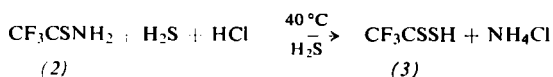
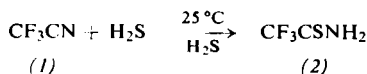


Darstellung und Eigenschaften der Trifluordithioessigsäure

Von E. Lindner und H.-G. Karmann^[*]

Perfluorierte Dithiocarbonsäuren waren bisher unbekannt. Durch Thiolyse von CF_3CN (1) mit einem Gemisch aus flüssigem H_2S und 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°C innerhalb 2–3 Tagen in (3) übergeht.



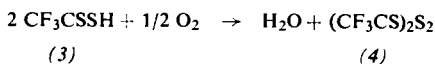
Das der Reaktionsmischung hinzugefügte HCl hat neben der Protonenkatalyse die Aufgabe, das abgespaltene NH_3 als NH_4Cl zu binden, das in flüssigem H_2S unlöslich ist und sich daher leicht abtrennen läßt.

Arbeitsvorschrift:

336 mmol CF_3CONH_2 werden mit 360 mmol P_4O_{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 H_2S sowie 3–4 ml HCl . Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur setzt eine exotherme Reaktion ein, in deren Verlauf (2) in Form verfilzter Nadeln auskristallisiert. Erst jetzt wird auf max. 40°C erwärmt, wobei der Dampfdruck von H_2S auf 28,3 atm ansteigt. Nach 2–3 Tagen ist (2) wieder verschwunden und NH_4Cl ausgefallen. Die Einschlußrohre werden unter N_2 -Atmosphäre geöffnet. Nach dem Abdampfen von überschüssigem H_2S und HCl wird vom NH_4Cl abfiltriert, wonach man durch Destillation im Hochvakuum ($K_p = 25\text{--}30^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) die sauerstoffempfindliche Säure (3) mit 72 % Ausbeute, bezogen auf CF_3CONH_2 , erhält.

Zusammensetzung und Struktur von (3) wurden durch Elementaranalyse und IR-spektroskopische Untersuchungen (in CCl_4) gesichert. Die Bande bei 2578 cm^{-1} (m) entspricht der $\nu(\text{S-H})$ -Valenzschwingung, während die intensiven Absorptionen bei 1299 (st), 1253 (sst), 1180 (sst), 1137 (st), 1115 (sst) und 1081 cm^{-1} zu den Valenzschwingungen der CF_3 - und CS_2H -Gruppierungen gehören. Im Spektrum der Deuteriumverbindung, CF_3CSSD , die man durch Schütteln von (3) mit D_2O erhält, erscheint die $\nu(\text{S-D})$ -Bande bei ca. 1870 cm^{-1} .

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

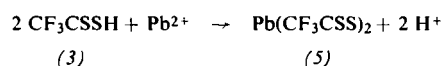


Das Bis(trifluorthioacetyl)disulfid (4) ist eine hellgelbe Flüssigkeit, die sich im Hochvakuum bei $80^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr destillieren läßt.

Bemerkenswert ist die thermische Unbeständigkeit von (3); schon oberhalb 100°C beginnt sich die Säure unter S-Abscheidung 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(trifluordithioacetat) (5) aus, das sich an der Luft im Verlauf einiger Stunden unter Zersetzung (PbS) schwarz färbt:



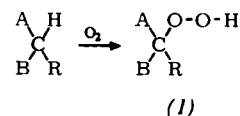
Eingegangen am 20. Februar 1968 [Z 726]

[*] 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

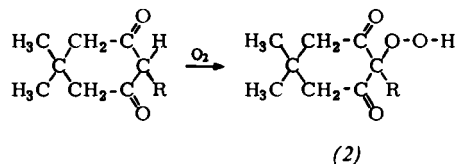
Von H. Bredereck, R. Franz und G. Bauer^[*]

Die bei der Auslösung radikalischer Polymerisationen von Vinylmonomeren mit Hilfe CH-aktiver Verbindungen, Luftsauerstoff, Cu^{2+} und 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 =	Reaktionsdauer (Std.)	Roh-Ausb. (%)	Fp ($^\circ\text{C}$)
CH_3	12	40–50	55 (Zers.)
C_2H_5	12	35	81 (Zers.)
i- C_3H_7	12	40	116 (Zers.)
i- C_4H_9	15	30	90 (Zers.)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	2	70	119 (Zers.)

Die Hydroperoxide bilden farblose Kristalle von nur begrenzter Haltbarkeit. Sie wurden durch Elementaranalyse, jodometrische 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 Kokatalysatoren Cu^{2+} und Cl^- [3,4] zerfallen. Bei der Autoxidation der Dimedon-Derivate konnten wir die Hydroperoxide daher nur in Abwesenheit dieser Kokatalysatoren isolieren. Im Falle des Benzylmedons jedoch erhielten wir das Hydroperoxid auch in Gegenwart von Cu^{2+} und Cl^- , da es infolge seiner extremen Schwerlöslichkeit sofort ausfiel.

Arbeitsvorschriften:

a) Umsetzungen der Dimedon-Derivate mit $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , i- C_3H_7 und i- C_4H_9 : 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-Benzylmedon: 0,03 mol 2-Benzylmedon werden in 50 ml Benzol suspendiert und nach Zu-