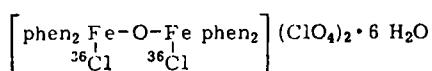


Aktivität der Ausgangsverbindung  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{phen})_4\text{Cl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nach der Fällung im kationischen Komplex des schwerlöslichen Perchlorats enthalten waren. Der Befund läßt sich nur damit erklären, daß man dem Perchlorat die Struktur



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 seines Forschungsaufenthalts 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  $-50^\circ\text{C}$ .  
 $F_a$  = äquatorial,  $F_b$  = axial an Schwefel gebundene Fluoratome;  $F_c$  = Fluoratome der Trifluormethylthio-,  
 $F_d$  = Fluoratome der anderen  $\text{CF}_3$ -Gruppe.

	$\text{CF}_3\text{SCl}$ (1)	$\text{CF}_3\text{SF}$ (2)	$\text{CF}_3\text{SF}_2\text{SCF}_3$ (3)	$\text{CF}_3\text{SSCF}_3$ (4)	$\text{CF}_3\text{SF}_3$ (5)	$\text{CF}_3\text{SFO}$ (6)	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{SCF}_3$ (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	+70.0	+83.6	+34.8
$\delta F_d$			+63.7				+70.2
$J_{F_a F_b}$ (Hz)					63.9		
$J_{F_a F_c}$					1.3	4.7	
$J_{F_a F_d}$		24.5					
$J_{F_b F_c}$			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.

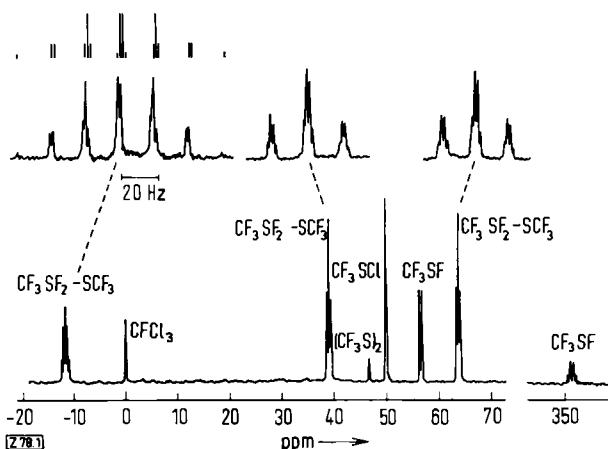
## Trifluormethylfluorsulfan und 1,2-Bis(trifluor-methyl)disulfan-1,1'-difluorid

Von F. Seel und W. Gomblér [\*\*]

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, „Perfluormethylmercaptan“) (2) umzuwandeln und das physikalische und chemische Verhalten des Sulfonylfluorids 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

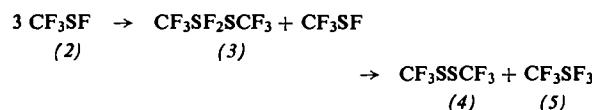
$\text{cm}^{-1}$ ) anzeigt, eindeutig charakterisiert. Überraschend ist das NMR-Spektrum der flüssigen Verbindung viel komplizierter als zu erwarten (vgl. Abbildung und Tabelle). Es zeigt zwar ein für Sulfensäurefluoride charakteristisches Signal bei extrem hohen Werten der chemischen Verschiebung mit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



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

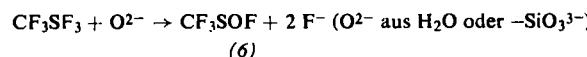
durch Spinkopplung mit der CF<sub>3</sub>-Gruppe zu erwartenden 1,3,3,1-Quadruplett-Aufspaltung und das zugehörige, den Fluoratomen der CF<sub>3</sub>-Gruppe zuzuordnende Dublett, außerdem jedoch die sehr intensiven Signale (zwei Triplets mit Quartett-Feinstruktur, vier überlagerte Quadruplets) einer 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 NMR-spektroskopische Untersuchungen, daß sich unterhalb 0 °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 °C<sup>[3]</sup> bereits siedet, stellt sich über dem Dimeren von (2) bei 0 °C erst ein Dampfdruck von etwa 300 Torr ein. (Genaue Dampfdruckmessungen sind infolge der langsamen Gleichgewichtseinstellung und der Zersetzungskinetik 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

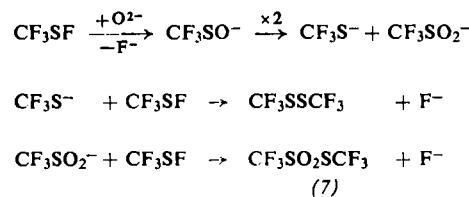


ließ sich durch Integrieren der NMR-Signalflächen beweisen.

Mit unedlen (z. B. Mg) und auch edleren Metallen (wie Cu und Hg) reagieren (2) und (3) rasch zu Metallfluorid und (4). Einigermaßen widerstandsfähig sind die Wandungen von Gefäßen aus Reinnickel, welche mit SF<sub>4</sub> passiviert worden sind. Mit den Wandungen von Glasgefäßen setzt sich (3) zum Disulfan (4), Trifluormethansulfinsäurefluorid (6) und 1,2-Bis(trifluormethyl)disulfan-1,1'-dioxid (*S*-Trifluormethyltrifluormethanthiosulfonat) (7) um, welches bereits als Hydrolyseprodukt von (1) gefunden worden ist<sup>[4]</sup>. (7) entsteht auch bei der Hydrolyse von (2) und (3) an feuchtem Kaliumfluorid. Die Bildung von (6) kann durch



die von (4) und (7) durch die Reaktionsfolge



gedeutet werden. (Die Zersetzungsprodukte (4) bis (7) wurden NMR- und massenspektroskopisch identifiziert. Ein Hinweis auf ein (3) entsprechendes Hydrolyseprodukt CF<sub>3</sub>S(O)SCF<sub>3</sub> ergab sich nicht.)

#### Arbeitsvorschrift:

Zur Darstellung von (2) und (3) wird eine Vakuumapparatur benutzt, die aus einem U-Rohr aus Geräteglas und zwei U-Rohren aus Reinnickel oder Platin besteht, die durch Ventile aus Nickel oder Edelstahl voneinander getrennt und nach außen durch Hähne aus den U-Rohren entsprechenden Materialien (Glas bzw. Metall) abgeschlossen werden können. HgF<sub>2</sub> muß in etwa fünfachem Überschuß im mittleren U-Rohr eine Schicht von 5 cm Höhe bilden. Vor Beginn der Umsetzung wird in das U-Rohr aus Glas das Sulfensäurechlorid (1) einkondensiert und mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Der Transport des verdünnten Gases durch die von außen auf 130 °C erwärmte HgF<sub>2</sub>-Schicht wird durch Erwärmen des ersten U-Rohres auf –80 °C und Kühlen des dritten mit flüssigem N<sub>2</sub> bewirkt. (1) muß frei von HCl und HgF<sub>2</sub> völlig oxidfrei sein; auch ist es notwendig, aus der Apparatur durch vorheriges Einströmenlassen von SF<sub>4</sub> Wasser- und Oxidschichten zu entfernen.

Eingegangen am 11. August 1969 [Z 78]

[\*] Prof. Dr. F. Seel und Chem.-Ing. W. Gombler  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
66 Saarbrücken 15

- [1] R. M. Rosenberg u. E. L. Muettterties, Inorg. Chem. 1, 756 (1962).
- [2] F. Seel, W. Gombler u. R. Budenz, Angew. Chem. 79, 686 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 706 (1967).
- [3] R. N. Haszeldine u. J. M. Kidd, J. chem. Soc. (London) 1953, 3225.
- [4] R. N. Haszeldine u. J. M. Kidd, J. chem. Soc. (London) 1955, 2901.

## Elektronenüberführung von einem im Triplet-Zustand angeregten Elektronen-Donor zu einem Acceptor-Molekül

Von G. Briegleb und H. Schuster [\*]

Wir untersuchten den Einfluß einer Elektronen-Donor-Acceptor-(EDA)-Komplexbildung auf das Triplet-Triplet-(TT)-Absorptionsspektrum der Elektronendonoren (D) Naphthalin (1) und Phenanthren (2) in Komplexen mit den Elektronenacceptoren (A) Tetrachlorphthalsäureanhydrid (3) und Pyromellithsäuredianhydrid (4). Die TT-Absorptionsspektren wurden in Lösungen in n-Propyläther-Glas bei T = 96 bis 118 °K mit Hilfe der Blitzlicht-Spektrophotometrie<sup>[1]</sup> gemessen. Der Triplet-Zustand von (1) und (2) in Komplexen | DA | mit (3) oder (4) wurde durch Einstrahlen in die Charge-transfer-(CT)-Absorptionsbanden über den Singulett-Anregungs-Zustand | D<sup>+</sup>A<sup>–</sup> |<sup>\*</sup> des Komplexes mit nachfolgender „intersystem crossing“-Energieübertragung | D<sup>+</sup>A<sup>–</sup> |<sup>\*</sup> → | D<sup>+</sup>A | angeregt. Dieser Anregungsmechanismus war möglich, da bei den untersuchten Komplexen die Bedingung E<sub>D</sub>|D<sup>+</sup>A<sup>–</sup>|\* > E<sub>D+T</sub>| oder im Falle von Komplexen mit Donor-Triplet-Excimeren E<sub>D</sub> · · | D<sup>+</sup>A | > E<sub>D+T</sub>| erfüllt war. Der Triplet-Zustand mußte über die CT-Bande angeregt werden, um mit Sicherheit eine Triplet-Anregung der *nicht* im Komplex gebundenen *freien* Donor-moleküle auszuschließen.

Die TT-Absorptionsspektren von im Komplex gebundenem (1) und (2) liegen im Frequenzbereich 20 bis 25 · 10<sup>3</sup> cm<sup>–1</sup> und zeigen charakteristische Veränderungen im Vergleich zu den TT-Absorptionsspektren der freien Donoren (1) und (2)<sup>[2]</sup>. Auch ist die Triplet-Lebensdauer durch die Komplexbildung verringert, d.h. die T → S<sub>0</sub>-Übergangswahrscheinlichkeit ist erhöht. Bei höherer Temperatur und bei Donorüberschuß wurde erstmalig das TT-Spektrum von komplexbundenen Triplet-Excimeren von (1) und (2) gemessen. Die Excimeren konnten auch im Phosphoreszenz-Spektrum bei Einstrahlung in die CT-Bande bei T = 100 bis 120 °K und Donorüberschuß nachgewiesen werden<sup>[2]</sup>.

Der im Komplex | D<sup>+</sup>A | gebundene, tripplet-angeregte Donor hat eine um die T<sub>1</sub> → S<sub>0</sub>-Anregungsenergie kleinere Ionisierungsenergie. Es sollte daher möglich sein, in relativ langwelligen Frequenzbereichen CT\*-Absorptionsbanden nachzuweisen, die einer Elektronenüberführung von dem im Triplet angeregten Donor zu einem unbesetzten Energieniveau des Acceptors entsprechen. Solche CT\*-Banden konnten erstmalig in Komplexen | D<sup>+</sup>A | des tripplet-angeregten (1) und (2) mit (3) oder (4) nachgewiesen werden, nach Anreicherung von | D<sup>+</sup>A | durch Blitzanregung im Frequenzbereich der CT-Banden der Komplexe | DA | im Grundzustand in Lösungen in n-Propyläther-Glas bei 96 bis 118 °K. Die Tabelle gibt die experimentellen CT\*-Frequenzen der CT\*-Bandenmaxima wieder und die unter Voraussetzung der verschiedenen Möglichkeiten einer Elektronenüberführung (Termschema, s. Abb.) vorausberechneten CT\*-Frequenzen<sup>[3]</sup>  $\tilde{\nu}_{CT_1^*}$ ,  $\tilde{\nu}_{CT_2^*}$  und  $\tilde{\nu}_{CT_3^*}$  einer Überführung des D<sup>+</sup>-Elektrons 1 oder 2 des T<sub>1</sub>-angeregten Donors zu verschiedenen Energieniveaus des Acceptors. Der Vergleich der beobachteten und der abgeschätzten  $\tilde{\nu}$ -Werte ergibt, daß  $\tilde{\nu}_{CT_1^*}$  nicht den gemessenen CT\*-Absorptionsbanden entspricht. Zwischen  $\tilde{\nu}_{CT_2^*}$  und  $\tilde{\nu}_{CT_3^*}$  ist in den Grenzen der Genauigkeit der Abschätzungen nicht zu unterscheiden.

	Tetrachlorphthalsäureanhydrid (3)				Pyromellithsäuredianhydrid (4)			
	$\tilde{\nu}_{CT_{\text{exp}}^*}$	$\tilde{\nu}_{CT_1^*}$ [a]	$\tilde{\nu}_{CT_2^*}$ [a]	$\tilde{\nu}_{CT_3^*}$ [a]	$\tilde{\nu}_{CT_{\text{exp}}^*}$	$\tilde{\nu}_{CT_1^*}$ [a]	$\tilde{\nu}_{CT_2^*}$ [a]	$\tilde{\nu}_{CT_3^*}$ [a]
[Naphthalin] <sub>T</sub>	19–20	6.5	18.4	18.5	16.5	3.7	15.7	15.7
[Phenathren] <sub>T</sub>	[b]	6.4	18.4	15.4	16.0	3.4	15.4	12.4

$\tilde{\nu}$  in 10<sup>3</sup> cm<sup>–1</sup>.

[a] Berechnet nach [3] (vgl. das abgebildete Termschema).

[b] Die Lage  $\tilde{\nu}_{CT^*}$  war nicht genau zu ermitteln (kein ausgeprägtes Maximum).