

Perhalogenmethylthio-Heterocyclen, VIII<sup>1)</sup>**(Perchlorfluormethylthio)- und (Halogenformylthio)-N-Heteroaromaten**

Alois Haas\* und Ulrich Niemann

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,  
Postfach 2148, D-4630 Bochum

Eingegangen am 6. April 1976

Pyrrol setzt sich mit  $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{C}-\text{SCl}$  ( $n = 1-3$ ) zu Isomergemischen 2- und 3-substituierter Pyrrole **1a–c** bzw. **2a, b** um;  $\text{CF}_3\text{SCFCl}-\text{SCl}$  und  $\text{XC(O)SCl}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) liefern lediglich 2-substituierte Derivate **3**. In Gegenwart eines  $\text{CF}_3\text{SCl}$ -Überschusses sind auch disubstituierte Produkte **4, 5** erhältlich. Analog sind Pyrrol-Derivate, je nach ihrer Reaktivität, einer direkten Substitution zugänglich (**6–14**). **1a** wird durch 3-Chlorperbenzoesäure zum Sulfoxid **15** bzw. Sulfon **16** oxidiert; die Umsetzung mit Brom bzw. Iod führt zu den vollständig halogenierten Verbindungen **17, 18**. Indol reagiert mit  $\text{CF}_3\text{SCl}$  zum 3-substituierten **19**, während Carbazol in einer Grignard-Reaktion das *N*-Substitutionsprodukt **20** liefert. <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren werden diskutiert.

**(Perhalomethylthio)heterocycles, VIII<sup>1)</sup>****(Perchlorofluoromethylthio)- and (Haloformylthio)-N-heteroaromatics**

Pyrrole reacts with  $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{C}-\text{SCl}$  ( $n = 1-3$ ) to give mixtures of 2- and 3-substituted pyrroles **1a–c** and **2a, b**;  $\text{CF}_3\text{SCFCl}-\text{SCl}$  and  $\text{XC(O)SCl}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) merely yield 2-substituted derivatives **3**. In the presence of excess  $\text{CF}_3\text{SCl}$  also disubstituted products **4, 5** are available. Analogously pyrrole derivatives can be substituted directly, dependent on their reactivity (**6–14**). **1a** is oxidized by 3-chloroperbenzoic acid to yield the sulfoxide **15** or the sulfone **16**; the reaction with bromine and iodine results in the formation of the fully halogenated compounds **17, 18**. Indole reacts with  $\text{CF}_3\text{SCl}$  to give the 3-substituted **19**, while carbazole yields the *N*-substituted product **20** in a Grignard reaction. <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F n. m. r. spectra are discussed.

**Diskussion und Versuchsergebnisse**

*N*-Heterocyclen liefern bei der Kondensation mit Verbindungen des Typs  $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{C}-\text{SCl}$  ( $n = 0-3$ ) bzw.  $\text{XC(O)SCl}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) Reaktionsprodukte, die sich häufig durch eine bemerkenswerte biologische Aktivität auszeichnen<sup>2)</sup>. So zeigen *N*-Substitutionsprodukte des Phthalimids<sup>3, 4)</sup>

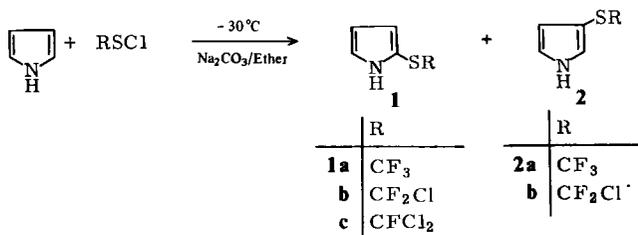
<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: A. Haas und V. Hellwig, J. Fluorine Chem. 6, 521 (1975).<sup>2)</sup> C. Hennart, Bull. Soc. Chim. France 1967, 4395.<sup>3)</sup> Standard Oil Development Co. (Erf. A. R. Kittleson), US-Pat. 2553770 (1949/51) [C. A. 45, 6791 (1951)]; A. R. Kittleson, Science 115, 84 (1952).<sup>4)</sup> Farbenfabriken Bayer A.-G. (Erf. E. Klauke, E. Kühle, F. Grewe, H. Kaspers und R. Wegler), Belg. Pat. 609868 (1962) [C. A. 58, 9093b (1963)]; E. Kühle, E. Klauke und F. Grewe, Angew. Chem. 76, 807 (1964).

bzw. Indols<sup>5)</sup> eine gute fungizide Wirkung; sie läßt sich durch Ersatz eines Halogenatoms durch eine CF<sub>3</sub>S-Gruppe noch steigern, wobei allerdings gleichzeitig die Phytotoxizität zunimmt<sup>6)</sup>.

Bis vor kurzem war über das Verhalten von N-Heteroaromaten gegenüber Perhalomethansulfensäure-chloriden wenig bekannt<sup>7)</sup>. Inzwischen sind einige Arbeiten über das Substitutionsverhalten von Imidazol<sup>8)</sup>, Uracil<sup>9)</sup>, Barbitursäure<sup>10)</sup> sowie N-Methylpyrrol, N-Methylimidazol und methylsubstituierten Thiazolen<sup>11)</sup> erschienen.

Dagegen wurde das Verhalten der Stammverbindungen (Pyrrol, Indol, Carbazol) noch nicht systematisch untersucht, obwohl entsprechende Umsetzungen reaktionsfähiger Aromaten seit längerer Zeit bekannt sind<sup>12)</sup>.

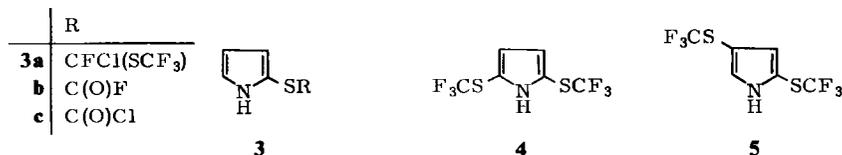
Die Umsetzung von Pyrrol mit äquimolaren Mengen RSCl (R = CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl, CFC1<sub>2</sub>) führt zur Bildung von Isomerenmischungen 2- und 3-substituierter Verbindungen **1 a – c** bzw. **2 a, b**.



Mit abnehmendem Fluorierungsgrad der Sulfensäurechloride geht die Ausbeute stark zurück; gleichzeitig verschiebt sich das Isomerenverhältnis zugunsten der reaktiveren 2-Position. Ein CCl<sub>3</sub>S-substituiertes Produkt ist weder durch direkte Umsetzung mit CCl<sub>3</sub>SCl noch durch Fluor-Chlor-Austausch an **1 a** mittels BCl<sub>3</sub><sup>13)</sup> erhältlich; in beiden Fällen polymerisiert das nach Abziehen des Lösungsmittels anfallende ölige Rohprodukt quantitativ.

Bei Einsatz reaktionsträger Sulfensäurechloride (CF<sub>3</sub>SCFCl – SCl, XC(O)SCl) resultieren ausschließlich 2-substituierte Derivate **3 a – c**.

In Gegenwart eines großen CF<sub>3</sub>SCl-Überschusses (mind. 1:4) werden im Verhältnis 2:1 die in 2,5- bzw. 2,4-Stellung disubstituierten Verbindungen **4, 5** gebildet.



<sup>5)</sup> *Chimeton S. a. r. l.* (Erf. C. Hennart), Franz. Pat. 1497492 (1966/67) [C. A. **69**, 106555z (1968)].

<sup>6)</sup> *Farbenfabriken Bayer A.-G.* (Erf. E. Kühle, A. Haas, W. Klug und F. Grewe), D. O. S. 1908680 (1969/70) [C. A. **73**, 109522e (1970)].

<sup>7)</sup> A. Senning und S. Kraae, Q. Rep. Sulfur Chem. **2**, 76 (1967).

<sup>8)</sup> D. M. Mulvey und H. Jones, J. Heterocycl. Chem. **12**, 597 (1975).

<sup>9)</sup> A. Haas und W. Hinsch, Chem. Ber. **104**, 1855 (1971); **105**, 1768 (1972).

<sup>10)</sup> A. Haas und W. Hinsch, Chem. Ber. **105**, 1887 (1972).

<sup>11)</sup> T. S. Croft und J. J. McBrady, J. Heterocycl. Chem. **12**, 845 (1975).

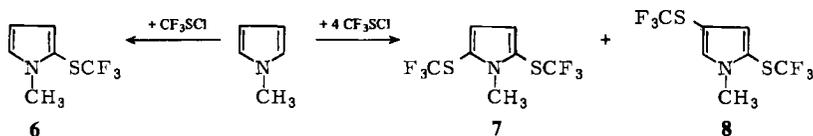
<sup>12)</sup> W. A. Sheppard, J. Org. Chem. **29**, 895 (1964); S. Andreades, J. F. Harris jr. und W. A. Sheppard, ebenda **29**, 898 (1964).

<sup>13)</sup> L. M. Yagupol'skii und N. V. Kondratenko, J. Gen. Chem. USSR **37**, 1686 (1967); Zh. Obshch. Khim. **37**, 1770 (1967) russ. [C. A. **68**, 29375v (1968)].

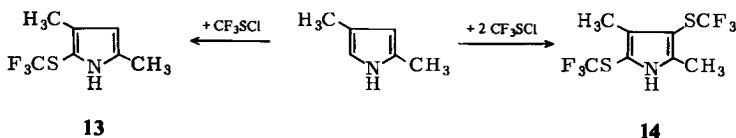
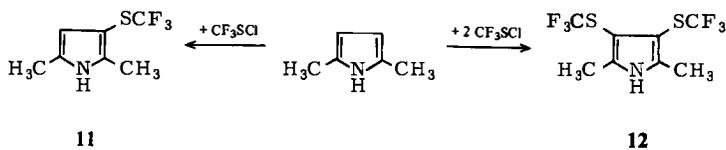
Unter obigen Versuchsbedingungen treten tri- und tetrasubstituierte Derivate nicht auf – eine Bestätigung einer Faustregel der Pyrrol-Chemie<sup>14)</sup>, derzufolge die Reaktionsfähigkeit unbesetzter Ringkohlenstoffatome durch die Anwesenheit zweier elektronenziehender Substituenten weitgehend aufgehoben wird.

Versuche zur *N*-Substitution des Pyrrols führen nicht zum Erfolg: Bei der Umsetzung des Kaliumsalzes bzw. der *N*-Grignard-Verbindung mit  $\text{CF}_3\text{SCl}$  können lediglich *C*-substituierte Produkte isoliert werden.

Die Beobachtung, daß auch bei der Umsetzung von 1-Methylpyrrol mit  $\text{CF}_3\text{SCl}$  in äquimolarer Menge<sup>11)</sup> bzw. im Überschuß *C*-Substitutionsprodukte (6–8) erhalten werden, schließt eine mögliche primäre *N*-Substitution mit nachfolgender thermischer Umlagerung mit hoher Wahrscheinlichkeit aus.



Die Natur bereits vorhandener Substituenten beeinflusst den Reaktionsablauf entscheidend: Während 2-Acetylpyrrol und 2-Pyrrolcarbonsäure nur in mäßigen Ausbeuten einer Monosubstitution in 4-Stellung zugänglich sind (9, 10), lassen sich 2,5- und 2,4-Dimethylpyrrol gezielt einer Mono- bzw. Disubstitution unterwerfen (11–14).



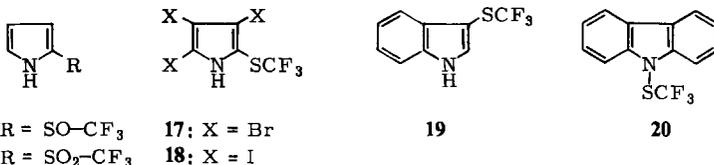
Da die reaktiven 2-Positionen ganz bzw. teilweise besetzt sind, entstehen praktisch keine Zersetzungsprodukte.

Am Beispiel von 1a wurde untersucht, welchen Einfluß die Anwesenheit der stark elektronenziehenden Perhalomethylthio-Gruppe auf Stabilität und Reaktivität des Rings ausübt:

<sup>14)</sup> A. Treibs, Rev. Chim., Acad. Rep. Populaire Roumaine 7, 1345 (1962) [C. A. 61, 4300d (1964)].

Die Oxidation zum Sulfoxid **15** bzw. zum Sulfon **16** gelingt selektiv mit Hilfe von 3-Chlorperbenzoesäure.

Die Halogenierung mit Brom bzw. Iod führt zu einer vollständigen Besetzung der freien Ringpositionen, wobei die Perhalomethylthio-Gruppe erhalten bleibt (**17**, **18**).



Indol liefert lediglich bei der direkten Umsetzung mit CF<sub>3</sub>SCl ein in 3-Stellung monosubstituiertes Produkt (**19**). Versuche, eine N-Substitution über das Natriumsalz bzw. die Grignard-Verbindung herbeizuführen, ergeben kein greifbares Resultat.

Carbazol ist aufgrund seiner erheblich geringeren Neigung zu elektrophiler Substitution einer direkten Umsetzung mit CF<sub>3</sub>SCl nicht zugänglich. Erst nach Aktivierung über die N-Grignard-Verschiebung tritt hier eine Reaktion am Stickstoff ein (**20**).

## IR-, <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren

IR-, <sup>1</sup>H- und, soweit möglich, <sup>19</sup>F-NMR-Spektren wurden zur Charakterisierung und Konstitutionsermittlung der neu hergestellten Verbindungen aufgenommen.

IR-Absorptionsbanden der Perhalogenmethansulfensäurereste liegen in den Erwartungsbereichen <sup>15)</sup> 1189–1020 cm<sup>-1</sup> (νC–F) und 763–745 cm<sup>-1</sup> (δC–F<sub>symm.</sub>, gekoppelt mit νC–S) sowie zwischen 890 und 800 cm<sup>-1</sup> (νC–Cl). Bei **15** und **16** sind neben den C–F-Valenzschwingungen S=O-Valenzschwingungen zuzuordnen: Organische Sulfoxide absorbieren sehr lagekonstant bei 1050 cm<sup>-1</sup> <sup>16)</sup>; stark elektronegative Substituenten bewirken, wie im vorliegenden Fall, eine geringfügige Verschiebung zu höheren Wellenzahlen (1061 cm<sup>-1</sup>) <sup>17)</sup>. Speziell für perfluorierte Sulfone wurden Bandenlagen von 1360 (νS=O<sub>asymm.</sub>) und 1120 cm<sup>-1</sup> (νS=O<sub>symm.</sub>) gefunden <sup>18)</sup>, die mit den beobachteten Werten (1360, 1111 cm<sup>-1</sup>) gut übereinstimmen. Die besonders starken Banden in den Spektren der Halogenformylthio-Verbindungen **3b** und **3c** bei 1803 bzw. 1768 cm<sup>-1</sup> sind auf νC=O zurückzuführen, die sich mit zunehmender elektronenziehender Wirkung des Halogens nach höheren Wellenzahlen verschiebt <sup>19)</sup>; νC–F bzw. νC–Cl befinden sich, mit Literaturangaben <sup>20)</sup> übereinstimmend, bei 1043 bzw. 821 cm<sup>-1</sup>.

Daneben treten für den jeweiligen Substitutionstyp des N-Heteroaromaten charakteristische Banden auf.

<sup>15)</sup> G. R. A. Brandt, H. J. Emeleus und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1952**, 2549; S. N. Nabi und N. Sheppard, ebenda **1959**, 3439; V. F. Kulik, Yu. P. Egorov, M. S. Marenets und L. M. Yagupolskii, Zh. Strukt. Khim. **4**, 541 (1963) [C. A. **59**, 12307b (1963)]; H. J. Downs, Spectrochim. Acta **19**, 1165 (1963); A. Haas und D. Y. Oh, Chem. Ber. **100**, 480 (1967); H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **80**, 1234 (1961); J. A. A. Ketelaar und W. Vedder, ebenda **74**, 1482 (1955).

<sup>16)</sup> D. Barnard, J. Fabian und H. P. Koch, J. Chem. Soc. **1949**, 2442; H. Szmant und W. Emerson, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 454 (1956).

<sup>17)</sup> K. C. Schrieber, Anal. Chem. **21**, 1168 (1949); R. N. Haszeldine und J. M. Kidd, J. Chem. Soc. **1955**, 2901.

<sup>18)</sup> T. Gramstad und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1956**, 173; **1957**, 2640.

<sup>19)</sup> L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 131, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.

<sup>20)</sup> H. Reinke, Dissertation, Univ. Göttingen 1969.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen  $\delta(\text{CH})$ , Kopplungskonstanten  $J(\text{H-H})$  der monosubstituierten Pyrrole

Chem. Verschiebung $\delta(\text{CH})$ (ppm) <sup>a)</sup>	Kopplungskonstanten (Hz)			
	$J_{1,3} = J_{1,4} = J_{1,5}$	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	$J_{4,5}$
<b>1a</b> (1) 7.91 (q) (3) 6.53 (4) 6.15 (5) 6.64	2.76 ( $\pm 0.03$ )	3.69 ( $\pm 0.06$ )	1.45 ( $\pm 0.06$ )	2.76 ( $\pm 0.03$ )
<b>1b</b> (1) 7.99 (q) (3) 6.56 (4) 6.18 (5) 6.69	2.67 ( $\pm 0.03$ )	3.75 ( $\pm 0.05$ )	1.53 ( $\pm 0.05$ )	2.84 ( $\pm 0.06$ )
<b>1c</b> (1) 8.14 (q) (3) 6.60 (4) 6.21 (5) 6.76	2.66 ( $\pm 0.03$ )	3.78 ( $\pm 0.05$ )	1.47 ( $\pm 0.05$ )	2.88 ( $\pm 0.05$ )
<b>3a</b> (1) 8.55 (q) (3) 6.60 (4) 6.28 (5) 7.02	—	—	—	—
<b>3b</b> (1) 8.39 (q) (3) 6.40 (4) 6.24 (5) 6.58	2.66 ( $\pm 0.03$ )	3.61 ( $\pm 0.05$ )	1.46 ( $\pm 0.05$ )	2.88 ( $\pm 0.05$ )
<b>3c</b> (1) 8.34 (q) (3) 6.40 (4) 6.13 (5) 6.70	2.67 ( $\pm 0.02$ )	3.66 ( $\pm 0.04$ )	1.50 ( $\pm 0.04$ )	2.82 ( $\pm 0.04$ )
<b>15</b> (1) 11.19 (q) (3) 6.81 (4) 6.24 (5) 7.09	2.62 ( $\pm 0.03$ )	3.87 ( $\pm 0.04$ )	1.45 ( $\pm 0.04$ )	2.68 ( $\pm 0.04$ )
<b>16</b> (1) 10.27 (q) (3) 7.16 (4) 6.54 (5) 7.37	2.60 ( $\pm 0.04$ )	4.01 ( $\pm 0.07$ )	1.49 ( $\pm 0.07$ )	2.68 ( $\pm 0.06$ )
	$J_{1,2} = J_{1,4} = J_{1,5}$	$J_{2,5}$	$J_{2,4}$	$J_{4,5}$
<b>2a</b> (1) 8.03 (q) (2) 6.75 (4) 6.28 (5) 6.51	2.78 ( $\pm 0.02$ )	2.04 ( $\pm 0.03$ )	1.52 ( $\pm 0.04$ )	2.73 ( $\pm 0.03$ )
<b>2b</b> (1) 8.04 (q) (2) 6.80 (4) 6.30 (5) 6.55	2.75 ( $\pm 0.02$ )	2.06 ( $\pm 0.04$ )	1.53 ( $\pm 0.04$ )	2.76 ( $\pm 0.04$ )

<sup>a)</sup> Die Zahl in Klammern vor der chemischen Verschiebung (gegen TMS) gibt die Stellung des Wasserstoffs im Pyrrolring an.

Aus den Kopplungskonstanten und den zugehörigen chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist jeweils eine eindeutige Bestimmung des Substitutionstyps möglich. Untersuchungen NH-entkoppelter Spektren<sup>21)</sup> haben ergeben, daß sich für die Kopplung zwischen den Ringprotonen 4 charakteristische Bereiche angeben lassen:  $J_{3,4} = 3.40 - 3.80$ ,  $J_{2,3} = J_{4,5} = 2.40 - 3.10$ ,  $J_{2,5} = 1.95 - 2.20$ ,  $J_{2,4} = J_{3,5} = 1.35 - 1.50$  Hz; die Kopplungen zum NH-Proton liegen in der Größenordnung von 2.20–2.70 Hz. Die monosubstituierten Pyrrole **1 a–c**, **2 a, b**, **3 a–c**, **15** und **16** weisen ABCX-Spektren auf, die mit dem Programm LAOCOON III<sup>22)</sup> ausgewertet worden sind. Die in Tab. 1 aufgeführten chemischen Verschiebungen  $\delta(\text{CH})$  und Kopplungskonstanten befinden sich im Erwartungsbereich.

In ähnlicher Weise lassen sich die Spektren der disubstituierten Pyrrole (Tab. 2) sowie der mono- und disubstituierten *N*- und *C*-Methylpyrrole (Tab. 3) interpretieren.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen  $\delta(\text{CH})$  (ppm), Kopplungskonstanten  $J(\text{H-H})$  (Hz) disubstituierter Pyrrole

4 <sup>a)</sup>	5 <sup>b)</sup>	9 <sup>c)</sup>	10 <sup>d)</sup>
(1) 8.60 (t)	(1) 8.91 (t)	(1) 11.67 (t)	(1) 11.37 (t)
	(3) 6.93	(3) 7.20	(3) 6.80
	(5) 7.41	(5) 7.37	(5) 7.15
		(CH <sub>3</sub> ) 2.67	(CO <sub>2</sub> H) 10.08

a)  $J_{1,3} = J_{1,4} = 2.70 (\pm 0.05)$ .

b)  $J_{1,3} = J_{1,5} = 2.93 (\pm 0.05)$ ;  $J_{3,5} = 1.53 (\pm 0.07)$ .

c)  $J_{1,3} = J_{1,5} = 2.76 (\pm 0.04)$ ;  $J_{3,5} = 1.23 (\pm 0.05)$ .

d)  $J_{1,3} = J_{1,5} = 2.75 (\pm 0.04)$ ;  $J_{3,5} = 1.25 (\pm 0.05)$ .

Tab. 3. Chemische Verschiebungen  $\delta(\text{CH})$  (ppm), Kopplungskonstanten  $J(\text{H-H})$  (Hz) substituierter *N*- und *C*-Methylpyrrole

6 <sup>a)</sup>	7	8 <sup>b)</sup>	11 <sup>c)</sup>
(3) 6.47	(3,4) 6.75	(3) 6.83 (d)	(1) 7.75 (d)
(4) 6.04	(1-CH <sub>3</sub> ) 3.97	(5) 7.23 (d)	(4) 5.73 (d)
(5) 6.75		(1-CH <sub>3</sub> ) 3.93	(5-CH <sub>3</sub> ) 2.23
(1-CH <sub>3</sub> ) 3.70			(2-CH <sub>3</sub> ) 2.28

12	13 <sup>d)</sup>	14
(1) 8.52	(1) 7.67 (d)	(1) 8.33
(2,5-CH <sub>3</sub> ) 2.47	(3) 5.73 (d)	(2-CH <sub>3</sub> ) 2.25
	(2-CH <sub>3</sub> ) 2.03	(4-CH <sub>3</sub> ) 2.52
	(4-CH <sub>3</sub> ) 2.20	

a)  $J_{3,4} = 3.92 (\pm 0.05)$ ,  $J_{3,5} = 1.83 (\pm 0.05)$ ,  $J_{4,5} = 2.90 (\pm 0.06)$ .

b)  $J_{3,5} = 1.90$ .

c)  $J_{1,4} = 2.60$ .

d)  $J_{1,3} = 2.80$ .

<sup>21)</sup> R. J. Abraham und H. J. Bernstein, Can. J. Chem. **39**, 905 (1961); S. Gonowitz, A.-B. Hörnfeldt, B. Gestblom und R. A. Hoffman, Ark. Kemi **18**, 133 (1962); B. Dischler und G. Englert, Z. Naturforsch., Teil A **16**, 1180 (1961).

<sup>22)</sup> S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys. **41**, 3863 (1964).

Indol-Derivat **19** gibt sich anhand eines dem 2-Proton zugeschriebenen Dubletts<sup>23)</sup> bei  $\delta = 7.31$  ppm als 3-substituierte Verbindung zu erkennen. Carbazol-Derivat **20** zeigt auch nach Stickstoff-Entkopplung kein NH-Signal.

Die Werte der <sup>19</sup>F-chemischen Verschiebung der synthetisierten Verbindungen sind im experimentellen Teil aufgeführt, wobei die CF<sub>3</sub>S-Gruppe im Bereich von 42 bis 46 ppm<sup>1, 9, 24)</sup>, die CF<sub>3</sub>SO-Gruppe um 74 ppm<sup>9)</sup> und der CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-Rest zwischen 76 und 80 ppm<sup>25)</sup> absorbiert. Die Signale für  $\delta(\text{CF}_2\text{ClS})$  werden zwischen 28 und 32 ppm<sup>26)</sup> und für  $\delta(\text{CFCl}_2\text{S})$  zwischen 18 und 24 ppm<sup>27)</sup> beobachtet. Eine Ausnahme bildet lediglich Carbazol-Derivat **20**: es absorbiert in dem für CF<sub>3</sub>S-N-Verbindungen typischen Bereich von  $52 \pm 4$  ppm<sup>26)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Unterstützung dieser Arbeit mit Personal- und Sachmitteln.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren (Flüssigkeiten als Kapillarschicht zwischen KBr-Platten, Festsubstanzen als KBr-Preßlinge oder als Kel F/Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten): Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125. Die IR-Daten sind auf Wunsch bei den Autoren erhältlich. — <sup>19</sup>F- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker HX 60/5-Spektrometer. Die Messungen erfolgen an etwa 80proz. Lösungen in C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> bei 20°C. Innere Standards: C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> (umgerechnet auf CFCl<sub>3</sub> als Bezugssubstanz) und TMS. <sup>1</sup>H: Positive ppm = Verschiebung feldabwärts von TMS. <sup>19</sup>F: Positive ppm = Verschiebung feldaufwärts von CFCI<sub>3</sub>. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden durch Einstrahlen auf die Resonanzfrequenz von <sup>14</sup>N (ca. 4.334 MHz) entkoppelt.

2- und 3-(Trifluormethylthio)pyrrol (**1a**, **2a**): Zu 33.6 g (500 mmol) Pyrrol in 200 ml absol. Ether kondensiert man nach Zugabe von 53.0 g (500 mmol) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei -30°C unter kräftigem Rühren 68.3 g (500 mmol) CF<sub>3</sub>SCI. Nach 1 h wird das Gemisch unter fortwährendem Rühren innerhalb 15 h auf 20°C gebracht. Der feste Rückstand wird abfiltriert und zweimal mit 50 ml Ether gewaschen. Die Filtrate werden vereinigt, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels über eine Fischer-Spaltröhrenkolonne MS 300 i. Vak. destilliert. Man erhält 2 Fraktionen:

α) Ausb. 67.2 g **1a** (80.8%); Sdp. 55.5°C/30 Torr;  $n_D^{20}$  1.4571. — <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = 46.02$  ppm (CF<sub>3</sub>).

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>NS (167.2) Ber. C 35.93 H 2.41 N 8.38 S 19.18

Gef. C 36.24 H 2.83 N 8.13 S 18.88

β) Ausb. 6.2 g **2a** (7.4%); Sdp. 89°C/30 Torr;  $n_D^{20}$  1.4609. — <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = 46.35$  ppm (CF<sub>3</sub>).

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>NS (167.2) Ber. C 35.93 H 2.41 N 8.38 S 19.18

Gef. C 36.26 H 2.65 N 8.15 S 19.20

2- und 3-(Chlordifluormethylthio)pyrrol (**1b**, **2b**): Zu 16.8 g (250 mmol) Pyrrol in 150 ml Ether tropft man nach Zugabe von 26.5 g (250 mmol) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei -40°C unter Rühren 38.3 g (250 mmol) CF<sub>2</sub>ClSCI. Anschließend wird, wie vorstehend angegeben, aufgearbeitet. Die Destillation liefert 2 Fraktionen:

<sup>23)</sup> L. A. Cohen, J. W. Daly, H. Kny und B. Witkop, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2184 (1960); M. G. Reinecke, H. W. Johnson jr. und J. F. Sebastian, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3817 (1969).

<sup>24)</sup> H. Bayreuther und A. Haas, Chem. Ber. **106**, 1418 (1973); A. Haas und W. Klug, ebenda **101**, 2609 (1968); J. F. Harris jr., J. Org. Chem. **32**, 2063 (1967); A. Haas, W. Klug und H. Marsmann, Chem. Ber. **105**, 820 (1972).

<sup>25)</sup> E. W. Lawless, Inorg. Chem. **9**, 2796 (1970); E. Behrend und A. Haas, Chem.-Ztg. **94**, 569 (1970); **95**, 1009 (1971); A. Haas und D. Y. Oh, Chem. Ber. **102**, 77 (1969).

<sup>26)</sup> A. Haas, in: E. A. V. Ebsworth, A. G. Maddock und A. G. Sharpe, New Pathways in Inorganic Chemistry, S. 108, University Press, Cambridge 1968.

<sup>27)</sup> A. Haas und W. Klug, Chem. Ber. **101**, 2617 (1968).

$\alpha$ ) Ausb. 32.65 g **1b** (71.2%); Sdp. 87.5°C/30 Torr;  $n_D^{20}$  1.5093. —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  = 30.56 ppm ( $\text{CF}_2\text{Cl}$ ).

$\text{C}_3\text{H}_4\text{ClF}_2\text{NS}$  (183.6) Ber. C 32.71 H 2.20 Cl 19.31 N 7.63 S 17.46  
Gef. C 32.94 H 2.33 Cl 19.11 N 7.51 S 17.05

$\beta$ ) Ausb. 2.05 g **2b** (4.5%); Sdp. 117.5°C/30 Torr;  $n_D^{20}$  1.5119. —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  = 30.53 ppm ( $\text{CF}_2\text{Cl}$ ).

$\text{C}_3\text{H}_4\text{ClF}_2\text{NS}$  (183.6) Ber. C 32.71 H 2.20 Cl 19.31 N 7.63 S 17.46  
Gef. C 32.87 H 2.34 Cl 19.26 N 7.45 S 17.81

2-(Dichlorfluormethylthio)pyrrol (**1c**): 16.8 g (250 mmol) Pyrrol werden in 150 ml Ether gelöst und 26.5 g (250 mmol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zugesetzt. Bei  $-40^\circ\text{C}$  werden 42.4 g (250 mmol)  $\text{CFCl}_2\text{SCl}$  zuge tropft. Das Gemisch wird wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 27.8 g (55.4%); Sdp. 117.5°C/30 Torr;  $n_D^{20}$  1.5567. —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  = 22.51 ppm ( $\text{CFCl}_2$ ).

$\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}_2\text{FNS}$  (200.1) Ber. C 30.02 H 2.02 Cl 35.44 N 7.00 S 16.03  
Gef. C 30.64 H 2.20 Cl 35.47 N 6.94 S 15.74

2-[Chlorfluor(trifluormethylthio)methylthio]pyrrol (**3a**): 3.4 g (50 mmol) Pyrrol werden in 100 ml Ether vorgelegt. Nach Zusatz von 5.3 g (50 mmol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  werden bei  $-20^\circ\text{C}$  11.8 g (50 mmol)  $\text{CF}_3\text{SCFCl-SCl}$ , gelöst in 100 ml Ether, zuge tropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch innerhalb 3 h auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt. Der feste Rückstand wird abfiltriert und dreimal mit 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt (7.9 g) an einer Mikrodestillationsapparatur vorgereinigt und darauf über eine Fischer-Spaltrohrkolonne MMS 150 destilliert. Die Substanz ist, selbst bei tiefer Temperatur, nur einige Stunden haltbar. Ausb. 2.4 g (18.1%); Sdp.  $52^\circ\text{C}/0.2$  Torr. —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  = 48.52 ppm (qu) ( $\text{CFCl}$ ), 39.11 (d) ( $\text{CF}_3$ );  $J$  = 9.0 Hz.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClF}_4\text{NS}_2$  (265.7) Ber. C 27.13 H 1.52 Cl 13.34 N 5.27 S 24.14  
Gef. C 27.64 H 1.45 Cl 13.25 N 5.06 S 23.81

2-(Fluorformylthio)pyrrol (**3b**): 11.5 g (100 mmol)  $\text{FC(O)SCl}$  werden in 100 ml Ether gelöst und bei  $-20^\circ\text{C}$  6.7 g (100 mmol) Pyrrol und 7.9 g (100 mmol) Pyridin, gelöst in 50 ml Ether, zuge tropft. Das Gemisch wird innerhalb 5 h auf  $20^\circ\text{C}$  gebracht. Das ausgefallene Pyridinhydrochlorid wird abfiltriert und das Filtrat sorgfältig über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand über eine 10-cm-Vigreuxkolonne destilliert. Ausb. 11.4 g (79.1%); Sdp.  $87.5^\circ\text{C}/10$  Torr;  $n_D^{20}$  1.5287. —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  =  $-41.11$  ppm ( $\text{C(O)F}$ ).

$\text{C}_5\text{H}_4\text{FNOS}$  (145.2) Ber. C 41.37 H 2.78 F 13.09 N 9.65 S 22.09  
Gef. C 41.45 H 2.91 F 12.76 N 9.43 S 22.58

2-(Chlorformylthio)pyrrol (**3c**): 26.2 g (200 mmol)  $\text{ClC(O)SCl}$  werden in 100 ml Ether vorgelegt und bei  $-20^\circ\text{C}$  13.4 g (200 mmol) Pyrrol und 15.8 g (200 mmol) Pyridin, gelöst in 100 ml Ether, zuge tropft. Nach Erwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  (5 h) wird wie vorstehend aufgearbeitet. Die Substanz ist, auch bei tiefer Temperatur, nur einige Tage stabil. Ausb. 14.6 g (45.1%); Sdp.  $71.5^\circ\text{C}/0.2$  Torr;  $n_D^{20}$  1.5911.

$\text{C}_5\text{H}_4\text{ClNOS}$  (161.6) Ber. C 37.16 H 2.49 Cl 21.94 N 8.67 S 19.84  
Gef. C 37.96 H 2.87 Cl 21.53 N 8.01 S 19.73

2,5- und 2,4-Bis(trifluormethylthio)pyrrol (**4**, **5**): Zu 6.7 g (100 mmol) Pyrrol in 100 ml Ether werden bei  $-30^\circ\text{C}$  unter Rühren 54.6 g (400 mmol)  $\text{CF}_3\text{SCl}$  kondensiert. Nach Erwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  innerhalb 15 h wird das Gemisch über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Rohprodukt (34.0 g) über eine Fischer-Spaltrohrkolonne MS 300 destilliert. Man erhält 2 Fraktionen:

$\alpha$ ) Ausb. 17.5 g **4** (65.6%); Sdp. 71.5°C/30 Torr;  $n_D^{20}$  1.4445. —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  = 44.82 ppm ( $\text{CF}_3$ ).

$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_6\text{NS}_2$  (267.2) Ber. C 26.97 H 1.13 N 5.24 S 24.00  
Gef. C 27.55 H 1.35 N 4.81 S 23.28

$\beta$ ) Ausb. 7.4 g **5** (27.6%); Sdp. 97°C/30 Torr;  $n_D^{20}$  1.4478. —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  = 45.18 ppm, 45.85 ( $\text{CF}_3$ ).

$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_6\text{NS}_2$  (267.2) Ber. C 26.97 H 1.13 N 5.24 S 24.00  
Gef. C 27.29 H 1.22 N 5.06 S 23.71

#### Versuche zur N-Substitution

*Pyrrolykalkium und  $\text{CF}_3\text{SCl}$* : 10.6 g (100 mmol) Pyrrolykalkium werden in 200 ml Ether suspendiert und bei  $-30^\circ\text{C}$  unter Rühren 13.7 g (100 mmol)  $\text{CF}_3\text{SCl}$  eingeleitet. Man läßt das Gemisch auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmen, filtriert vom ausgefallenen KCl ab und trocknet die Lösung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand über eine 50-cm-Drehbandkolonne destilliert. Man erhält 2 Fraktionen:

$\alpha$ ) Ausb. 7.6 g **1 a** (45.5%),  $\beta$ ) Ausb. 1.9 g **5** (7.1%).

*Pyrrylmagnesiumbromid und  $\text{CF}_3\text{SCl}$* : Eine Lösung von Ethylmagnesiumbromid, hergestellt durch Zutropfen von 27.0 g (250 mmol) Ethylbromid in 70 ml Ether zu 5.0 g (210 mmol) Mg-Späne, wird auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt und eine Lösung von 14.5 g (220 mmol) Pyrrol in 15 ml Ether innerhalb 30 min zugetropft (rasche Ethan-Entwicklung). Nach Zugabe von 25 ml Ether werden in das Gemisch bei  $-20^\circ\text{C}$  unter Rühren 20.4 g (150 mmol)  $\text{CF}_3\text{SCl}$  eingeleitet. Nach Erwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  (15 h) werden zur Hydrolyse 100 ml Eiswasser zugesetzt. Die etherische Schicht wird abgetrennt, die wäßrige Phase dreimal mit 50 ml Ether extrahiert und die vereinigten Extrakte mit 50 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird der Ether entfernt und der Rückstand über eine Fischer-Spaltrohrkolonne MS 300 destilliert. Man erhält 5 Fraktionen:

$\alpha$ ) Ausb. 0.7 g Pyrrol (6.9%),  $\beta$ ) Ausb. 4.4 g **1 a** (15.5%),  $\gamma$ ) Ausb. 2.1 g **2 a** (8.4%),  $\delta$ ) Ausb. 0.3 g **4** (0.8%),  $\epsilon$ ) Ausb. 3.9 g **5** (9.8%).

*1-Methyl-2-(trifluormethylthio)pyrrol (6)*: 8.1 g (100 mmol) 1-Methylpyrrol werden, in 100 ml Ether gelöst, vorgelegt; bei  $-30^\circ\text{C}$  werden 13.7 g (100 mmol)  $\text{CF}_3\text{SCl}$  eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird auf  $20^\circ\text{C}$  gebracht (15 h) und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 10.3 g (56.9%); Sdp.  $57.5^\circ\text{C}/30$  Torr;  $n_D^{20}$  1.4567. —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  = 46.09 ppm ( $\text{CF}_3$ ).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_3\text{NS}$  (181.7) Ber. C 39.78 H 3.34 N 7.73 S 17.70  
Gef. C 40.47 H 3.06 N 7.49 S 17.43

*1-Methyl-2,5- und 1-Methyl-2,4-bis(trifluormethylthio)pyrrol (7, 8)*: Zu 8.1 g (100 mmol) 1-Methylpyrrol, gelöst in 100 ml Ether, werden bei  $-30^\circ\text{C}$  54.6 g (400 mmol)  $\text{CF}_3\text{SCl}$  kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt (15 h) und wie üblich aufgearbeitet. Die Destillation liefert 2 Fraktionen:

$\alpha$ ) Ausb. 3.2 g **7** (11.4%); Sdp.  $66.5^\circ\text{C}/20$  Torr;  $n_D^{20}$  1.4528. —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  = 44.75 ppm ( $\text{CF}_3$ ).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{F}_6\text{NS}_2$  (281.2) Ber. C 29.89 H 1.79 N 4.98 S 22.80  
Gef. C 30.41 H 1.90 N 5.16 S 22.39

$\beta$ ) Ausb. 4.3 g **8** (15.2%); Sdp.  $83^\circ\text{C}/20$  Torr;  $n_D^{20}$  1.4493. —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  = 45.19 ppm, 46.01 ( $\text{CF}_3$ ).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{F}_6\text{NS}_2$  (281.2) Ber. C 29.89 H 1.79 N 4.98 S 22.80  
Gef. C 30.91 H 1.91 N 4.90 S 22.66

*2-Acetyl-4-(trifluormethylthio)pyrrol (9)*: Zu 5.5 g (50 mmol) 2-Acetylpyrrol in 50 ml Pyridin werden bei  $-20^\circ\text{C}$  unter kräftigem Rühren 7.4 g (55 mmol)  $\text{CF}_3\text{SCl}$  einkondensiert. Es wird allmählich auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt (15 h) und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rück-

stand wird zweimal mit Wasserdampf destilliert. Ausb. 7.3 g (69.8%); Schmp. 82°C. — <sup>19</sup>F-NMR: δ = 45.76 ppm (CF<sub>3</sub>).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>F<sub>3</sub>NOS (209.2) Ber. C 40.19 H 2.89 N 6.70 S 15.33  
Gef. C 40.30 H 2.85 N 6.93 S 14.98

4-(Trifluormethylthio)-2-pyrrolcarbonsäure (10): 5.6 g (50 mmol) 2-Pyrrolcarbonsäure werden in 100 ml THF suspendiert und bei -20°C 7.4 g (55 mmol) CF<sub>3</sub>SCl eingeleitet. Nach Erwärmen des Gemisches (15 h) und Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein dunkelbrauner Feststoff zurück. Durch mehrfaches Ausziehen mit Ether können davon beträchtliche Anteile in Lösung gebracht werden. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand noch zweimal aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 5.3 g (50.2%); Schmp. 102°C. — <sup>19</sup>F-NMR: δ = 45.42 ppm (CF<sub>3</sub>).

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>S (211.2) Ber. C 34.13 H 1.91 F 26.99 N 6.63 S 15.18  
Gef. C 34.19 H 2.04 F 26.84 N 6.54 S 14.82

2,5-Dimethyl-3-(trifluormethylthio)pyrrol (11): Zu 9.5 g (100 mmol) 2,5-Dimethylpyrrol in 200 ml Ether werden bei -30°C 13.7 g (100 mmol) CF<sub>3</sub>SCl kondensiert. Das Gemisch wird anschließend in üblicher Weise aufgearbeitet. Ausb. 14.7 g (74.4%); Sdp. 115°C/30 Torr; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4693. — <sup>19</sup>F-NMR: δ = 45.78 ppm (CF<sub>3</sub>).

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>F<sub>3</sub>NS (195.2) Ber. C 43.07 H 4.13 N 7.18 S 16.43  
Gef. C 43.59 H 4.38 N 7.19 S 16.49

2,5-Dimethyl-3,4-bis(trifluormethylthio)pyrrol (12): Zu 9.5 g (100 mmol) 2,5-Dimethylpyrrol in 200 ml Ether werden bei -30°C 27.3 g (200 mmol) CF<sub>3</sub>SCl kondensiert. Der nach Erwärmen des Gemisches auf 20°C und Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende Feststoff wird zur Reinigung zweimal mit Wasserdampf destilliert. Ausb. 27.5 g (93.1%); Schmp. 64°C. — <sup>19</sup>F-NMR: δ = 45.33 ppm (CF<sub>3</sub>).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>F<sub>6</sub>NS<sub>2</sub> (295.3) Ber. C 32.54 H 2.39 N 4.74 S 21.72  
Gef. C 32.60 H 2.34 N 4.97 S 21.34

2,4-Dimethyl-5-(trifluormethylthio)pyrrol (13): 22.1 g (233 mmol) 2,4-Dimethylpyrrol werden in 200 ml Ether gelöst und bei -30°C 25.0 g (233 mmol) CF<sub>3</sub>SCl eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird auf 20°C gebracht und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 28.65 g (63.1%); Sdp. 87.5°C/30 Torr; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4691. — <sup>19</sup>F-NMR: δ = 46.08 ppm (CF<sub>3</sub>).

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>F<sub>3</sub>NS (195.2) Ber. C 43.07 H 4.13 N 7.18 S 16.43  
Gef. C 43.60 H 4.22 N 6.89 S 16.36

2,4-Dimethyl-3,5-bis(trifluormethylthio)pyrrol (14): Zu 3.2 g (33 mmol) 2,4-Dimethylpyrrol in 200 ml Ether werden bei -30°C 9.1 g (66 mmol) CF<sub>3</sub>SCl kondensiert. Anschließend wird wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 9.0 g (92.5%); Sdp. 116°C/30 Torr; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4591. — <sup>19</sup>F-NMR: δ = 45.26 ppm, 45.49 (CF<sub>3</sub>).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>F<sub>6</sub>NS<sub>2</sub> (295.3) Ber. C 32.54 H 2.39 N 4.74 S 21.72  
Gef. C 32.20 H 2.21 N 4.97 S 21.55

2-(Trifluormethylsulfinyl)pyrrol (15): Zu 5.6 g (33 mmol) **1a** in 100 ml Chloroform werden bei -15°C unter Rühren 6.3 g (± 33 mmol) 90proz. 3-Chlorperbenzoesäure in 150 ml Chloroform innerhalb 30 min getropft. Das Gemisch wird auf 0°C erwärmt und 15 h auf dieser Temp. gehalten. Anschließend wird zweimal mit 50 ml 1 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gewaschen. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand über eine 10-cm-Vigreuxkolonne destilliert. Ausb. 4.4 g (71.9%); Sdp. 96°C/5 Torr; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4859. — <sup>19</sup>F-NMR: δ = 74.07 ppm (CF<sub>3</sub>).

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>NOS (183.2) Ber. C 32.79 H 2.20 N 7.65 S 17.51  
Gef. C 32.49 H 2.29 N 8.00 S 17.20

2-(Trifluormethylsulfonyl)pyrrol (16): Zu 8.35 g (50 mmol) **1a** in 100 ml Chloroform werden bei  $-15^{\circ}\text{C}$  19.2 g ( $\cong$  100 mmol) 90proz. 3-Chlorperbenzoesäure in 350 ml Chloroform innerhalb 1 h getropft. Das Gemisch wird auf  $20^{\circ}\text{C}$  erwärmt und 15 h bei dieser Temp. stehengelassen. Darauf wird zunächst zweimal mit 50 ml gesättigter wäßriger  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung, dann zweimal mit 100 ml 2 N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, auf 20 ml eingengt und durch Säulenchromatographie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , neutral) gereinigt. Ausb. 3.0 g (30.2%); Schmp. 53 bis  $54^{\circ}\text{C}$ . —  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 79.21$  ppm ( $\text{CF}_3$ ).

$\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}$  (199.2) Ber. C 30.16 H 2.02 N 7.05 S 16.10

Gef. C 30.33 H 2.05 N 7.27 S 15.78

2,3,4-Tribrom-5-(trifluormethylthio)pyrrol (17): Zu 3.35 g (20 mmol) **1a** in 100 ml Eisessig werden bei  $20^{\circ}\text{C}$  9.6 g (60 mmol) Brom in 25 ml Eisessig unter kräftigem Rühren getropft. Anschließend wird auf  $60^{\circ}\text{C}$  aufgewärmt (bis zum Verschwinden der Bromfarbe). Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand in 20 ml Chloroform aufgenommen. Zur Reinigung wird wie vorstehend aufgearbeitet. Ausb. 5.5 g (68.1%); Schmp.  $87^{\circ}\text{C}$ . —  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 43.92$  ppm ( $\text{CF}_3$ ).

$\text{C}_5\text{HBr}_3\text{F}_3\text{NS}$  (403.9) Ber. C 14.87 H 0.25 F 14.11 N 3.47 S 7.94

Gef. C 14.81 H 0.30 F 14.42 N 3.57 S 7.83

2,3,4-Triiod-5-(trifluormethylthio)pyrrol (18): 4.2 g (25 mmol) **1a** werden mit 7.3 g (69 mmol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Form einer konz. wäßr. Lösung versetzt; anschließend wird bis zur klaren Lösung mit Wasser verdünnt. Nun wird eine etwa 1 N Iod-Lösung (hergestellt durch Auflösen von 40 g (240 mmol) KI in 75 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und nachfolgende Zugabe von 19.05 g (75 mmol) Iod) tropfenweise zugegeben. Darauf wird unter Rühren mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur vollständigen Ausfällung des Produkts versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mehrfach mit Ether gewaschen und zweimal aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 8.1 g (59.5%); Schmp.  $125^{\circ}\text{C}$ . —  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 44.25$  ppm ( $\text{CF}_3$ ).

$\text{C}_5\text{HF}_3\text{I}_3\text{NS}$  (544.8) Ber. C 11.02 H 0.19 F 10.46 N 2.57 S 5.89

Gef. C 11.36 H 0.25 F 10.62 N 2.54 S 6.16

3-(Trifluormethylthio)indol (19): Zu 11.7 g (100 mmol) Indol in 100 ml Ether werden bei  $-20^{\circ}\text{C}$  13.7 g (100 mmol)  $\text{CF}_3\text{SCl}$  unter Rühren eingeleitet. Das Gemisch wird allmählich auf  $20^{\circ}\text{C}$  erwärmt (15 h) und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der feste Rückstand wird zweimal mit Wasserdampf destilliert. Ausb. 14.8 g (68.1%); Schmp.  $52^{\circ}\text{C}$ . —  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 45.07$  ppm ( $\text{CF}_3$ ).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_3\text{NS}$  (217.2) Ber. C 49.77 H 2.78 N 6.45 S 14.76

Gef. C 49.48 H 2.82 N 6.61 S 14.58

9-(Trifluormethylthio)carbazol (20): Zu einer Lösung von 55 mmol Ethylmagnesiumiodid, hergestellt durch Zutropfen von 8.6 g (55 mmol) Ethyliodid in 100 ml Ether zu 1.45 g (60 mmol) Mg-Späne, werden unter vorsichtigem Rühren 8.4 g (50 mmol) Carbazol in 100 ml Ether portionsweise zugesetzt; die Grignard-Verbindung scheidet sich dabei allmählich als grünes Öl ab. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 1 h zum Sieden erhitzt. In die auf  $-20^{\circ}\text{C}$  abgekühlte Lösung werden 6.8 g (50 mmol)  $\text{CF}_3\text{SCl}$  sehr langsam eingeleitet (2 h). Nach Erwärmen auf  $20^{\circ}\text{C}$  (15 h) werden zur Hydrolyse 100 ml Eiswasser zugesetzt. Die etherische Schicht wird abgetrennt, die wäßr. Phase zweimal mit 50 ml Ether extrahiert und die vereinigten Extrakte mit gesättigter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösungsmittel abgezogen; der Rückstand wird zweimal aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 8.1 g (60.8%); Schmp.  $116^{\circ}\text{C}$ . —  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 50.32$  ppm ( $\text{CF}_3$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_3\text{NS}$  (267.3) Ber. C 58.42 H 3.02 N 5.24 S 12.00

Gef. C 58.41 H 3.14 N 5.43 S 12.60

[147/76]