



Verbindung	Ausbeute [%]	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]
1 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{FSO}_2\text{N} - \text{N} - \text{SO}_2\text{F} \end{array}$	4	-48,7
2 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PN}(\text{SO}_2\text{F})_2$	82	-51,7
3 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{N} - \text{N} \text{---} \text{PF}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{S} \\ \\ \text{S} \end{array}$	44	56,5
4 $\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{N} - \text{N} - \text{PF}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	11	40,4
5 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{N} - \text{N} - \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{F} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{S} \\ \\ \text{S} \end{array}$	38	53,4
6 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{N} - \text{N} - \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{F} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{S} \\ \\ \text{S} \end{array}$	71	61,8

Die Massenspektren der kovalenten Verbindungen machen die angegebenen Strukturen in der Gasphase wahrscheinlich. Neben den Molekülionen werden die im Versuchsteil verzeichneten Bruchstücke beobachtet.

Die KMR-Spektren der Verbindung 1 ergeben keine Kopplung zwischen den verschiedenen Kernen. Im ^{31}P -KMR-Spektrum von 3 beobachtet man erwartungsgemäß ein Triplett. Jede Linie des Triplets ist durch Kopplung des benachbarten HN-Protons in ein Dublett aufgespalten. Die Kopplungskonstante beträgt 58 Hz. Die Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{PSF}_2)_2$ ergibt ein AA'XX'X''X'''-Spektrum. Die Fluor- und Phosphoratome sind magnetisch nicht äquivalent. Im ^{31}P -KMR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{NNHPSFCH}_3$ beobachtet man zwei Sextetts im Intensitätsverhältnis 1:3:4:4:3:1, die durch Überlagerung zweier Quartetts zustande kommen.

Die Kopplungskonstanten betragen: $J_{\text{P-F}} = 1055$ Hz, $J_{\text{P-CH}_3} = 15,5$ Hz, $J_{\text{P-HN}} = 31,5$ Hz und die chemische Verschiebung gegen 85-proz. H_3PO_4 $\delta_{\text{P}} = -96,2$ ppm. Das ^{19}F -KMR-Spektrum besteht aus zwei Quartetts, die durch das HN-Proton in jeweils acht Linien aufgespalten sind. $J_{\text{F-CH}_3} = 6,6$ Hz, $J_{\text{F-HN}} = 1,7$ Hz und $\delta_{\text{F}} = +53,7$ ppm. Für die Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{NNHPSFC}_2\text{H}_5$ können wir ohne Entkopplungsexperimente nicht mehr alle Kopplungskonstanten angeben, da teilweise Überlagerungen auftreten.

Beschreibung der Versuche



In einem 2-l-Dreihalskolben versehen mit KPG-Rührer, Trockenrohr und Tropftrichter werden 1500 ml Äther und 0,2 Mol $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ ⁶ gegeben. Der Kolben wird mit Eis gekühlt und unter schnellem Rühren läßt man 0,3 Mol N_2H_4 zutropfen. Nach der Zugabe wird noch 3 Stdn. lang gerührt, filtriert und der Äther im Vakuum abgezogen. Es bleiben 2–3 g einer braunen klebrigen Masse zurück. Von zwei Versuchen werden diese Rohprodukte vereinigt und dreimal aus wenig heißem Äther umkristallisiert. Beim Lösen scheiden sich dabei stets braune Flocken ab. Anschließend löst man in heißem Benzol, filtriert vom braunen Rückstand ab und läßt das Benzol sehr langsam abdampfen. Die erste kristalline Fraktion wird verworfen, dann scheiden sich gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 104–105 °C ab. Ausbeute: 2 g.



Ber. F 19,37 H 1,03 N 14,28 S 32,69,
Gef. F 18,7 H 1,0 N 14,3 S 32,1.

IR: (in Nujol verrieben) 3260 sst, 1372 sst, 1225 sst, 1205 sst, 900 m, 800 sst, 670 st cm^{-1} . s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark.

^{19}F -KMR: Als Lösungsmittel wurde Diäthyläther verwendet. $\delta_{\text{F}} = -48,7$ ppm Singulett.

^1H -KMR: $\delta_{\text{H}} = -10,8$ ppm Singulett.

Massenspektrum: (m/e) 196 $\text{FSO}_2\text{NHNHSO}_2\text{F}$ (4%), 113 FSO_2NHNH (100%), 83 SO_2F (27%), 67 SOF (57%), 66? (17%), 65 NSF (43%), 64 SO_2 (100%), 51 SF (1%), 48 SO (100%), 32 S (17%), 30 NHNH (50%), 29 NHN (90%), 28 NN (83%), als Festkörper vermessen.



0,5 g $\text{NH}_4^{\oplus}\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$ hergestellt aus FSO_2NH_2 und Thionylchlorid werden in 20 ml Wasser gelöst und mit einer 5-proz. Tetraphenylphosphoniumchlorid-Lö-

⁶ S. KONGPRICHA, W. C. PREUSSE u. R. SCHWARER, *Inorg. Syntheses* **11**, 151 [1968].

sung versetzt. Es entsteht ein weißer Niederschlag. Er wird durch Filtration abgetrennt und anschließend aus Methanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Schmelzpunkt 185 °C, Ausbeute: 1 g.

$(C_6H_5)_4PN(SO_2F)_2$ (519,54)

Ber. C 55,49 H 3,88 F 7,31 N 2,70,
Gef. C 55,3 H 3,8 F 7,4 N 2,8.

IR: (als KBr-Preßling) 1584 s, 1481 s, 1439 m, 1435 st, 1380 sst, 1365 st, 1215 m, 1178 sst, 1160 m, 1107 st, 994 s, 822 m, 750 m, 720 st, 687 st, 568 sst, 525 sst cm^{-1} .

^{19}F -KMR: Die Kristalle werden in Aceton gelöst, $\delta_F = -51,7$ ppm Singulett.

$(CH_3)_2NNHPSF_2$ 3

In einen 1-l-Zweihalskolben versehen mit Tropftrichter und kurzem Gaseinleitungsrohr werden 700 ml Äther gegeben und mit einem Kältebad (Aceton-Trockeneis) auf -70 °C gekühlt. Dazu kondensiert man 0,1 Mol PSF_3 und läßt langsam 0,2 Mol $(CH_3)_2NNH_2$ unter Rühren zutropfen. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert und der Äther im Filtrat abgezogen. Das Rohprodukt läßt sich im Ölpumpenvakuum bei 40 °C sublimieren. Bei nochmaliger Sublimation erhält man lange farblose Kristalle, die bei 42 °C schmelzen. Ausbeute: 14 g.

$(CH_3)_2NNHPSF_2$ (160,12)

Ber. F 23,73 N 17,49,
Gef. F 23,0 N 17,3.

IR: 3120 m, 1440 s, 1230 s, 1210 m, 1180 st, 1010 m, 955 st, 908 st, 860 st, 820 s, 700 st, 510 s, 470 m, 432 st, 395 st cm^{-1} .

1H -KMR: $J_{HN-P} = 58$ Hz, $\delta_{CH_3} = -2,85$ ppm, $\delta_{HN} = -5,53$ ppm.

^{19}F -KMR: $J_{F-P} = 1096$ Hz, $\delta_F = 56,5$ ppm.

^{31}P -KMR: $\delta_P = -60,7$ ppm.

Aus dem Massenspektrum erhält man für m/e neben dem Molekülion 160 (69%) folgende Bruchstücke: PSF_3 120 (2%), PSF_2 101 (5%), PF_2 69 (14%), $(CH_3)_2N_2H$ 59 (100%), $(CH_3)_2N$ 44 (11%), CH_3N_2 43 (29%), CH_2N_2 42 (27%), $NHCH_3$ 30 (4%).

$(CH_3)_2NN(PSF_2)_2$ 4

In einem 1-l-Einhalskolben versehen mit Rückflußkühler und Trockenrohr werden 0,05 Mol $(CH_3)_2NNHPSF_2$, 500 ml Äther und 0,05 Mol Triäthylamin gegeben, dazu gibt man langsam 0,05 Mol PSF_2Br und kocht zwei Tage unter Rückfluß. Anschließend wird filtriert, der Äther im Filtrat abdestilliert und der Rückstand über eine 30 cm lange Füllkörperkolonne fraktioniert destilliert. Ausbeute: 1,5 g.

$(CH_3)_2NN(PSF_2)_2$ (260,14)

Ber. F 29,22 S 24,63,
Gef. F 29,8 S 24,4.

IR: 2970 s, 1450 s, 1230 s, 1025 st, 1010 st, 940 st, 900 st, 760 s, 685 st, 545 s, 460 s, 420 m, 380 s cm^{-1} .

1H -KMR: $\delta_H = -3,2$ ppm,

^{19}F -KMR: $\delta_F = 40,4$ ppm,

^{31}P -KMR: $\delta_P = -45,2$ ppm.

Aus dem Massenspektrum erhält man für m/e neben dem Molekülion 260 (21%) folgende Bruchstücke $H-N(PSF_2)_2$ 217 (17%), $(CH_3)_2NNPSF_2$ 159 (21%), PSF_3 120 (5%), $N-PSF_2$ 115 (8%), PSF_2 101 (13%), PF_2 69 (55%), $(CH_3)_2N_2H$ 59 (10%), NS 46 (7%), $N(CH_3)_2$ 44 (91%), CH_3N_2 43 (100%), $N(CH_2)_2$ 42 (93%), N_2 28 (14%).

$(CH_3)_2NNHPSFCH_3$ 5

In einem 1-l-Einhalskolben versehen mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden 500 ml Diäthyläther 0,2 Mol $(CH_3)_2NNH_2$ und 0,1 Mol PSF_2CH_3 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird abfiltriert und der Äther abgezogen. Das Rohprodukt läßt sich im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur sublimieren. Bei wiederholter Sublimation erhält man kleine farblose Kristalle, die bei 28 °C schmelzen. Ausbeute: 6 g.

$(CH_3)_2NNHPSFCH_3$ (156,16)

Ber. F 12,17 N 17,94 S 20,50,
Gef. F 12,4 N 17,9 S 20,6.

IR: 3230 st, 2990 s, 2860 s, 1460 m, 1380 m, 1300 st, 1220 m, 1180 m, 1065 st, 1010 s, 940 st, 910 st, 800 st, 775 st, 640 st, 515 m, 453 s, 405 m, 353 m cm^{-1} .

1H -KMR: $J_{CH_3-P} = 15,5$ Hz, $J_{HN-P} = 31,5$ Hz, $\delta_{HN} = -5,1$ ppm, $\delta_{CH_3-N} = -2,8$ ppm, $\delta_{CH_3(P)} = -2,2$ ppm.

^{19}F -KMR: $J_{F-CH_3} = 6,6$ Hz, $J_{F-NH} = 1,7$ Hz, $J_{F-P} = 1055$ Hz, $\delta_F = +53,7$ ppm.

^{31}P -KMR: $\delta_P = -96,2$ ppm.

Aus dem Massenspektrum erhält man für m/e neben dem Molekülion 156 (49%) folgende Bruchstücke $NHPSFCH_3$ 112 (4%), $PSFCH_3$ 97 (10%), NPS 77 (4%), $SFCH_3$ 66 (3%), $SFCH_2$ 65 (5%), PS 63 (4%), CH_3N_2H 59 (100%), NHP 46 (5%), NP 45 (8%), $N(CH_3)_2$ 44 (18%), CH_3N_2 43 (44%), $(CH_2)_2N$ 42 (32%), N_2H_2 30 (14%), NCH_3 29 (7%), N_2 28 (13%).

$(CH_3)_2NNHPSFC_2H_5$ 6

In einen 1-l-Einhalskolben werden 0,2 Mol $(CH_3)_2NNH_2$ und 0,1 Mol $PSF_2C_2H_5$ gegeben. Nach Einsetzen der Reaktion kühlt man mit einem Wasserbad. Nach 5 Stdn. gibt man zu dem festen Produkt ca. 300 ml Äther und rührt kurze Zeit. Anschließend wird filtriert, der Äther im Filtrat abdestilliert und der Rückstand zweimal destilliert. Ausbeute: 12 g.

$(\text{CH}_3)_2\text{NNHPSFC}_2\text{H}_5$ (170,19)Ber. C 28,23 H 7,11 F 11,16,
Gef. C 28,4 H 7,0 F 11,2.IR: 3222 st, 2980 st, 2960 sst, 2905 st, 2885 st,
2772 st, 2730 st, 2683 st, 1465 st, 1445 st,
1435 m, 1400 m, 1378 st, 1268 s, 1230 m,
1215 m, 1138 m, 1095 s, 1062 st, 1040 st,
1010 st, 985 m, 925 sst, 833 sst, 812 sst,
770 sst, 735 st, 645 s, 614 sst, 508 m, 472 m,
436 m, 396 st, 345 st, 325 sst cm^{-1} . $^1\text{H-KMR}$: $J_{\text{CH}_3-\text{P}} = 23,5$ Hz, $J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2} = 7$ Hz,
 $J_{\text{HN}-\text{P}} = 28$ Hz, $\delta_{\text{CH}_3(\text{N})} = 2,7$ ppm, $\delta_{\text{CH}_3(\text{P})}$ $= -1,4$ ppm, $\delta_{\text{CH}_2} = -2,5$ ppm, $\delta_{\text{HN}} =$
 $-5,4$ ppm. $^{19}\text{F-KMR}$: $\delta_{\text{F}} = +61,8$ ppm. $^{31}\text{P-KMR}$: $J_{\text{P}-\text{F}} = 1076$ Hz, $\delta_{\text{P}} = -104,7$ ppm.Aus dem Massenspektrum erhält man für m/e neben dem Molekülion 170 (8%) folgende Bruchstücke PSFC_2H_5 111 (6%), SPF 82 (3%), SP 63 (6%), $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}$ 59 (100%), $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 44 (19%), $\text{CH}_3\text{N}-\text{N}$ 43 (36%), $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ 42 (46%), S 32 (6%), N_2H_2 30 (18%), NCH_3 29 (65%), N_2 28 (48%).

Furan and Thiophene Analogs of Phenanthrene

A Theoretical Study of the Absorption Spectra of Benzodifurans, Benzodithiophenes and Thienobenzofurans

L. KLASINC* and J. V. KNOP

Institute "Ruder Bošković", Zagreb, Croatia, Yugoslavia and Institute of Physical Chemistry, University of Düsseldorf, Düsseldorf, Germany

(Z. Naturforsch. 26 b, 1235—1240 [1971]; received July 20, 1971)

The LCAO—MO—SCF—CI method was applied to benzo(1,2-b:4,3-b')-difuran and -dithiophene, benzo(2,1-b:3,4-b')-difuran and -dithiophene, benzo(1,2-b:3,4-b')-difuran and -dithiophene, thieno(2,3-e)benzofuran, thieno(3,2-e)benzofuran, thieno(3,2-g)benzofuran, thieno(2,3-g)benzofuran, benzofuran, benzothiophene and phenanthrene. The calculated π -electron transitions and their oscillator strengths are in good agreement with known absorption spectra. The resemblance of these spectra to the absorption spectra of phenanthrene and phenanthrolines is discussed.

The light-induced cyclisation of *cis*-stilbene yielding, in presence of an oxidizing agent, phenanthrene has been widely studied and discussed in the last few years. Although the mechanistic aspects of the ring closure are not clear the synthetic potential of this reaction has drawn the attention of organic chemists since its extension to heterocyclic and substituted stilbene analogs should lead to condensed ring systems not easily synthesized by classical methods. Recently a number of new furan and thiophene analogs of phenanthrene were prepared by means of this photocyclodehydrogenation reaction and some of their physical properties determined¹.

In general the cyclisation and dehydrogenation of 1,2-difuryl ethenes, 1,2-dithienylethenes and 1-furyl-2-thienylethenes would produce six different benzodifurans, six benzodithiophenes and nine

thienobenzofurans, respectively. However, excluding those compounds having the heteroatom in β -position to the benzene ring, which from chemical arguments are not expected to be products of such cyclisation three different benzodifurans, three benzodithiophenes and four thieno-benzofurans might be prepared. These are benzo(1,2-b:3,4-b')-difuran (1) and -dithiophene (2), benzo(1,2-b:4,3-b')-difuran (3) and -dithiophene (4), benzo(2,1-b:3,4-b')-difuran (5) and -dithiophene (6), thieno(3,2-e)benzofuran (7), thieno(2,3-e)benzofuran (8), thieno(3,2-g)benzofuran (9) and thieno(2,3-g)benzofuran (10). The problem of their stability and facility of preparation was discussed in a previous paper based on molecular orbital calculations².

Compounds 2, 3, 4, 6 and 7 have already been obtained³ and their absorption spectra were shown

Reprints request to Dr. L. KLASINC, Kernforschungszentrum, Institut f. Strahlenchemie, D-7500 Karlsruhe, Postfach 3640.

* This work was done in part during the stay of L. K. at the Kernforschungszentrum Karlsruhe, Germany.

¹ For a detailed review on the photocyclisation of stilbene analogs see: E. V. BLACKBURN and C. J. TIMMONS, Quart. Rev. 23, 482 [1969], and references cited therein.

² H. GÜSTEN, L. KLASINC, and O. VOLKERT, Z. Naturforsch. 24 b, 12 [1969].

³ R. M. KELLOG, M. B. GROEN, and H. WYNBERG, J. org. Chem. 32, 3093 [1967].