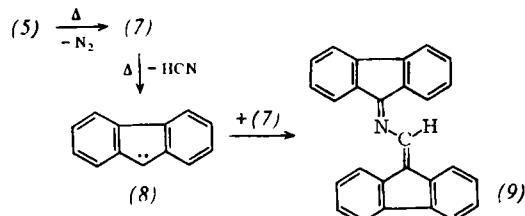


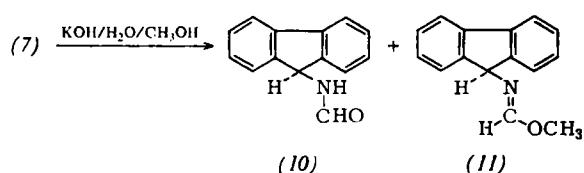
zum entsprechenden Iminophosphoran<sup>[7]</sup> reagiert (Ausbeute 77%, gelbe Prismen,  $F_p = 206\text{--}207^\circ\text{C}$ ), kann bei der photochemischen Zersetzung in wasserfreiem Diäthyläther bei  $-15^\circ\text{C}$  (UV-Lampe Q 81, Original Hanau, Duranglas, Belichtung 1 Std.) durch vorsichtige Aufarbeitung (Isolierung bei  $-40^\circ\text{C}$ , Umkristallisation bei  $-50^\circ\text{C}$ ) das thermisch wenig beständige Spiro[2H-azirin-2,9'-fluoren] (7) als erstes an C-3 unsubstituiertes 2H-Azirin gewonnen werden. Dabei dürfte (5) zunächst die Nitren-Zwischenstufe (6) liefern, deren intramolekulare Cyclisierung zu (7) führt. Beim Bestrahlen von (7) in wasserfreiem Diäthyläther bei  $-15^\circ\text{C}$  (UV-Lampe Typ Q 81, Original Hanau, Quarzglas, Belichtung 6 Std.) wird ein Gemisch aus 9-Cyan-<sup>[8]</sup> und 9-Isocyan-fluoren<sup>[9]</sup> erhalten, das durch Schichtchromatographie (Kieselgel PF<sub>254</sub>, Petroläther/Äther 4 : 1) getrennt werden kann. (5) läßt sich unter den gleichen Bedingungen wie (7) in diese beiden Verbindungen (Ausbeute 38 bzw. 8%) — vermutlich unter intermediärer Bildung von (7) — überführen.

Die Thermolyse von (5) und (7) in wasserfreiem Petroläther unter Feuchtigkeitsausschluß in Gegenwart von Luftsauerstoff ergibt neben 9-Fluorenon (Ausbeute 24%) *N*-(9-Fluorenylidene)-9-fluorenylidenmethylamin (9)<sup>[10]</sup>.



Die Bildung von Fluorenon und (9) sowohl aus dem Azid (5) als auch aus dem Azirin (7) läßt den Schluß zu, daß auch die thermische Zersetzung von (5) zunächst zu (7) führt; die Produkte entstehen vermutlich durch Reaktion eines durch HCN-Eliminierung aus (7) freigesetzten 9-Fluorenylidens (8) mit Sauerstoff<sup>[10]</sup> bzw. (7).

Überraschenderweise führen alkalische und saure Hydrolyse von (7) nicht zu einem Dihydropyrazinderivat<sup>[11]</sup>. Dagegen reagiert (7) mit methanolisch-wässriger Kalilauge zu einem Gemisch aus *N*-(9-Fluorenyl)formamid (10)<sup>[11]</sup> und *N*-(9-Fluorenyl)imidoameisensäuremethylester (11)<sup>[12]</sup>.



Eingegangen am 1. August 1969 [Z 76]

[\*] Dr. W. Bauer und Prof. Dr. K. Hafner  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

- [1] G. Smolinsky, J. org. Chemistry 27, 3557 (1962).
- [2] A. Hassner u. F. W. Fowler, J. Amer. chem. Soc. 90, 2869 (1968).
- [3] A. Hassner u. F. W. Fowler, J. org. Chemistry 33, 2686 (1968).
- [4] S. Maiorana, Ann. Chimica 56, 1531 (1966); J. H. Boyer, W. E. Krueger u. G. J. Mikol, J. Amer. chem. Soc. 89, 5504 (1967).
- [5] K. Hafner, W. Bauer u. G. Schulz, Angew. Chem. 80, 800 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 806 (1968).
- [6] G. Smolinsky u. C. A. Pryde, J. org. Chemistry 33, 2411 (1968), erhielten 9-(Azidomethylen)fluoren (5) aus 9-(Brommethylene)fluoren und Natriumazid und durch Thermolyse von (5) in Benzol gleichfalls (9).
- [7] W. Bauer, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1968.
- [8] Die Verbindung ist identisch mit dem aus 9-Fluorenylaldoxim und Thionylchlorid synthetisierten 9-Cyano-fluoren; W. Wislicenus u. K. Russ, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2719 (1910).

[9] 9-Isocyan-fluoren wurde durch Umsetzung von aus 9-Fluorenylamin und Äthylformiat gewonnenem (10) (92% Ausbeute) mit Tosylchlorid/Pyridin unabhängig synthetisiert.

[10] W. Kirmse, L. Horner u. H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 614, 19 (1958).

[11] (10) ist identisch mit einer aus 9-Fluorenylamin und Äthylformiat synthetisierten Probe.

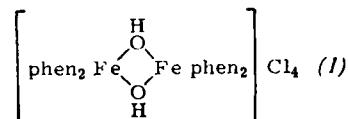
[12] Die Umsetzung von (7) mit methanolisch-wässriger HCl liefert ebenfalls (10) (12%) neben 9-Fluorenon (15%) und 9-Fluorenol (8%).

[13] Die Diskrepanz zwischen der C=N-Absorption im IR-Spektrum von (7) und den C=N-Absorptionen von an C-3 substituierten 2H-Azirinen ( $1740\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$ ) [2] kann bisher nicht gedeutet werden.

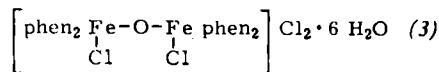
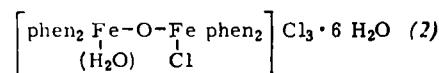
### Radiochemische Untersuchung des Koordinationszustands des Eisens im zweikernigen Eisen(III)-1,10-Phenanthrolin-Komplexon

Von P. Gütlich<sup>[\*]</sup> und B. W. Fitzsimmons<sup>[\*\*]</sup>

Eisen(III)-chlorid und 1,10-Phenanthrolin (phen) bilden in wässriger Lösung einen zweikernigen Komplex, der ursprünglich aufgrund der chemischen Analyse sowie des Verhaltens in Lösung als



mit einer OH-Doppelbrücke formuliert wurde<sup>[11]</sup>. Ergebnisse magnetischer<sup>[2-7]</sup> und potentiometrischer Messungen<sup>[1,6]</sup> sind in Einklang mit einer zweikernigen Struktur der Komplexverbindung, worin dem Eisen die Oxidationszahl +3 kommt. Neuere Untersuchungen des magnetischen Verhaltens<sup>[8]</sup> lassen sich an einem „high-spin“-Eisen(III)-Modell mit  $S = 5/2$  und  $g = 2.00$  ohne Beitrag durch temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) diskutieren. Außerdem sprechen diese Ergebnisse zusammen mit IR-spektroskopischen Befunden<sup>[9]</sup> für eine einfache Oxo-Brücke zwischen den beiden Eisenatomen (Formel (2) oder (3)).

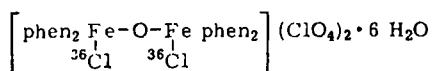


Ungewiß war bisher jedoch die Anzahl der Cl-Atome, die direkt am Eisen koordiniert sind.

Mit einer radiochemischen Untersuchung konnten wir jetzt eindeutig den Strukturvorschlag (3) bestätigen.

Der Eisen(III)-1,10-Phenanthrolin-Komplex wurde nach Gaines et al.<sup>[11]</sup>, jedoch in Gegenwart von <sup>36</sup>Cl-markierten Cl<sup>-</sup>-Ionen hergestellt (Cl-36:  $t_{1/2} = 3.1 \cdot 10^5$  a; 0.7 MeV  $\beta^-$ ). Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmten gut mit den für die Summenformel  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{phen})_4\text{Cl}_4 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$  berechneten Werten überein. Das im Bereich 700–900  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommene IR-Spektrum entsprach früheren Angaben<sup>[8]</sup>. Von einem aliquoten Teil der Lösung der <sup>36</sup>Cl-markierten Verbindung in Methanol wurde mit einem Bohrloch-Szintillationszähler die Impulsziffer  $i_1$  gemessen. Ein weiterer aliquoter Teil wurde in einem Trockeneis/Aceton-Bad gekühlt und mit einer methanolischen  $\text{LiClO}_4$ -Lösung versetzt; der ausgefallene Niederschlag, das schwerlösliche Perchlorat des Eisen(III)-1,10-Phenanthrolin-Komplexons, wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und die Impulsziffer  $i_2$  davon bestimmt. Für das Verhältnis  $i_2 : i_1$  ergab sich aus fünf unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuchen ein Wert von  $0.497 \pm 0.005$ . Dies bedeutet, daß 49.7% der gesamten <sup>36</sup>Cl-

Aktivität der Ausgangsverbindung  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{phen})_4\text{Cl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nach der Fällung im kationischen Komplex des schwerlöslichen Perchlorats enthalten waren. Der Befund läßt sich nur damit erklären, daß man dem Perchlorat die Struktur



zuschreibt und die markierte Ausgangsverbindung mit der Struktur (3) identifiziert.

Eingegangen am 5. August 1969 [Z 75]

[\*] Priv.-Doz. Dr. P. Gütlich  
Eduard-Zintl-Institut für anorganische und  
physikalische Chemie der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4

[\*\*] Dr. B. W. Fitzsimmons  
Birkbeck College, Chemistry Department  
University of London (England)  
B. W. F. dankt dem akademischen Auslandsamt der Technischen Hochschule Darmstadt für finanzielle Unterstützung seiner Forschungsarbeiten in Darmstadt.

[1] A. Gaines, L. P. Hammett u. G. Walden, J. Amer. chem. Soc. 58, 1668 (1936).

[2] L. Michaelis u. S. Granick, J. Amer. chem. Soc. 65, 481 (1943).

Tabelle 1.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten (interner Standard  $\text{CFCl}_3$ ) von Trifluormethylschwefelverbindungen für  $-50^\circ\text{C}$ .  $\text{F}_a$  = äquatorial,  $\text{F}_b$  = axial an Schwefel gebundene Fluoratome;  $\text{F}_c$  = Fluoratome der Trifluormethylthio-,  $\text{F}_d$  = Fluoratome der anderen  $\text{CF}_3$ -Gruppe.

	CF <sub>3</sub> SCl (1)	CF <sub>3</sub> SF (2)	CF <sub>3</sub> SF <sub>2</sub> SCF <sub>3</sub> (3)	CF <sub>3</sub> SSCF <sub>3</sub> (4)	CF <sub>3</sub> SF <sub>3</sub> (5)	CF <sub>3</sub> SFO (6)	CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> SCF <sub>3</sub> (7)
$\delta F_a$ (ppm)		+351.5			+48.8	+22.1	
$\delta F_b$			-12.6		-51.2		
$\delta F_c$	+49.9	+ 56.6	+39.1	+46.8			+34.8
$\delta F_d$			+63.7		+70.0	+83.6	+70.2
$J_{F_a F_b}$ (Hz)					63.9		
$J_{F_a F_c}$							
$J_{F_a F_d}$		24.5			1.3	4.7	
$J_{F_b F_c}$			19.4				
$J_{F_b F_d}$			17.9		22.3		
$J_{F_c F_d}$			1.5				1.3

- [3] *C. M. Harris* u. *T. N. Lockyer*, *Chem. and Ind.* **1958**, 1231.
  - [4] *A. Earnshaw* u. *J. Lewis*, *J. chem. Soc. (London)* **1961**, 396.
  - [5] *N. Elliot*, *J. chem. Physics* **35**, 1273 (1961).
  - [6] *G. Anderegg*, *Helv. chim. Acta* **45**, 1643 (1962).
  - [7] *L. N. Mulay* u. *N. L. Hofmann*, *Inorg. nuclear Chem. Letters* **2**, 189 (1966).
  - [8] *A. V. Khedekar*, *J. Lewis*, *F. E. Mabbs* u. *H. Weigold*, *J. chem. Soc. (London) A* **1967**, 1561.
  - [9] *D. J. Hewkin* u. *W. P. Griffith*, *J. chem. Soc. (London) A* **1966**, 472.

## Trifluormethylfluorsulfan und 1,2-Bis(trifluormethyl)disulfan-1,1'-difluorid

Von *F. Seel* und *W. Gombrich* [\*\*]

Die Existenz von Sulfensäurefluoriden  $RS-F$  ist bisher nur an wenigen Beispielen NMR-spektroskopisch nachgewiesen worden:  $R = (CF_3)_2CF$ <sup>[1]</sup> und  $CF_nCl_{3-n}$  ( $n = 0$  bis  $3$ )<sup>[2]</sup>. Es ist uns nun gelungen, Trifluormethylchlorsulfan (1) durch Umsetzen mit Quecksilber(II)-fluorid quantitativ in Trifluormethylfluorsulfan (Trifluormethansulfonylfluorid, „Perfluoromethylmercaptan“) (2) umzuwandeln und das physikalische und chemische Verhalten des Sulfenylfluorids zu studieren.

Die gasförmige Verbindung  $\text{CF}_3\text{SF}$  ist durch ihr Massenspektrum ( $\text{CF}_3^+$  100,  $\text{CF}_3\text{SF}^+$  90.5,  $\text{CF}_3\text{S}^+$  29.2,  $\text{CF}_2\text{S}^+$  23.8,  $\text{SF}^+$  17.2) und durch ihr sehr einfaches IR-Spektrum, welches die weitgehende Unabhängigkeit der  $\text{CF}$ -Streckschwingungen (1190 und  $1152 \text{ cm}^{-1}$ ) und der  $\text{SF}$ -Streckschwingung (808

$\text{cm}^{-1}$ ) anzeigt, eindeutig charakterisiert. Überraschend ist das NMR-Spektrum der flüssigen Verbindung viel komplizierter als zu erwarten (vgl. Abbildung und Tabelle). Es zeigt zwar ein für Sulfensäurefluoride charakteristisches Signal bei extrem hohen Werten der chemischen Verschiebung mit der

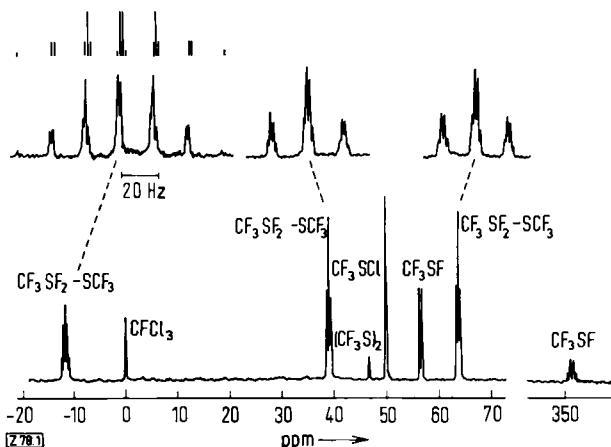


Abb. 1.  $^{19}\text{F}$ -Kernresonanzspektrum eines Gemisches der Verbindungen (1), (2), (3) und (4).

durch Spinkopplung mit der  $\text{CF}_3$ -Gruppe zu erwartenden 1,3,3,1-Quadruplett-Aufspaltung und das zugehörige, den Fluoratomen der  $\text{CF}_3$ -Gruppe zuzuordnende Dublett, außerdem jedoch die sehr intensiven Signale (zwei Triplets mit Quartett-Feinstruktur, vier überlagerte Quadrupletts) einer komplizierteren Verbindung. Die Lage der Signale (vgl. Tabelle) und deren Feinstruktur weisen darauf hin, daß es sich bei dieser um ein Dimeres von (2), 1,2-Bis(trifluormethyl)disulfan-1,1'-difluorid (3), handelt. Die Tatsache, daß bei Zugabe von Kaliumfluorid die Signalschärfe größer wird, deutet auf Austauschvorgänge, welche durch Fluorwasserstoff vermittelt werden, der bei der Darstellung von (2) bzw. (3) kaum völlig auszuschließen ist. Schließlich ergaben NMRspektroskopische Untersuchungen, daß sich unterhalb  $0^\circ\text{C}$  das Gleichgewicht zwischen (2) und (3) nur langsam einstellt. In der flüssigen Phase liegt es weitgehend bei (3). Während das Sulfenylchlorid (1) bei  $-1^\circ\text{C}$ <sup>[3]</sup> bereits siedet, stellt sich über dem Dimeren von (2) bei  $0^\circ\text{C}$  erst ein Dampfdruck von etwa 300 Torr ein. (Genaue Dampfdruckmessungen sind infolge der langsamens Gleichgewichtseinstellung und der Zersetzung der Substanz schwierig.)

Insbesondere bei Gegenwart von Kaliumfluorid wandeln sich (2) und (3) im Verlaufe einiger Stunden bei Raumtemperatur quantitativ in Hexafluordimethyldisulfan (4) und Trifluormethylschwefeltrifluorid (5) um; die Stöchiometrie der Disproportionierung

