

(Perhalogenmethylthio)heterocyclen, XII¹⁾**C–C- und N–N-verknüpfte Pyrrol-Dimere: Die Stabilisierung komplexer Systeme durch die CF₃S-Gruppe als Substituent***Michael R. C. Gerstenberger, Alois Haas*, Burkhard Kirste²⁾, Carl Krüger³⁾ und Harry Kurreck²⁾*Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

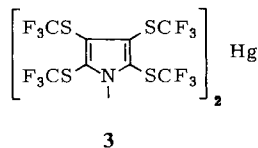
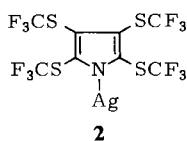
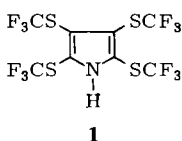
Eingegangen am 30. November 1981

2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol-1-yl-silber (2) reagiert mit Iod in Pentan zu 2,2',3,3',-4,4',5,5'-Octakis(trifluormethylthio)-2,2'-bi-2*H*-pyrrol (4). Die Oxidation von 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (1) mit PbO₂ bzw. Nickelperoxid in Lösung führt zum 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrolyl-Radikal 5. Bei 20 °C dissoziiert 4 reversibel zu 5. Oberhalb 120 bis 130 °C wandelt sich 4 zum stabilen 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octakis(trifluormethylthio)-1,1'-bipyrrrol (6). um. Thermodynamische Daten, ENDOR-, TRIPLE-, ESR-, ¹⁹F-NMR-, IR- und Massenspektren sowie die Kristallstruktur von 6 werden angegeben.

(Perhalogenomethylthio)heterocycles, XII¹⁾**C–C- and N–N-linked Pyrrole Dimers: The Stabilisation of Complex Systems by the CF₃S Group as a Substituent**

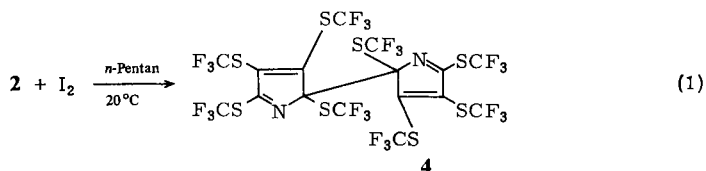
2,3,4,5-Tetrakis(trifluoromethylthio)pyrrol-1-yl silver (2) reacts with iodine in pentane to give 2,2',3,3',4,4',5,5'-octakis(trifluoromethylthio)-2,2'-bi-2*H*-pyrrole (4). Oxidation of 2,3,4,5-tetrakis(trifluoromethylthio)pyrrole with PbO₂ or nickel peroxide in solution leads to the 2,3,4,5-tetrakis(trifluoromethylthio)pyrrolyl radical 5. At 20 °C 4 dissociates reversibly to 5. Above 120 to 130 °C 4 is converted to the stable 2,2',3,3',4,4',5,5'-octakis(trifluoromethylthio)-1,1'-bipyrrrol (6). Thermodynamic data, ENDOR, TRIPLE, ESR, ¹⁹F NMR, IR, and mass spectra as well as the crystal structure of 6 are reported.

Die sukzessive Umsetzung von Pyrrol mit CF₃SCI liefert am Ende einer mehrstufigen Reaktionssequenz das 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (1). 1 stellt aufgrund der Blockierung aller C-Positionen durch die recht inerten CF₃S-Substituenten eine stabile Verbindung dar, deren Reaktionsverhalten bezüglich Substitutionen primär durch die N–H-Funktion bestimmt wird. So lassen sich unschwer Metallsalze, z. B. das Silbersalz 2 und das Quecksilbersalz 3, herstellen⁴⁾.

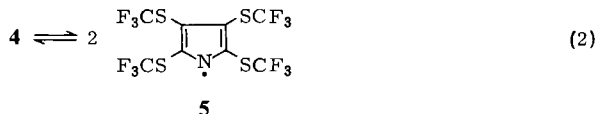


Die Bedeutung derartiger Schwermetallverbindungen perfluorierter organischer Reste für die präparative Chemie dieser Gruppen – z. B. als Metathesesynthon für nucleophile Substitution sowie für Dimerisierungsreaktionen – ist aus der entsprechenden Literatur geläufig. Beispiele hierfür sind $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ ⁵⁾, AgSCF_3 ⁶⁾, $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ ⁷⁾ und $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2$ ⁸⁾.

Als Ausgangsprodukt für die Darstellung von Dimeren wurde das Silbersalz **2** ausgewählt, da seine hohe Thermostabilität und geringe Sublimationsneigung eine besonders sorgfältige Trocknung im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur ermöglicht. Reaktion von **2** mit Iod in Pentan als Lösungsmittel liefert gemäß (1) 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octakis-(trifluormethylthio)-2,2'-bi-2*H*-pyrrol (**4**), dessen komplexes ¹⁹F-NMR-Spektrum auf eine andere als die ursprünglich erwartete N–N-verknüpfte Struktur hinweist. Anhaltspunkte für die tatsächliche Konstitution von **4** finden sich auch im IR-Spektrum (Verschiebung der C–C-Gerüstschwingungsbande zu höheren Wellenzahlen in den Bereich konjugierter Diene); ein einwandfreier Beweis ist jedoch erst mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse erbracht worden. Die Röntgenstrukturanalyse von **4** ergab, daß **4** C₇-Symmetrie besitzt. Der C(1)–C(1')-Abstand beträgt 1.51 Å. Detaillierte Strukturangaben werden anderswo ausführlich diskutiert⁹⁾.



Bemerkenswert ist die rote Farbe des Reaktionsmediums Pentan nach Abschluß der Umsetzung (Verschwinden der violetten Iod-Färbung). Diese wird auch beobachtet, wenn Lösungen des farblosen **4** in organischen Lösungsmitteln (Pentan, Hexan, Ether) längere Zeit dem Licht ausgesetzt sind. **4** selbst färbt sich im Festzustand nach Wochen und Monaten am Tageslicht oberflächlich gelb bis rot, und beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen ist bei 90–100°C ein Thermochromieeffekt zu beobachten (Gelbfärbung), bevor die Substanz bei 123°C in eine tiefrote Schmelze übergeht. Alle diese Befunde legen die Existenz einer radikalischen Spezies nahe; tatsächlich zeigen Lösungen von **4** in verschiedenen Lösungsmitteln (Pentan, C₆F₆, Mineralöl) ein intensives, strukturiertes ESR-Signal. Dessen Auflösung sowie die Aufnahme von ENDOR- und TRIPLE-Spektren zeigen einwandfrei, daß **4** in Lösung gemäß (2) in 2,3,4,5-Tetrakis-(trifluormethylthio)pyrrolyl-Radikale **5** zerfällt.

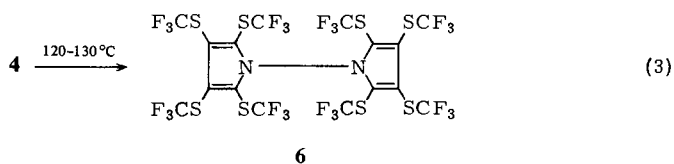


Der Zerfall kann sowohl thermisch als auch photochemisch initiiert werden; die Gleichgewichtskonstante für die thermische Reaktion ergab sich aus Spinkonzentrationsmessungen bei 300 K zu $K = [\mathbf{5}]^2/[\mathbf{4}] = (6.8 \pm 2.5) \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. ΔG° beträgt $35 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, die Dissoziationsenthalpie $\Delta H^\circ = 79 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und die Dissoziationsentropie $\Delta S^\circ = 150 \pm 10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (vgl. spektroskopischer Teil).

5 ist auch direkt aus 1 unter Verwendung geeigneter Oxidationsmittel wie $\text{PbO}_2^{10)}$ in C_6H_6 oder „Nickelperoxid“¹¹⁾ in C_6F_6 zugänglich.

In beiden Fällen resultieren gelbe bis orangefarbene Lösungen, die ein intensives ESR-Signal mit der erwarteten Hyperfeinaufspaltung zeigen.

Bemerkenswert ist das thermische Verhalten von 4. Aus der tiefroten Schmelze ($> 120^\circ\text{C}$) lassen sich farblose, nadelförmige Kristalle isolieren, die ihrerseits bei 96°C zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Das Massenspektrum dieser Substanz deutet mit $M^+ = 932$ auf ein Isomeres von 4 hin; auffällig ist, daß nicht wie bei 4 als beherrschendes Fragment $m/e = 466$ ($1/2 M^+$) auftritt, sondern vielmehr ein sukzessiver Abbau von CF_3 -Gruppen beobachtet wird, was für ein sehr stabiles „Gerüst“ spricht. Die Röntgenstrukturanalyse der neuen Verbindung enthüllt diese Struktur als 2,2',3,3',-4,4',5,5'-Octakis(trifluormethylthio)-1,1'-bipyrrol (6), erhalten gemäß (3).



Die Neigung zum Zerfall in Radikale 5 ist bei 6 offenbar wesentlich geringer ausgeprägt als bei 4 (keine Verfärbung in Lösung oder in der Schmelze; anderes Fragmentierungsschema im Massenspektrum), obwohl mindestens vergleichbar stark ausgeprägte sterische Zwänge im Molekül vorliegen sollten. Ein Grund für diesen Unterschied mag in dem Verlust des aromatischen Sextetts in den beiden Pyrrol-Ringen von 4 liegen. Für deren Zerfall in Radikale 5 stellt die Rearomatisierung eine entscheidende Triebkraft dar, ein Faktor, der bei 6 entfällt.

Die Tatsache, daß 4 bei Raumtemperatur gebildet wird und sich erst bei erhöhter Temperatur (wahrscheinlich über das Radikal 5) in 6 umwandelt, legt die Annahme der kinetischen Steuerung bei der Bildung von 4 nahe, während die thermodynamisch stabilere Spezies (zumindest bei 130°C) 6 ist. Gründe für die kinetische Benachteiligung von 6 mögen bei den sterisch anspruchsvollen CF_3S -Gruppen zu suchen sein.

Die vorstehend beschriebenen Ergebnisse erhalten eine zusätzliche Bedeutung vor dem Hintergrund bisher in der Literatur publizierter Untersuchungen zu Pyrrol-Dimerisierungen. So stellt der kürzlich isolierte und erschöpfend charakterisierte Grundkörper dieser Gruppe von Verbindungen, das 1,1'-Bipyrrol^{12,13)}, insofern eine Singularität dar, als es als Produkt einer vielstufigen Ringaufbaureaktion erhalten wurde. Eine echte Dimerisierung wurde lediglich am 2,3,4,5-Tetraphenylpyrrol über dessen Kaliumsalz mit Brom vorgenommen¹⁴⁾. 2,3,4,5-Tetraphenylpyrrol bildet auch ein Radikal (Oxidation mit PbO_2)¹⁰⁾, dessen ESR-¹⁵⁾ und ENDOR¹⁶⁾-Spektren publiziert wurden. Insofern ist diese Substanzklasse dem hier vorgestellten System am ehesten vergleichbar. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß die Charakterisierung des 2,3,4,5-Tetraphenylpyrrol-Dimeren wegen dessen geringer Stabilität nur mittels Elementaranalyse und Zersetzungsschmelzpunkt durchgeführt wurde¹⁴⁾. Eine zwingende Aussage bezüglich Struktur und Verknüpfungspositionen der Ringe erfolgte nicht; eine spätere Veröffentlichung macht vielmehr ein konstitutionell uneinheitliches Reaktionsprodukt wahrscheinlich¹⁷⁾.

Die Dimeren 4 und 6 hingegen sind, wie vorstehend ausgeführt wurde, stabile Verbindungen, die voll charakterisiert und bezüglich ihres Fragmentierungsverhaltens stu-

diert werden konnten und die sich auch nach Monaten an der Luft nicht (bei **4** im Fall von Lichtzutritt nur unwesentlich) verändern. Einmal mehr beweist somit die CF_3S -Gruppe ihre besondere Bedeutung als Substituent, indem sie die Stabilisierung und „Vereinfachung“ bekannter Systeme unter Beibehaltung von deren wesentlichen Charakteristika bewirkt. Neben $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{CC}(\text{SCF}_3)_3$, das bei 20°C in $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{C}$ -Radikale reversibel dissoziiert, ist **4** die zweite Verbindung, deren C – C-Bindung bei 20°C zum Radikal **5** zerfällt^{18,19}.

Spektroskopischer Teil

ESR-, ENDOR- und TRIPLE-Untersuchungen an Pyrrolyl-Radikalen

Das hochaufgelöste ESR-Spektrum (Toluol, 290 K) des Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrolyl-Radikals **5** läßt sich eindeutig interpretieren, und zwar findet man als Aufspaltungsmuster ein Triplett (1:1:1) von Septetts (1:6:15:20:15:6:1) von Septetts (überlappend). Das mit den gemessenen Hyperfeinkopplungskonstanten (s. Tab. 1; Linienbreite ca. 60 mG) simulierte Spektrum zeigt eine befriedigende Übereinstimmung mit dem experimentellen ESR-Spektrum. Das erhaltene Ergebnis steht im Einklang mit der erwarteten Struktur, d. h. es tritt eine Hyperfeinwechselwirkung mit einem ^{14}N -Kern und zwei Sätzen von jeweils sechs äquivalenten ^{19}F -Kernen auf.

Tab. 1. Hyperfeinkopplungskonstanten [MHz]

Kern	5 ^{a)}	5 ^{b)}
^{14}N	5.49 (1N)	(+) 5.196
^{19}F	4.50 (6F)	(-) 4.354
	1.42 (6F)	(-) 1.490

^{a)} ESR-Messung (Toluol, 290 K); $\pm 1\%$. – ^{b)} ENDOR-Messung (Mineralöl Shell Ondina G 17, 330 K); ± 10 kHz.

Weiterhin wurden ENDOR- und General-TRIPLE-Spektren aufgenommen (Mineralöl, 330 K). In einem ENDOR-Spektrum sollte für jeden Satz äquivalenter Kerne ein Linienpaar auftreten. Gemäß der ENDOR-Resonanzbedingung $\nu_{\text{ENDOR}} = [\nu_n \pm a_i/2]$ (mit $\nu_n = g_n \mu_n B/h$) sollte dieses Linienpaar entweder symmetrisch um die freie Kernfrequenz ν_n liegen mit einem Linienabstand von a_i (falls $[a_i/2] < \nu_n$) oder aber symmetrisch um $[a_i/2]$ mit einem Abstand von $2\nu_n$ (falls $[a_i/2] > \nu_n$). Experimentell wurden zwei Paare von ^{19}F -ENDOR-Linien symmetrisch um die freie Fluorfrequenz (13.201 MHz) sowie die hochfrequente ^{14}N -ENDOR-Linie gefunden. Die tieffrequente ^{14}N -ENDOR-Linie (erwartet bei 1.58 MHz) konnte aus Intensitätsgründen und wegen eines Untergrundsignals im tiefen Frequenzbereich nicht nachgewiesen werden. Die gemessenen freien Kernfrequenzen ermöglichen einen eindeutigen Rückschluß auf die vorliegende Kernart (also ^{14}N bzw. ^{19}F). Die etwas unterschiedlichen Werte, die mit der ESR- bzw. der ENDOR-Untersuchung für die Hyperfeinkopplungskonstanten gefunden wurden (Abweichung maximal 5%, siehe Tab. 1), sind auf Lösungsmittel- oder Temperatureffekte zurückzuführen. Mit Hilfe der General-TRIPLE-Technik²⁰ ließen

sich die *relativen* Vorzeichen der Kopplungskonstanten bestimmen. Hiernach haben die beiden ^{19}F -Kopplungen das gleiche Vorzeichen, die ^{14}N -Kopplung entgegengesetztes.

Spinkonzentrationsmessungen. Die Radikalkonzentration des Radikals **5** in toluolischer Lösung (Einwaagekonzentration ca. 10^{-2} mol/l) wurde ESR-spektrometrisch in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Hierzu wurden die digitalisierten Spektren numerisch doppelt integriert und Mittelwerte aus mehreren Messungen gebildet. Die Konzentration wurde durch Vergleich mit entsprechenden Messungen an Lösungen von Tanol (4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinoxyl) bekannter Konzentration ermittelt (Reproduzierbarkeit 5–10%, Absolutfehler ca. 20%). Es wurde eine reversible Zunahme der Radikalkonzentration mit steigender Temperatur im Bereich von 270–330 K gefunden, während oberhalb etwa 340 K irreversible Zerfallsreaktionen mit merklicher Geschwindigkeit abliefen. Die Gleichgewichtskonstanten der Dissoziationsreaktion $\mathbf{4} \rightleftharpoons 2 \mathbf{5}$

$$K = \frac{[\mathbf{5}]^2}{[\mathbf{4}]} = \frac{[\mathbf{5}]^2}{[\mathbf{4}]_0 - [\mathbf{5}]/2}$$

wurden aus den gemessenen Radikalkonzentrationen $[\mathbf{5}]$ und der Einwaagekonzentration $[\mathbf{4}]_0$ für eine Reihe von Temperaturen berechnet. Bei 300 K ergab sich ein Wert von $(6.8 \pm 2.5) \cdot 10^{-7}$ mol/l und hieraus $\Delta G^\circ = (35 \pm 1)$ kJ/mol. Die Dissoziationsenthalpie wurde aus der Steigung der Ausgleichsgerade $\lg K = f(1/T)$

$$\lg K = - \frac{\Delta H^\circ}{2.303 RT} + \text{const}$$

zu $\Delta H^\circ = (79 \pm 1)$ kJ/mol bestimmt. Hieraus ergab sich die Dissoziationsentropie $\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T$ zu (150 ± 10) J · K $^{-1}$ · mol $^{-1}$.

^{19}F -NMR-Spektren

Die 8 CF_3S -Gruppen im C–C-verknüpften Bipyrrrol **4** sind aufgrund des Symmetriezentrums im Molekül paarweise äquivalent. Andererseits sind die jeweils 4 CF_3S -Gruppen an jedem der beiden Ringe untereinander ungleichwertig. Diese Tatsachen reflektiert das ^{19}F -NMR-Spektrum mit vier stark aufgespaltenen Signalen zwischen 34.7 und 38.5 ppm. Bemerkenswert ist der Bereich der chemischen Verschiebung: dieser weicht signifikant von den Absorptionslagen CF_3S -substituierter Aromaten ab (42–45 ppm, vgl. z. B. Lit.⁴⁾). Die Ähnlichkeit mit der chemischen Verschiebung im CF_3SCN (38.8 ppm²¹⁾) ist hingegen ein weiteres Kriterium für die vorgeschlagene Struktur.

Weit komplizierter ist das ^{19}F -NMR-Spektrum des *N,N*-verknüpften Dimeren **6** (s. exp. Teil). Eine Zuordnung dieser Signale ist nicht möglich. Offensichtlich ist eine F-F-Raumkopplung für dieses Aufspaltungsmuster verantwortlich.

Röntgenstrukturanalyse von **6***)

Die Molekülstruktur von **6** konnte aus Röntgenbeugungsdaten mit Hilfe direkter Methoden (MULTAN) abgeleitet werden. Nicht unerwartet für eine Verbindung mit

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50152, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

acht CF₃-Gruppen wird die Verfeinerung des Strukturmodells durch Rotationsfehlordnung dieser CF₃-Gruppen stark behindert ($R = 0.10$)²², so daß genaue Aussagen zur Molekülgeometrie nicht möglich sind. Wie Abb. 1 zeigt, zeichnet sich das Molekül durch eine raumgruppenbedingte ($C2/c$, $Z = 4$) zweizählige Achse ($C2$) aus, die durch die zentralen Atome N1 und N2 verläuft und somit beide Heterocyclen in den Bindun-

Tab. 2. Atomkoordinaten von 6 mit Standardabweichungen ($\times 10^4$)

ATOM	X	Y	Z	ATOM	X	Y	Z
S1	5322 (2)	-2869 (2)	858 (1)	F8	7427 (5)	-4658 (10)	4405 (5)
S2	5163 (2)	-239 (2)	1446 (1)	F9	6149 (7)	-5024 (9)	4387 (4)
S3	6652 (1)	-4301 (2)	2985 (1)	F10	6711 (8)	-6292 (15)	1440 (7)
S4	6056 (2)	-6925 (2)	2790 (1)	F11	5707 (7)	-7234 (10)	1200 (6)
N1	5000	-3045 (8)	2500	F12	6741 (8)	-8017 (10)	1743 (7)
N2	5000	-4136 (8)	2500	C1	5150 (5)	-2409 (6)	1814 (4)
F1	6826 (6)	-3633 (8)	1206 (5)	C2	5113 (6)	-1316 (7)	2069 (5)
F2	6600 (6)	-2764 (7)	100 (5)	C3	6428 (9)	-2787 (14)	882 (9)
F3	6725 (7)	-1919 (11)	1187 (8)	C4	4143 (10)	-114 (15)	1134 (12)
F4	3829 (7)	-876 (9)	640 (7)	C5	5677 (4)	-4780 (6)	2723 (4)
F5	4021 (6)	739 (7)	574 (4)	C6	5423 (5)	-5795 (6)	2626 (4)
F6	3602 (7)	101 (9)	1749 (6)	C7	6706 (7)	-4410 (12)	4061 (7)
F7	6544 (9)	-3535 (10)	4410 (5)	C8	6338 (11)	-7078 (15)	1749 (11)

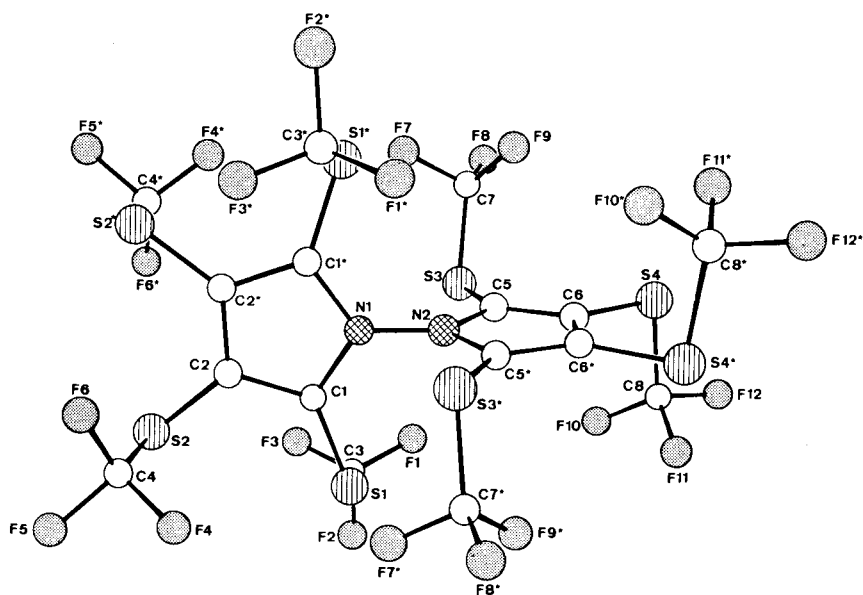


Abb. 1. Molekülstruktur von 6

gen C2–C2* bzw. C4–C4* schneidet. Der N–N-Abstand (1.38 Å) wie auch Winkel und Abstände in beiden Pyrrol-Ringen entsprechen den Erwartungen^{23,24}. Aus der Abstoßung benachbarter SCF₃-Gruppen resultiert eine nahezu rechtwinklige Einstellung (Interplanarwinkel 92.8°) beider Pyrrol-Ringe zueinander, wobei sämtliche SCF₃-Gruppen gestaffelt am planaren Ring angeordnet sind. Sämtliche Schwefelatome befin-

den sich in den Ringebenen. Die Mittelwerte für beobachtete Abstände betragen $F_3C-S: 1.75(4)$; $C-F: 1.33(4)$ Å.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige, materielle Unterstützung. Herrn U. Kalthoff danken wir für die experimentelle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Geräte: Die ESR-Spektren wurden mit einem Bruker ER 200 D- oder ER 220 D-Spektrometer aufgenommen. Die doppelte Integration der ESR-Spektren wurde mit einem Nicolet Signal Averager 1170 durchgeführt. ENDOR- und TRIPLE-Spektren wurden mit einem breitbandigen Spektrometer aufgenommen, das aus einem AEG-20 XT- oder einem Bruker ER 220 D-ESR-Spektrometer mit einem Bruker ENDOR-Resonator (ER 200 ENB) und einem selbst aufgebauten ENDOR-Zusatz besteht²⁵⁾. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitter-Spektrophotometer; Schultern und schwache Banden werden nicht aufgeführt.

2,2',3,3',4,4',5,5'-Octakis(trifluormethylthio)-2,2'-bi-2H-pyrrol (4): Die Reaktion wird in einem ausgeheizten Schlenkgefäß (100 ml) vorgenommen. 5.0 g (9.0 mmol) **2** werden vorgelegt und ca. 24 h bei $130^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr getempert. Anschließend werden ca. 10 ml über LiAlH_4 getrocknetes *n*-Pentan aufkondensiert und nach Aufwärmen auf Raumtemp. 1.0 g Iod, möglichst fein pulverisiert (4.0 mmol, geringfügiger Unterschub), im Argon-Gegenstrom zugesetzt. Man läßt bei Raumtemp. unter kräftigem Rühren mit dem Magnetrührstab reagieren. Schon nach kurzer Zeit zeigt zunehmende Gelbfärbung des Feststoffs (AgI) und Farbaufhellung der Lösung (violett → orangerot) den Ablauf der Reaktion an. Man läßt ca. 24 h rühren; dann wird durch eine Umkehrfritte (G3) filtriert. Zur weiteren Aufarbeitung des an sich luftunempfindlichen Produkts wird das Filtrat auf ungefähr ein Viertel eingeeengt. Der ausfallende farblose Feststoff wird i. Wasserstrahlvak. abgesaugt und mit wenig kaltem Pentan gewaschen. Ausb. 2.5 g (62%, bez. auf **2**). Schmp. $122-123^\circ\text{C}$. – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 34.75$ (m), 35.67 (m), 37.34 (m), 38.54 (m). – IR (KBr-Preßling): 1548 (m), 1536 (m), 1192 (vs), 1156 (vs, br), 1121 (vs), 1090 (vs, br), 897 (m), 761 cm^{-1} (m).

$\text{C}_{16}\text{F}_{24}\text{N}_2\text{S}_8$ (932.7) Ber. C 20.61 N 3.00 S 27.50 Gef. C 20.61 N 3.01 S 27.63

Umsetzung von 1 mit PbO_2 : In einem 250-ml-Schlenkgefäß mit Schwanzhahn werden unter getrocknetem, O_2 -freiem Stickstoff 2.0 g (4.3 mmol) **1** in 120 ml getrocknetem Benzol und 21.0 g (82 mmol) PbO_2 sowie 9.0 g (6.3 mmol) geglühtes Na_2SO_4 zusammengegeben und unter Rühren mit einem Magnetrührstab 72 h unter Rückfluß erhitzt. Unter sorgfältigem Luftausschluß wird mit Hilfe einer Umkehrfritte die orangegelbe Lösung abfiltriert und i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand zeigt das typische ESR-Signal des Pyrrolyl-Radikals **5** sowie im IR-Spektrum neben viel unumgesetztem Ausgangsprodukt die Banden des Bipyrrols **4** (zwischen 900 und 1000 cm^{-1}).

Umsetzung von 1 mit Nickelperoxid: Im 5-mm-Quarz-Probenröhrchen werden 0.1 g **1** zusammen mit je ca. 0.2 g Nickelperoxid und geglühtem Na_2SO_4 vorgelegt und nach gründlichem Evakuieren ca. 1.5 ml C_6F_6 aufkondensiert. Man schmilzt das Röhrchen i. Vak. ab und erhitzt ca. 44 h auf 100°C . Durch Zentrifugieren und Schwenken des Röhrchens kann der Festkörper weitgehend von der überstehenden gelben Flüssigkeit innerhalb des Röhrchens getrennt werden. Letztere liefert ein kräftiges ESR-Signale (Pyrrolyl-Radikal **5**).

2,2',3,3',4,4',5,5'-Octakis(trifluormethylthio)-1,1'-bipyrrrol (6): 1.0 g **4** wird im 25-ml-Rundkolben ca. 24 h auf $120-130^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die erstarrte tiefrote Schmelze mehrfach mit heißem *n*-Pentan extrahiert. Nach dem Einengen der vereinigten Extrakte kristalli-

siert **6** bei langsamem Abkühlen der Mutterlauge. Die farblosen Kristalle werden mit wenig kaltem Pentan gewaschen. Ausb. 0.6 g (60%). Schmp. 96°C. – ^{19}F -NMR: $\delta = 38.72$ (rel. Int. 4.13), 39.07 (1.32), 39.21 (1.33), 40.34 (0.97), 40.45 (2.10), 41.41 (9.53), 41.44 (2.58), 41.64 (1.04), 41.91 (0.84), 41.94 (20.59), 41.99 (10.82), 42.45 (1.10), 45.71 (3.58). – IR (in Nujol): 1551 (m), 1298 (m), 1225 (s), 1179 (vs), 1145 (vs), 1109 (vs), 1051 (vs), 758 (s), 711 (m), 481 cm^{-1} (m).

$\text{C}_{16}\text{F}_{24}\text{N}_2\text{S}_8$ (932.7) Ber. C 20.61 N 3.00 Gef. C 20.44 N 3.39

- 1) XI. Mittel.: M. R. C. Gerstenberger, A. Haas und F. Liebig, J. Fluorine Chem. **19**, 461 (1982).
- 2) Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, Takustr. 3, D-1000 Berlin 33.
- 3) Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Röntgenstrukturanalyse, Lembkestr. 5, D-4330 Mülheim/Ruhr.
- 4) S. Dorn, P. Eggenberg, M. R. C. Gerstenberger, A. Haas, U. Niemann und P. Zobrist, Helv. Chim. Acta **62**, 1442 (1979).
- 5) H. J. Emeléus und H. Pugh, J. Chem. Soc. **1960**, 1108.
- 6) R. B. King und N. Welcman, Inorg. Chem. **8**, 2540 (1969).
- 7) J. W. Dale, H. J. Emeléus und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1958**, 2939.
- 8) A. Haas, Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Perfluorhalogenorganoverbindungen der Hauptgruppenelemente, Teil 7, S. 144, Springer, Berlin, Heidelberg 1979.
- 9) D. Brauer, M. R. C. Gerstenberger und A. Haas, Acta Crystallogr., i. Druck.
- 10) R. Kuhn und H. Kainer, Biochem. Biophys. Acta **12**, 325 (1953).
- 11) J. Sugita, Nippon Kagaku Zasshi **88**, 659 (1967) [Chem. Abstr. **69**, 10319z (1968)].
- 12) W. Flitsch und W. Schulten, Synthesis **1977**, 414.
- 13) W. Flitsch, H. Peeters, W. Schulten und P. Rademacher, Tetrahedron **34**, 2301 (1978).
- 14) K. Schilffarth und H. Zimmermann, Chem. Ber. **98**, 3124 (1965).
- 15) S. M. Blinder, M. L. Peller, N. W. Lord, L. C. Aamodt und N. S. Ivanchukov, J. Chem. Phys. **36**, 540 (1962).
- 16) R. A. Allendoerfer und A. S. Pollock, Mol. Phys. **22**, 661 (1971).
- 17) K. Maeda, A. Chinoe und T. Hagashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 1431 (1970).
- 18) A. Haas und K. Schlosser, Tetrahedron Lett. **1976**, 4631.
- 19) A. Haas, K. Schlosser und S. Steenken, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6282 (1979).
- 20) K. Möbius und R. Biehl, in Multiple Electron Resonance Spectroscopy, S. 475, Hrsg.: M. M. Dorio und J. H. Freed, Plenum Press, New York 1979.
- 21) H. J. Emeléus und A. Haas, J. Chem. Soc. **1963**, 1272.
- 22) Verfeinerung in der korrespondierenden Raumgruppe Cc führte zu keiner Verbesserung der Ergebnisse.
- 23) L. Nygaard, J. T. Nielsen, J. Kuchheimer, G. Maltesen, J. Rastrup-Andersen und G. O. Sørensen, J. Mol. Struct. **3**, 491 (1969).
- 24) D. J. Brauer, Acta Crystallogr., Sect. B **35**, 1770 (1979).
- 25) H.-J. Fey, H. Kurreck und W. Lubitz, Tetrahedron **35**, 905 (1979).

[420/81]