. Bredereck, R. Franz und G. Bauer [\*]

Die bei der Auslösung radikalischer Polymerisationen von Vinylmonomeren mit Hilfe CH-aktiver Verbindungen, Luftsauerstoff,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Cl}^-$  angenommene intermediäre Bildung



A und B = elektronenanziehende Gruppen, R = H, Alkyl

von Hydroperoxiden (1) [1-3] konnten wir jetzt bei Dimedon-Derivaten als CH-aktiven Verbindungen nachweisen. Durch Oxidation mit Sauerstoff in Benzol bei Raumtemperatur wurden erstmals Dimedon-hydroperoxide (2) gewonnen.



(2), R =	Reaktions-dauer (Std.)	Roh-Ausb. (%)	Fp (°C)
CH <sub>3</sub>	12	40–50	55 (Zers.)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	12	35	81 (Zers.)
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	12	40	116 (Zers.)
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	15	30	90 (Zers.)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	2	70	119 (Zers.)

Die Hydroperoxide bilden farblose Kristalle von nur begrenzter Haltbarkeit. Sie wurden durch Elementaranalyse, iodometrische Titration, Reaktion mit Bleitetraacetat, sowie IR- und NMR-Spektren identifiziert.

Die von uns bei der Polymerisation angenommenen Hydroperoxide können thermisch oder durch Reaktion mit den Cokatalysatoren  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Cl}^-$ <sup>[3,4]</sup> zerfallen. Bei der Autoxidation der Dimedon-Derivate konnten wir die Hydroperoxide daher nur in Abwesenheit dieser Cokatalysatoren isolieren. Im Falle des Benzylidimedons jedoch erhielten wir das Hydroperoxid auch in Gegenwart von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Cl}^-$ , da es infolge seiner extremen Schwerlöslichkeit sofort ausfiel.

### *Arbeitsvorschriften:*

- a) Umsetzungen der Dimedon-Derivate mit R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> und i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: Die Dimedon-Derivate (0,02 mol) werden in 50 ml Benzol gelöst und bei Raumtemperatur 12–15 Std. mit Sauerstoff geschüttelt. Anschließend wird das Benzol im Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand durch Umkristallisieren aus Toluol oder Methanol gereinigt.  
 b) Umsetzung von 2-Benzyldimedon: 0,03 mol 2-Benzyl-dimedon werden in 50 ml Benzol suspendiert und nach Zu-

gabe von 1 mg Cu(II)-acetylacetonat und 50 mg Lithiumchlorid bei Raumtemperatur 2 Std. mit Sauerstoff geschüttelt. Die Ausgangsverbindung löst sich allmählich auf, und das Hydroperoxid fällt als feinflockiger, farbloser Niederschlag aus, der aus Methanol umkristallisiert wird.

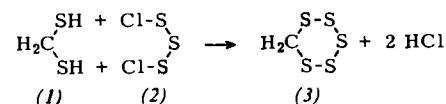
Eingegangen am 21. Februar 1968 [Z 723]

- [\*] Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. R. Franz und  
Dipl.-Chem. G. Bauer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
7 Stuttgart 1, Azenbergstr. 14–16
- [1] H. Bredereck, B. Föhlisch u. R. Franz, Makromolekulare Chem. 92, 70 (1966).
- [2] H. Bredereck, B. Föhlisch, R. Franz, D. Tagoe, K. Diebel u. B. Krämer, Makromolekulare Chem. 99, 96 (1966).
- [3] H. Bredereck, R. Franz u. B. Krämer, Makromolekulare Chem. 110, 12 (1967).
- [4] H. Bredereck, A. Wagner u. K. Posselt, Chem. Ber. 93, 1284 (1960).

### Synthese von Pentathian[1]

Von F. Fehér, B. Degen und B. Söhngen[\*]

Nachdem vor einigen Jahren das Tetrathian (1,2,4,5-Tetra-thiacyclohexan) beschrieben worden ist<sup>[2]</sup>, gelang es uns jetzt, das Pentathian (3) zu synthetisieren. Diese Verbindung ist im Gegensatz zum Cyclohexaschwefel überraschend stabil und relativ leicht aus Methandithiol (1)<sup>[3]</sup> und Dichlortrisulfan (2)<sup>[4]</sup> unter Anwendung des Verdünnungsprinzips erhältlich.



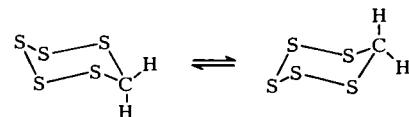
Bei stärkerem Erwärmen wandelt sich (3) zum größten Teil in das Cyclomethylenheptasulfan<sup>[5]</sup> um. Der zwölfgliedrige Ring 1,7-Dimethylenyclododecaschwefel, der in einer Vierzentrenreaktion gebildet werden müßte, konnte nicht isoliert werden.

#### Arbeitsvorschrift:

Methandithiol (0,1 mol) und Dichlortrisulfan (0,1 mol) werden in wasserfreiem Äther zu je 100 ml gelöst. Aus zwei Dosiertrichtern werden die Lösungen innerhalb von 12 Std.

bei Raumtemperatur gleichzeitig unter Rühren in 3,5 Liter wasserfreien Äther getropft. Anschließend wird mit einem trockenen Stickstoffstrom der Chlorwasserstoff weitgehend entfernt und vom unlöslichen polymeren Produkt abfiltriert. In einem Rotationsverdampfer wird so weit eingeengt, bis eine schwache Trübung eintritt. Nach 24-stündigem Kühlen auf  $-10^{\circ}\text{C}$  fällt ca. 5,1 g (29 % Ausb.) grobkristallines Produkt an ( $\text{Fp} = 90\text{--}93^{\circ}\text{C}$ ). Zur Reinigung wird das Rohprodukt bei Zimmertemperatur in einen Liter wasserfreies Methylenchlorid eingerührt, vom Unlöslichen dekantiert und im Rotationsverdampfer wieder eingeengt. Nach dem Kühlen auf  $-10^{\circ}\text{C}$  werden etwa 3,5 g schwachgelbe Kristalle von (3) erhalten.  $\text{Fp} = 95\text{--}96^{\circ}\text{C}$ .

Zusammensetzung und Struktur von (3) werden durch Elementaranalyse, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Schwefelkohlenstoff und durch das IR-Spektrum ( $\text{KBr-Preßling}$ ,  $\nu_{\text{CH}} 2950, 2890$ ;  $\nu_{\text{CS}} 692$ ;  $\nu_{\text{SS}} 456, 473, 488 \text{ cm}^{-1}$ ) bewiesen. Das Massenspektrum zeigt das Molekülion bei  $m/e = 174$  und Fragmentionen geringerer Intensität bei  $m/e = 156, 141, 123, 127, 112, 110, 78, 76, 64, 46, 45$ . Das UV-Spektrum in Cyclohexan [ $\lambda_{\text{max}} \approx 285 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 3,12$ ), 244 nm ( $\log \epsilon = 3,65$ )] ist dem des Cyclohexaschwefels<sup>[6]</sup> ähnlich. Das bei  $23^{\circ}\text{C}$  aufgenommene NMR-Spektrum einer ca. 10-proz. Lösung in Schwefelkohlenstoff zeigt zwei bei  $\delta_1 = 3,584$  und  $\delta_2 = 5,373$  (gegen TMS) zentrierte Dubletts. Bei der Behandlung als AB-System ergab sich die Kopplungskonstante  $J = 14,0 \text{ Hz}$  und die Verschiebung der beiden Kerne gegeneinander zu  $\nu_0 \delta = 160,4 \text{ Hz}$ . Ergebnisse von Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums lassen vermuten, daß der sechsgliedrige Ring bei hohen Temperaturen umklappt:



Eingegangen am 21. Februar 1968 [Z 722]

[\*] Prof. Dr. F. Fehér, Dr. B. Degen und cand. chem. B. Söhngen  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
5 Köln, Zülpicher Straße 47

- [1] 93. Beitrag zur Chemie des Schwefels. – 92. Beitrag: F. Fehér u. D. Kurz, Z. Naturforsch., im Druck.  
[2] H. Böhme u. O. Müller, Chem. Ber. 98, 1455 (1965).  
[3] T. L. Cairns et al., J. Amer. chem. Soc. 74, 3982 (1952).  
[4] F. Fehér, J. Goebell u. F. R. Minz, Z. anorg. allg. Chem. 342, 146 (1966).  
[5] F. Fehér u. W. Becher, Z. Naturforsch. 20b, 1125 (1965).  
[6] P. D. Bartlett, G. Lohaus u. C. D. Weis, J. Amer. chem. Soc. 80, 5064 (1958).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Mechanismus der indirekten Kernspinkopplung

Von H. Dreeskamp[\*]

Eine skalare „indirekte“ Spinkopplung der Kerne eines Moleküls durch Wechselwirkung des mit dem Kernspin verknüpften magnetischen Dipolmoments mit dem Magnetfeld der Hüllenelektronen bewirkt eine Aufspaltung der NMR-Signale. Durch Analyse des Spektrums oder Doppelresonanzexperimente lassen sich die Kopplungskonstanten  $J$  mit ihren relativen Vorzeichen bestimmen und damit auf die Kopplungskonstante direkt gebundener C- und H-Atome zurückführen. Diese Konstante ist aus Messungen an partiell orien-

tierten Molekülen als positiv bekannt (wobei ein positives  $J$  eine Energieabsenkung durch antiparallele Kernspins bedeutet).

In den Tetramethylverbindungen und Hydriden der 4. Hauptgruppe haben die normierten Konstanten  $J'$  – definiert als die auf ein gyromagnetisches Verhältnis von + 1 bezogenen Konstanten – der Kopplung von zwei durch eine Bindung verknüpften Kernen positives Vorzeichen und sind in guter Näherung proportional dem Produkt der Valenzelektronendichten am Ort der koppelnden Kerne. Daraus wird geschlossen, daß der Kontaktterm den überwiegenden Beitrag zur Kopplung von Kern und Elektronen liefert.

Pople und Santry<sup>[1]</sup> sagten – in einer Arbeit über die Störungsenergie mit MO-Funktionen als Basis unter alleiniger

[1] J. A. Pople u. D. P. Santry, Molecular Physics 8, 1 (1964).