

diese Beobachtungen sprechen für eine beträchtliche Aromatizität von (2).

Eingegangen am 28. November 1974 [Z 132]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 54100-60-6 / (3): 54100-61-7 / (4): 518-85-4 / (5): 54100-62-8 / (6): 54100-63-9 / (7): 54100-64-0 / (8): 54100-65-1 / (9): 2506-78-7.

[1] Die Chemie des Phenalenium-Systems, 20. Mitteilung. – 19. Mitteilung: I. Murata, K. Yamamoto u. Y. Kayane, Angew. Chem. 86, 862 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 808 (1974).

[2] C. Jutz u. R. Kirchlechner, Angew. Chem. 78, 493 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 516 (1966); C. Jutz, R. Kirchlechner u. H.-J. Seidel, Chem. Ber. 102, 2301 (1969).

[3] N. P. Buu-Hoi, D. P. Hien u. C. Jutz, Naturwissenschaften 54, 470 (1967); N. P. Buu-Hoi, N. B. Giao u. C. Jutz, ibid. 57, 499 (1970).

[4] K. Ziegler u. K. Hafner, Angew. Chem. 67, 301 (1955); K. Hafner, Liebigs Ann. Chem. 606, 79 (1957); Angew. Chem. 69, 393 (1957).

[5] C. Jutz u. E. Schweiger, Angew. Chem. 83, 886 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 808 (1971); Synthesis 1974, 193.

[6] L. F. Fieser u. M. D. Gates, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2335 (1940); V. Boekelheide u. C. E. Larrabee, ibid. 72, 1240 (1950); D. M. Reid u. R. G. Sutherland, J. Chem. Soc. 1963, 3295.

[7] Von allen neuen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

[8] Die Struktur der Verbindung (3) ergibt sich 1. aus ihrer schnellen Umwandlung (Pd/C in Essigsäure bei Raumtemperatur) in (2), 2. aus ihrem sichtbaren Spektrum: λ_{\max} (Benzol) = 710, 645, 590 nm (Schulter), das demjenigen von 10-Methyl-benzo[a]azulen [9] ähnelt, 3. aus ihrem Massenspektrum (m/e = 254 (M^+ , 100%) und 252 ($M^+ - 2H$, 80%)).

[9] W. Treibs u. A. Stein, Liebigs Ann. Chem. 572, 165 (1951).

[10] R. Zahradnik in J. P. Snyder: Nonbenzenoid Aromatics. Vol. 2. Academic Press, New York 1971, S. 59.

[11] H. Fischer u. G. Ege, Chem. Ber. 100, 395 (1967).

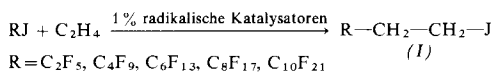
[12] Wir danken Prof. R. Kiriya und Dr. T. Asai, The Institute of Science and Industrial Research, Osaka University, für diese Messung.

Tödlicher Unfall beim Umgang mit 2-Perfluoralkyl-äthyljodiden

Von Klaus Ulm und Walter Weigand^[*]

Bei der Isolierung von 2-Perfluoralkyl-äthyljodiden (1), die nach bekannten Vorschriften hergestellt worden waren^[1-3], ereignete sich ein tödlicher Unfall nach Kreislaufkollaps durch Lungenödem.

Ursache des Unfalls dürfte die Inhalation von toxischen Substanzen gewesen sein, die bei der Isolierung von (1) aus dem Rohprodukt auftraten.



Eine Screening-Untersuchung der akuten Inhalationstoxizität an Mäusen (einstündige Exposition) ergab für (1), $R = C_2F_5$, eine LC_{50} von 400 bis 500 ppm, für (1), $R = C_4F_9$, eine LC_{50} von etwa 4000 ppm. Die Bildung von Perfluorisobutylen bei der Isolierung von (1) konnte auch in Spuren nicht nachgewiesen werden. Aus (1) hergestellte Perfluoralkyläthylene sind nicht nennenswert toxisch.

Eingegangen am 2. Januar 1975 [Z 148]

[*] Dr. K. Ulm und Dr. W. Weigand
Hoechst AG
8261 Gendorf/Obb., Werk Gendorf

[1] R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1949, 2856.

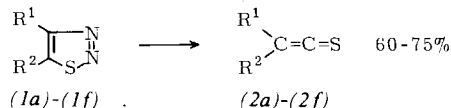
[2] R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1953, 3761.

[3] N. O. Brace, J. Org. Chem. 31, 2879 (1966).

Blitzthermolyse von 1,2,3-Thiadiazolen: Ein einfacher Weg zu Thioketen^[**]

Von Günther Seybold und Christian Heibl^[*]

Thioketene (2) waren bis jetzt entweder schwer zugänglich oder nur als Zwischenstufen indirekt nachweisbar^[2]. Es überrascht deshalb nicht, daß diese Verbindungsklasse wenig untersucht und ihr synthetisches Potential kaum genutzt wurde. Wir fanden nun in der Blitzthermolyse von 1,2,3-Thiadiazolen (1) bei 580°C/10⁻⁴ Torr eine einfache, in guten Ausbeuten verlaufende und allgemein anwendbare Thioketensynthese – einfach nicht zuletzt deshalb, weil die Ausgangsverbindungen aus Aldehyden und Ketonen bequem zugänglich sind^[3].



(a), $R^1 = R^2 = p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$; (b), $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$;
(c), $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $R^2 = \text{H}$; (d), $R^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $R^2 = \text{H}$;
(e), $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; (f), $R^1 + R^2 = \text{Cyclohexyl}$

Die Idee, Thioketene aus Thiadiazolen herzustellen, ist nicht neu. Bereits Staudinger versuchte Diphenylthioketen durch Thermolyse von (1b) in siedendem Naphthalin zu gewinnen^[4]. Jedoch konnte er lediglich Tetraphenylthiophen und eine Verbindung, die später als 1,3-Dithiol-Derivat identifiziert wurde^[5], isolieren.

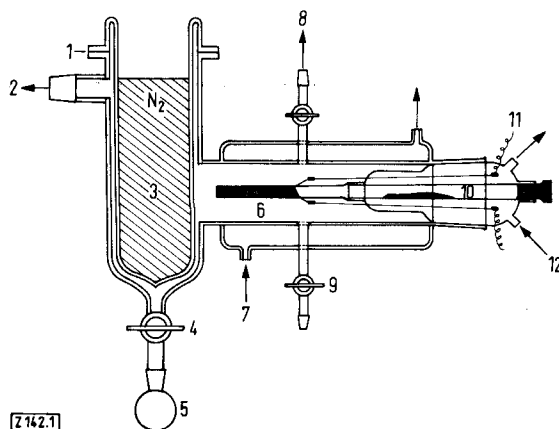


Abb. 1. Apparatur zur Blitzthermolyse. 1: Planschliff, 2: zum Pumpstand, 3: Kühlfinger, 4: kühlbarer Hahn, 5: Vorlage, 6: beheiztes Quarzrohr, 7: Kühlwasserzulauf, 8: zum Manometer, 9: Hahn, 10: Vorratsraum, 11: Stromzuführung, 12: Thermostatanschluß.

Die Blitzthermolysen wurden mit der in Abb. 1 skizzierten Apparatur^[6] durchgeführt. Die zu pyrolysierenden Thiadiazole (1) befanden sich im Vorratsraum 10, dessen Temperatur mit Hilfe eines Thermostaten so eingestellt wurde, daß ein langsamer, aber konstanter Substanzfluß in das elektrisch beheizte Quarzrohr 6 stattfand. Unmittelbar nach dem Verlassen der Heizzone – die Verweilzeiten lagen im Bereich von 10⁻³ s – wurde das Pyrolysat auf dem Kühlfinger 3 auf –196°C abgeschreckt. Während der Pyrolyse wurde über den Hahn 9 ein tiefsiedendes Lösungsmittel (z. B. CH₂Cl₂ oder CFCl₃) eindestilliert. Damit erreichte man, daß Dimerisierungen und

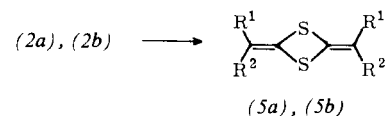
[*] Dr. G. Seybold und Dipl.-Chem. Ch. Heibl
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[**] Blitzthermolysen organischer Verbindungen, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: [1].

Oligomerisierungen beim Abtauen weitgehend unterblieben und verdünnte Thioketenlösungen entstanden, die über den kühlbaren Hahn 4 in die Vorlage 5 tropften. Die auf diese Weise gewonnenen Thioketenlösungen waren 0.1–0.4 molar und enthielten keine Nebenprodukte. Sie konnten für Umsetzungen oder spektroskopische Untersuchungen direkt weiterverwendet werden.

Zwischen 500 und 580 °C (Temperatur des Quarzrohres 6) erreichte die Thioketenausbeute ihr Maximum. Oberhalb 600 °C trat als Nebenreaktion der Zerfall in Stickstoff, Schwefel und Acetylen-Derivate ein. Die von *Staudinger* gefundenen Produkte konnten wir nicht nachweisen. Dies ist verständlich, da die Blitzthermolysen bei 10^{-4} Torr durchgeführt wurden und somit Folgereaktionen 2. Ordnung der primär gebildeten Teilchen ausgeschlossen sind.

Im allgemeinen arbeiteten wir im 1-g-Maßstab. Macht man jedoch den Kühlfinger 3 mit Hilfe eines Planschliffs 1 drehbar, dann können aufgrund der vergrößerten Kühlfläche auch Mengen bis zu 10 g umgesetzt werden.



bereits oberhalb -120°C zu polymerisieren und konnte deshalb nur indirekt nachgewiesen werden.

Die Dimerisierung oder Oligomerisierung der Thioketene (2a), (2b) und (2d) erfolgt streng nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung. Die Halbwertszeiten (Tabelle 1) und die ^{13}C -NMR-Spektren^[11] der Thioketene zeigen, daß sowohl elektronische als auch sterische Effekte für die unterschiedliche kinetische Stabilität verantwortlich sind.

Eingegangen am 26. November 1974 [Z 142]

[1] G. Seybold, *Tetrahedron Lett.* 1974, 555.

[2] Literaturzusammenstellung bei M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* 35, 3470 (1970); 37, 1347 (1972).

Tabelle 1. Ausbeuten und physikalische Eigenschaften einiger Thioketene (2).

Verb.	Ausb. [%] [a]	IR [cm^{-1}] [b]	^1H -NMR δ	λ_{max} [nm]	lg ϵ	Halbwertszeit [c]
(2a)	70	1725	—	627 in CH_2Cl_2	2.31	in CH_2Cl_2 bei 40 °C: 6.10 h
(2b)	73	1725	—	624 in CH_2Cl_2	2.51	in CH_2Cl_2 bei 30 °C: 6.13 h 40 °C: 3.80 h
(2d)	65–75	1758	1.17 (s, 9H) 4.35 (s, 1H) in CFCl_3	575 in CFCl_3	1.00	in CFCl_3 bei 22 °C: 0.98 h

[a] Durch Abfangen mit Dimethylamin ermittelt. Die Strukturen der Thioamide wurden durch Elementaranalysen.

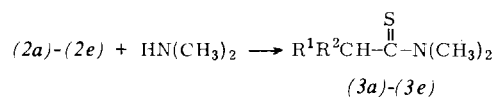
^1H -NMR- und IR-Spektren sowie durch Vergleich mit authentischen Proben gesichert.

[b] Bei -50°C in einer Tieftemperaturkuvette in CH_2Cl_2 aufgenommen.

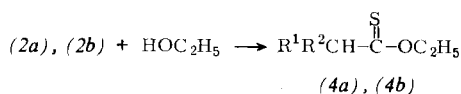
[c] Auf 0.01 M Lösungen bezogen [9].

In Tabelle 1 sind Ausbeuten und physikalische Eigenschaften einiger von uns nach diesem Verfahren hergestellten Thioketene (2) zusammengestellt.

Die Struktur der Reaktionsprodukte (2) folgt eindeutig aus der für Thioketene charakteristischen IR-Bande zwischen 1700 und 1800 cm^{-1} ^[1, 2, 7, 8], aus NMR-, UV- und Massenspektren sowie aus dem chemischen Verhalten. Mit Dimethylamin bilden sich aus (2a)–(2e) bei -80°C momentan und quantitativ die Thioamide (3). Da weder Ausgangsverbindungen noch Thioketen-Folgeprodukte mit Dimethylamin in dieser Weise reagieren, eignet sich diese Reaktion zur Gehaltsbestimmung von Thioketenlösungen. Mit Alkoholen setzen sich die Thioke-



tene (2a) und (2b) bei Raumtemperatur zu den O-Alkyl-thiocarbonsäureestern (4) um.



Beim Erwärmen (30 °C) dimerisieren die Diarylthioketene (2a) und (2b) zu Bismethyldithietanen (5), die bereits von *Schönberg* beschrieben wurden^[10].

Dagegen oligomerisieren die Thioketene (2c)–(2e) bei Raumtemperatur zu komplizierten Gemischen. (2f) beginnt

[3] C. D. Hurd u. R. I. Mori, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 5359 (1955); L. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* 333, 1 (1904).

[4] H. Staudinger u. J. Siegart, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 49, 1918 (1916).

[5] K. P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* 766, 32 (1972).

[6] G. Seybold u. U. Jersak, noch unveröffentlicht.

[7] A. Krantz u. J. Laureni, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 6768 (1974).

[8] E. Schaumann u. W. Walter, *Chem. Ber.* 107, 3562 (1974).

[9] Wir danken Herrn Dr. H. U. Wagner für die rapid-spektroskopischen Untersuchungen.

[10] A. Schönberg, W. Knöfel, E. Frese u. K. Praefcke, *Chem. Ber.* 103, 1705 (1969).

[11] J. Firl, Ch. Heibl u. G. Seybold, unveröffentlicht.

Ein neuer Cyclobutadien-Rhodium(I)-Komplex

Von Werner Winter^[*]

Alkynylphosphane vom Typ $\text{R}_2\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ verhalten sich ambivalent gegenüber Übergangsmetallen. So könnte die Bisacetylen-Verbindung (1) mit z. B. RhL_3Cl (L = Triphenylphosphan) nicht nur eine P–Rh-Koordination oder einen Acetylen- π -Komplex ergeben, sondern auch zu (2)–(5) reagieren. Molekülmodelle zeigen jedoch, daß (3) ausscheidet, da der Abstand des P-Atoms im gewinkelten Phosphepin-Ring zum Rh-Atom ca. 5–6 Å betragen müßte.

[*] Dr. W. Winter
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Auf der Morgenstelle 18