

(Perhalogenmethylthio)heterocyclen, XIV<sup>1)</sup>

## Darstellung und Eigenschaften *N*-substituierter Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrole

Dumitru M. Ceacareanu, Michael R. C. Gerstenberger und Alois Haas\*

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Eingegangen am 3. Februar 1983

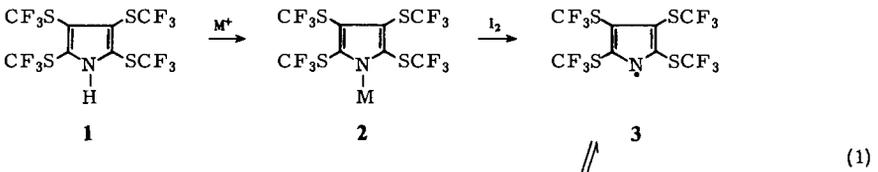
2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (**1**) reagiert mit Basen bzw. Lewis-Basen zu Salzen bzw. 1:1-Addukten. Es werden das Kalium- (**2b**) und Natriumsalz (**2c**) sowie die Addukte des Pyridins (**2d**), Ammoniaks (**2e**) und Trimethylamins (**2f**) hergestellt. Umsetzungen des Ag- oder Kaliumsalzes mit Sulfenylchloriden bzw.  $S_xCl_2$  ( $x = 1,2$ ) führen zu *N*-sulfenylierten Pyrrolen **6a–f** bzw. Dipyrrolylsulfan **5a** und -disulfan **5b**. Pentakis(trifluormethylthio)pyrrol (**6a**) ist ein ausgezeichnetes mildes Sulfenylierungsmittel und tauscht die  $CF_3S$ -Gruppe gegen acide Wasserstoffatome von Alkoholen, Thioalkoholen und Aminen aus. Das Silbersalz **2a** setzt sich mit  $CF_3SeCl$  zu 1-(Trifluormethylselenyl)-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (**6g**) um. Bis auf **2a**, **d**, **f**, sind alle übrigen Substanzen hydrolyseempfindlich.

(Perhalomethylthio)heterocycles, XIV<sup>1)</sup>

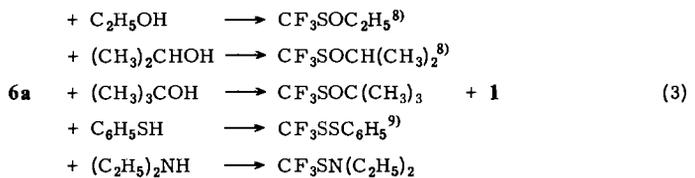
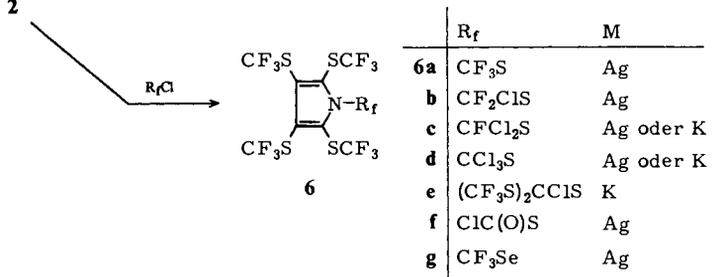
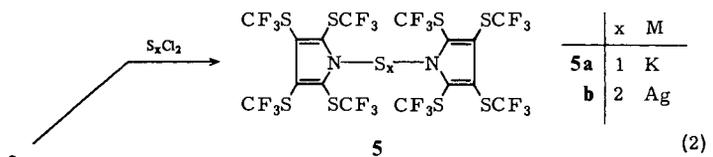
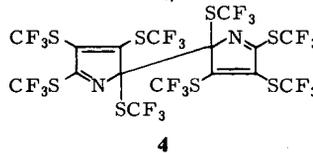
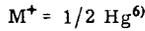
### Preparation and Properties of *N*-Substituted Tetrakis(trifluoromethylthio)pyrroles

2,3,4,5-Tetrakis(trifluoromethylthio)pyrrole (**1**) reacts with bases and Lewis bases to give salts and 1:1 adducts, respectively. The potassium (**2b**) and sodium salt (**2c**) as well as the adducts of pyridine (**2d**),  $NH_3$  (**2e**), and trimethylamine (**2f**) were prepared. Reactions of the silver or potassium salts with sulfenyl chlorides or  $S_xCl_2$  ( $x = 1,2$ ) give *N*-sulfenylated pyrroles **6a–f** as well as dipyrrolylsulfane **5a** and -disulfane **5b**. Pentakis(trifluoromethylthio)pyrrole (**6a**) is a good mild sulfenylating agent, exchanging the  $CF_3S$  group for acidic hydrogen atoms in alcohols, thioalcohols, and amines. The silver salt **2a** reacts with  $CF_3SeCl$  to form 1-(trifluoromethylselenyl)-2,3,4,5-tetrakis(trifluoromethylthio)pyrrole (**6g**). Except **2a**, **d**, **f**, all other substances are sensitive against hydrolysis.

Die Pseudohalogene nach Grimm<sup>2)</sup> ( $OH$ ,  $NH_2$ ,  $CH_3$ ), die nach Birkenbach und Kellermann<sup>3)</sup> ( $CN$ ,  $SCN$ ,  $NCS$ ,  $OCN$ ,  $NCO$ ,  $N_3$  usw.) sowie die nach Lagowski<sup>4)</sup> ( $CF_3$ ,  $CF_3S$ ) lassen sich mit Hilfe des Elementverschiebungsprinzips<sup>5)</sup> aus dem Periodensystem der Elemente herleiten und als einheitliche, kausal zusammenhängende Klasse von Molekülresten betrachten. Auch das Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrolyl-Radikal **3** verhält sich trotz Größe und Komplexizität teilweise halogenähnlich und ist als Parahalogen höherer Ableitung<sup>5)</sup> anzusehen. **3** dimerisiert gemäß (1) bei 20°C reversibel zu 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octakis(trifluormethylthio)-2,2'-bi-2*H*-pyrrol<sup>1)</sup> (**4**). 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol<sup>6)</sup> (**1**) weist ein acides, durch Metalle substituierbares Proton auf.



	M
<b>2a</b>	Ag <sup>6)</sup>
<b>b</b>	K
<b>c</b>	Na
<b>d</b>	[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NH]
<b>e</b>	NH <sub>4</sub>
<b>f</b>	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH]



Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das halogenähnliche Verhalten von **3** durch weitere experimentelle Befunde zu erhärten. Ähnlich wie Halogenwasserstoffe reagiert **1** mit starken Basen wie NaOH, KOH, NH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N und Pyridin in guten Ausbeuten zu **2**. Von den bisher synthetisierten Salzen eignet sich das Ag<sup>-6)</sup> und das Kaliumsalz besonders als Syntheton zur Durchführung von *N*-Substitutionen. Setzt man das Ag- bzw. K-Salz mit Sulfenylchloriden bzw. S<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub> (x = 1,2) in Ether bzw. Pentan um, so erhält man gemäß (2) *N*-substituierte Derivate von **3**.

Thermisch ist **6a** sehr stabil und bleibt nach achttägigem Erhitzen auf 100°C in benzolischer Lösung unverändert. Es ist ein gutes Sulfenylierungsmittel und reagiert ähnlich wie CF<sub>3</sub>SCI<sup>7)</sup> mit aciden Wasserstoffatomen von Alkoholen, Thioalkoholen und

Aminen gemäß (3) zu den entsprechenden  $\text{CF}_3\text{S}$ -substituierten Substanzen. Während Umsetzungen von  $\text{CF}_3\text{SCl}$  mit tert. Alkoholen nicht und mit sec. Alkoholen nur in schlechten Ausbeuten gelingen<sup>8)</sup>, reagiert **6a** mit beiden Alkoholtypen in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Thioperoxiden. Eine  $\text{CF}_3\text{S}$ -Substitution tert. Alkohole ist nur mit **6a** durchführbar.

Gegenüber Wasser sind die Verbindungen **6a** – **e** sehr empfindlich und hydrolysieren zu **1** und  $\text{R}_1\text{S}$ -Produkten. Die auf Kieselgel-DC-Platten untersuchte Beständigkeit zeigte, daß **6a** – **c** sofort beim Auftragen quantitativ hydrolysieren und auf den Platten wie **1** laufen. Dagegen sind **6d**, **e** etwas weniger empfindlich. Die Hydrolyse zu **1** erfolgt erst während der Chromatographie. Bestrahlt man in  $\text{C}_6\text{F}_6$  gelöstes **6a** mit UV-Licht ( $\lambda = 250$  nm), so entsteht  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  und **3**, das aufgrund seines charakteristischen ESR-Spektrums<sup>1)</sup> identifiziert wurde.

Im agrobiologischen Screening zeigten die Verbindungen **6a** – **f** infolge Hydrolyse Aktivitäten<sup>6)</sup>, die denen von **1** entsprechen.

Dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Feststoffe als KBr-Preßlinge oder als Nujol- bzw. Kel-F-Verreibungen; Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten, Gitterspektrophotometer Perkin Elmer 325. Schwache Banden und Schultern werden nicht aufgeführt. – NMR-Spektren: Bruker WM 250 und Bruker HX 60/5; <sup>1</sup>H: interner Standard  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ; <sup>19</sup>F: interner Standard  $\text{C}_6\text{F}_6$  (Werte auf  $\text{CFCl}_3$  umgerechnet). Wenn nicht anders angegeben, diente  $\text{C}_6\text{F}_6$  auch als Lösungsmittel.  $\delta$ -Werte in ppm, wobei positive Werte einer Feldaufwärtsverschiebung vom  $\text{CFCl}_3$ -Signal entsprechen. – Massenspektrum: Varian MAT CH5, 70 eV, Emission 100  $\mu\text{A}$ . – UV-Spektrum von **6a**: UV-Vispektrometer Perkin-Elmer 402.

**2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-1-pyrrolylkalium (2b)**: In einem 250-ml-Becherglas, versehen mit Magnetrührstab, werden zu 80 ml gesättigter Kalilauge unter kräftigem Rühren innerhalb 6 h 20 g (42.8 mmol) 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (**1**) getropft. Das entstandene Produkt wird nach weiteren 24 h mit einer Glasfritte abfiltriert, zweimal mit dem Filtrat gewaschen und im Exsikkator über Kieselgel bei  $10^{-3}$  Torr 12 h getrocknet. Anschließend wird es in 100 ml absol. Ether aufgenommen und ca. 0.5 h in einem 500-ml-Kolben, versehen mit einem Trockenrohr, gerührt. Der verbleibende Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit Ether gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. zur Trockene eingedampft. Der zurückbleibende farblose analysenreine Feststoff ist hygroskopisch. – <sup>19</sup>F-NMR ( $\text{DMSO}/\text{C}_6\text{F}_6$  1:1):  $\delta = 42.70$  und 44.41. – IR: 1399 (m), 1380 (m), 1299 (m), 1265 (m), 1225 (m), 1200 bis 1170 (vs, br), 1041 (s), 980 (s), 758 (s), 752 (s), 701 (m), 695 (m), 660 (m), 583 (m), 562 (m), 540 (s), 476 (m), 468 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_8\text{F}_{12}\text{KNS}_4$  (505.4) Ber. C 19.0 N 2.77 Gef. C 18.7 N 2.9

**2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-1-pyrrolylnatrium \*) (2c)**: 5.0 g (10.7 mmol) **1** werden mit 40 ml 50proz. Natronlauge überschichtet. Unter kräftigem Rühren wird das Gemisch auf 100°C (leichter Rückfluß, Intensivkühler) erhitzt. Nach 40 h erstarrt es zu einem glasigen farblosen Feststoff, der abfiltriert, über  $\text{P}_2\text{O}_5$  36 h getrocknet und in wasserfreiem 1,4-Dioxan gelöst wird (NaOH ist unlöslich in 1,4-Dioxan). Mittels einer Umkehrfritte wird unter Argon in einen

\*) Für die Herstellung und Charakterisierung dieser Substanzen danken wir Fräulein *B. Wolf*.

Kolben mit Schlenkhahn filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand bei  $60^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  Torr während 24 h getrocknet. Ausb. 4.6 g (88%), farbloses, hygroskopisches Pulver, Schmp.  $128^{\circ}\text{C}$ . –  $^{19}\text{F}$ -NMR (in  $\text{C}_6\text{F}_6$  + 66% Dioxan):  $\delta = 44.8$  und  $43.1$ . – IR: 1170 (vs), 1115 (vs), 1049 (s), 1000 (s), 890 (s), 870 (s), 762 (s), 584 (m), 566 (m), 540 (m),  $469\text{ cm}^{-1}$  (m).

$\text{C}_8\text{F}_{12}\text{NaNs}_4$  (489.3) Ber. C 19.63 N 2.86 Na 4.7

Gef. C 20.22 N 2.67 Na 4.6 Molmasse 490 (MS)

*Darstellung der 1:1-Addukte 2d–f durch Umsetzung von 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (1) mit Lewis-Basen*

a) *Pyridinium-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrolidid (2d)*: 4.3 g (9.0 mmol) **1** werden mit 0.75 g (9.5 mmol) Pyridin gemischt. Unter schwacher Erwärmung tritt Reaktion ein. Nach 24 h Rühren kühlt man das Gemisch mit einem Eisbad ab, wobei **2d** auskristallisiert. Es wird bei  $25^{\circ}\text{C}/1$  Torr 12 h getrocknet und fällt in Form hellgelber tafelförmiger Kristalle an. Ausb. 4.1 g (82%), Schmp.  $\approx 30^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR: 2-, 6-H  $\delta = 8.95$  (m), (4-H) 8.00 (m), 3-, 5-H 7.65 (m), NH 14.88 (s). –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 44.09$  (m) und  $43.19$  (m).

$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{F}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$  (546.5) Ber. C 28.57 H 1.11 N 5.13 S 23.47

Gef. C 27.94 H 1.21 N 5.11 S 23.83

b) *Ammonium-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrolidid (2e)*: Unter strengem Feuchtheitsausschluß werden 2.4 g (5.0 mmol) **1** mit trockenem  $\text{N}_2$  gespült. Bei  $-40^{\circ}\text{C}$  werden etwa 5 g (294 mmol)  $\text{NH}_3$  (über KOH getrocknet) einkondensiert. Man läßt innerhalb von 12 h auf  $20^{\circ}\text{C}$  erwärmen und rührt weitere 28 h. Der so erhaltene farblose, sehr hydrolyseempfindliche Feststoff wurde lediglich NMR-spektroskopisch charakterisiert. –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\text{NH}_4$   $\delta = 4.85$  (s, br). –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 43.72$  (m) und  $42.76$  (m).

c) *Trimethylammonium-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrolidid (2f)*: Wie bei **2e** angegeben, werden auf 3.0 g (6.0 mmol) **1** 4.0 g (68 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  (über KOH getrocknet) bei  $-30^{\circ}\text{C}$  kondensiert. Dann wird langsam auf  $20^{\circ}\text{C}$  unter Rühren erwärmt. Innerhalb 24 h wird überschüssiges Trimethylamin abgedampft, und anschließend werden letzte Reste bei  $10^{-3}$  Torr entfernt. Das geruchsfreie Produkt bildet farblose Kristalle. Ausb. 3.1 g (92%), Schmp.  $85-86^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\text{CH}_3$   $\delta = 3.15$ , NH 14.61. –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 44.06$  und  $42.91$ . – IR: 1270 (s), 1208 (s), 1151 (vs), 1125 (vs), 1102 (vs), 1040 (vs), 995 (m), 983 (m), 749 (s), 588 (m),  $541\text{ cm}^{-1}$  (m).

*1,2,3,4,5-Pentakis(trifluormethylthio)pyrrol (6a)*: In einem i. Vak. ausgeheizten 50-ml-Schlenkrohr, ausgestattet mit einem kleinen Magnetrührstab, werden 6.6 g (12 mmol) **2a** unter Argon bei  $100^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  Torr 4 h getrocknet. Nach dem Abkühlen kondensiert man 6.7 g (49 mmol)  $\text{CF}_3\text{SCl}$  ein. Beim Aufwärmen tritt Reaktion schon unterhalb  $20^{\circ}\text{C}$  ein. Man rührt 24 h bei  $20^{\circ}\text{C}$  und destilliert dann das überschüssige  $\text{CF}_3\text{SCl}$  i. Vak. ab. Der Rückstand wird bei  $20^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  Torr innerhalb von 36 h in eine auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlte Falle sublimiert. Ausb. 5.5 g (85%), farblose Kristalle, Schmp.  $43^{\circ}\text{C}$ . –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{CF}_3\text{S}$   $\delta = 41.41$  (m) und  $41.86$  (m),  $\text{CF}_3\text{SN}$  49.32 (hept.);  $J(\text{F-F}) = 1.4$  Hz. – UV (*n*-Hexan,  $c = 4.55\text{ mg}/100\text{ ml}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 223\text{ nm}$  ( $\epsilon = 9950$ ), 255 (7700). – IR: 1298 (m), 1218 (s), 1176 (vs), 1168 (vs), 1158 (vs), 1111 (vs), 1099 (vs), 1050 (s), 1035 (s), 751 (s), 678 (m),  $462\text{ cm}^{-1}$  (m).

$\text{C}_9\text{F}_{15}\text{NS}_5$  (567.4) Ber. C 19.05 N 2.47 S 28.26

Gef. C 19.18 N 2.18 S 28.46 Molmasse 567 (MS)

*1-(Difluorchlormethylthio)-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (6b)*: Zu wie oben angegeben vorbereiteten 2.0 g (3.48 mmol) **2a** wird unter Argon die Lösung von 0.76 g (4.97 mmol)  $\text{CF}_2\text{ClSCl}$  in 30 ml wasserfreiem *n*-Pentan getropft. Die Suspension wird 24 h bei  $20^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend durch eine Umkehrfritte unter Argon in einen 50-ml-Schlenkkolben filtriert. Der  $\text{AgCl}$ -Niederschlag wird mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und das Filtrat i. Vak. eingengt. Das lösungsmittelfreie Reaktionsprodukt wird i. Vak. destilliert. Man erhält bei  $46-46.5^{\circ}\text{C}/$

$2 \cdot 10^{-1}$  Torr 1.34 g (66%) einer farblosen öligen Flüssigkeit. –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{CF}_3\text{S}$   $\delta = 41.48$  und  $41.80$ ;  $\text{CF}_2\text{ClS}$   $35.74$ . – IR: 1210 (s), 1172 (vs), 1159 (vs), 1150 (vs), 1142 (vs), 1107 (vs), 1091 (vs), 1053 (vs), 1038 (s), 890 (s), 757 (vs), 681 (m),  $472 \text{ cm}^{-1}$  (m).

$\text{C}_9\text{ClF}_{14}\text{NS}_5$  (583.9) Ber. C 18.51 N 2.4

Gef. C 18.6 N 2.5 Molmasse 585 (MS)

Die Verbindungen **6c**–**g** wurden analog hergestellt (Tabellen 1, 2).

Tab. 1. Einwaagen, Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Analysen bei der Darstellung von **6c**–**g**

M	2, g (mmol)	$\text{R}_f, \text{R}_f\text{Cl}$ g (mmol)	Reak.- Temp. $^\circ\text{C}$ (h)	Lösungs- mittel (Ausb., %)	Summen- formel (Molmasse)	Ber. Gef. C	Analysen N	S
Ag	2.10 (3.66)	$\text{CFCl}_2\text{S}$ , 0.73 (4.31)	25 (18–22)	Ether (85)	$\text{C}_9\text{Cl}_2\text{F}_{13}\text{NS}_5$ (600.3)	18.01 18.0	2.33 2.5	– –
K	2.30 (4.55)	$\text{Cl}_3\text{CS}$ , 0.9 (4.84)	25 (48)	<i>n</i> -Pentan (87)	$\text{C}_9\text{Cl}_3\text{F}_{12}\text{NS}_5$ (616.8)	17.53 17.7	2.27 2.4	– –
K	2.05 (4.06)	$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CClS}$ , 1.37 (4.32)	25 (24)	<i>n</i> -Pentan (73)	$\text{C}_{11}\text{ClF}_{18}\text{NS}_7$ (749.0)	17.66 17.77	1.87 2.14	30.00 <sup>a)</sup> 29.73
Ag	2.67 (4.65)	$\text{ClC}(\text{O})\text{S}$ , 0.63 (4.85)	25 (24)	<i>n</i> -Pentan (40)	$\text{C}_9\text{ClF}_{12}\text{NOS}_5$ (561.9)	19.24 18.9	2.49 2.7	28.59 30.3
Ag	5.00 (8.71)	$\text{CF}_3\text{Se}$ , 7.00 (38.00)	20 (72)	– (95)	$\text{C}_9\text{F}_{15}\text{NS}_5\text{Se}$ (614.3)	17.6 17.1	2.28 2.3	– –

<sup>a)</sup> Ber. Cl 4.74 F 45.72 Gef. Cl 4.90 F 43.18.

**Bis[2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)-1-pyrrolyl]sulfan (5a) und -disulfan (5b)**: In einem Schlenkrohr werden 1.40 g (2.77 mmol) **2b** wie angegeben getrocknet. Bei  $-196^\circ\text{C}$  werden 20 ml absol. Ether einkondensiert und nach Aufwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  unter Argon 0.15 g (1.46 mmol) frisch destilliertes  $\text{SCl}_2$  hinzugegeben. Die Reaktion setzt sofort ein und unter Rühren bei  $20^\circ\text{C}$  ist sie nach 17 h beendet. Mittels einer Umkehrfritte wird das gebildete KCl unter Argon abfiltriert und mit je 10 ml Petrolether (absol.) zweimal gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. zur Trockene eingedampft. Die braungefärbten Kristalle werden in absol. Petrolether gelöst. Nach Behandeln mit Aktivkohle und Eindampfen erhält man 0.40 g (15%) blaßgelbe hydrolyseempfindliche Kristalle von **5a**, Schmp.  $71-73^\circ\text{C}$ . –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = 41.80$  (m) und  $41.42$  (m). – IR: 1164 (vs), 1142 (vs), 1136 (vs), 1098 (vs), 1079 (vs), 1048 (m), 1034 (s), 755 (s), 713 (m), 686 (m), 655 (m), 478 (m), 467 (m), 461 (m),  $355 \text{ cm}^{-1}$  (m)

$\text{C}_{16}\text{F}_{24}\text{N}_2\text{S}_9$  (964.7) Ber. C 19.92 N 2.90 Gef. C 19.7 N 3.0

Wie angegeben werden 2.10 g (3.66 mmol) **2a** in 20 ml absol. *n*-Pentan mit 0.50 g (3.70 mmol)  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  innerhalb von 24 h umgesetzt. Der abfiltrierte AgCl-Niederschlag wird mit absol. *n*-Hexan gewaschen und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Es bleibt eine gelbe, glasklare, zähe Flüssigkeit zurück, die in *n*-Hexan gelöst wird. Nach Behandeln mit Aktivkohle werden 1.2 g (33%) **5b** in Form farbloser Kristalle erhalten. Schmp.  $56-58.5^\circ\text{C}$ . –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = 42.23$  (m) und  $41.44$  (m). – IR: 1201 (m), 1173 (vs), 1155 (vs), 1145 (vs), 1110 (vs), 1102 (vs), 1095 (vs), 1050 (s), 1042 (s), 755 (vs), 477 (m),  $460 \text{ cm}^{-1}$  (m).

$\text{C}_{16}\text{F}_{24}\text{N}_2\text{S}_{10}$  (996.8) Ber. C 19.28 N 2.81 Gef. C 19.1 N 2.7

**Photolyse von 6a**: In einem 5-mm-Quarz-NMR-Rohr werden auf 0.20 g **6a** i. Vak. 1.5 ml  $\text{C}_6\text{F}_6$  (Lösungsmittel und interner Standard) kondensiert. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Osram HBO 500 W52) im Abstand von 12 cm bestrahlt. Es

Tab. 2. Physikalische Daten für die Verbindungen **6c-g**

	Sdp. °C/Torr (Schmp., °C)	<sup>19</sup> F-NMR: δ in ppm; J in Hz	Farbe	IR cm <sup>-1</sup>
-2,3,4,5-tetrakis(trifluoromethylthio)pyrrol <b>(6c)</b>	60–60,5/ 2·10 <sup>-2</sup>	CF <sub>3</sub> 42.67 und 42.75, CF 24.92 <sup>a</sup> (sept) J(F-F) = 1.5 Hz	farblose, ölige Flüssigkeit	1210 (s), 1175 (vs), 1155 (vs), 1145 (vs), 1110 (vs), 1094 (s), 1058 (vs), 1042 (s), 842 (s), 818 (s), 756 (s), 679 (m), 478 (m), 462 (m)
1-(Trichlormethylthio)- <b>(6d)</b>	76–77/ 2·10 <sup>-2</sup> (29–31)	CF <sub>3</sub> 41.73 und 42.20	farblose Kristalle	1410 (m), 1300 (m), 1204 (s), 1173 (vs), 1155 (vs), 1143 (vs), 1114 (s), 1108 (vs), 1093 (vs), 1057 (vs), 1040 (s), 808 (s), 760 (vs), 710 (m), 678 (m), 668 (m), 478 (m), 466 (s)
1-[Chlorbis(trifluoromethylthio)methylthio]- <b>(6e)</b>	68–68,5/ 2·10 <sup>-2</sup>	CF <sub>3</sub> 41.48 und 41.76, (CF <sub>3</sub> S) <sub>2</sub> CCl 38.13	schwach gelbe, ölige Flüssigkeit	1409 (m), 1312 (m), 1200 (s), 1177 (vs), 1171 (vs), 1108 (vs), 1098 (vs), 1092 (vs), 1055 (vs), 1040 (m), 808 (m), 756 (vs), 740 (s), 711 (m), 658 (s), 555 (m), 542 (m), 478 (m), 472 (m), 460 (m)
1-(Chlorcarbonylthio)- <b>(6f)</b>	65/10 <sup>-3</sup> (34–37)	CF <sub>3</sub> 41.57 und 42.35	farblose Kristalle	1796 (s), 1790 (s), 1218 (s), 1183 (vs), 1172 (vs), 1150 (vs), 1102 (vs), 1092 (vs), 1058 (s), 1041 (s), 827 (s), 756 (s), 682 (m), 477 (m), 461 (m)
1-(Trifluormethylselenyl)- <b>(6g)</b>	(47)	CF <sub>3</sub> 42.42 (q) und 41.91 (sept), CF <sub>3</sub> Se 41.11 (sept.); J = 1.75	farblose Kristalle	1170 (vs), 1152 (vs), 1110 (vs), 1040 (vs), 755 (s), 742 (s), 637 (m), 460 (m)

a) Schlecht aufgelöstes Septett.

entstehen  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$  und das Radikal **3**. Ersteres wurde  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch [ $\delta = 46.5$ , Lit.<sup>7)</sup> 46.8] und letzteres durch das charakteristische ESR-Spektrum<sup>5)</sup> nachgewiesen. Nach 100 h ist die Photolyse beendet.

*Trifluormethylsulfenylierungen mit 6a:* Die Umsetzungen von **6a** mit Alkoholen, Thioalkoholen und Aminen wurden in einem 5-mm-NMR-Röhrchen durchgeführt. Man kondensiert zu einer Lösung von 0.20 g (0.35 mmol) **6a** in 2 ml  $\text{C}_6\text{F}_6$  etwa 0.4 mmol Alkohol, Thioalkohol oder Amin und läßt bei 20°C reagieren. Der Ablauf der Umsetzung wird  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch an der Bildung von **1** und des sulfenylierten Produktes verfolgt. Nachfolgende Umsetzungen wurden durchgeführt.

a) Mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  haben sich nach 6 h etwa 70%  $\text{CF}_3\text{SOC}_2\text{H}_5$  gebildet. –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 53.7$ . –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.35$  (t),  $\text{CH}_2$  4.09 (q),  $J(\text{H-H}) = 7.0$  Hz. Die Werte stimmen mit Literaturangaben<sup>8)</sup> überein.

b) Mit  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  ist nach 6 h nahezu vollständiger Umsatz zu  $\text{CF}_3\text{SOCH}(\text{CH}_3)_2$ <sup>8)</sup> eingetreten. –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 54.3$ .

c) Mit  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  sind nach 6 h etwa 70%  $\text{CF}_3\text{SOC}(\text{CH}_3)_3$  entstanden. –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 53.5$ .

d) mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$  haben sich nach 6 h etwa 75%  $\text{CF}_3\text{SSC}_6\text{H}_5$ <sup>9)</sup> gebildet. –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 46.6$ .

e) Mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  erfolgt bei 50°C (15 h) ein nahezu vollständiger Umsatz zu  $\text{CF}_3\text{SN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Sdp. 101°C. –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 49.7$ . –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.1$  (t),  $\text{CH}_2$  3.0 (q),  $J(\text{H-H}) = 6$  Hz.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NS}$  (173.2) Ber. C 34.67 H 5.82 N 8.09 Gef. C 34.6 H 5.4 N 8.6

#### *Darstellung von O-tert-Butyl-S-(trifluormethyl)thioperoxid*

In einer ausgeheizten 150 ml fassenden Glasbombe mit Teflonhahn, ausgestattet mit Magnetrührer, kondensiert man zu 11.8 g (20.8 mmol) 1,2,3,4,5-Pentakis(trifluormethylthio)pyrrol (**6a**) 2.5 g (33.8 mmol) *tert*-Butylalkohol und 25 ml Benzol und rührt 24 h bei 20°C. Danach werden leichtflüchtige Produkte i. Vak. in eine Falle kondensiert. Das Gemisch, bestehend aus  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{COSC}_2\text{H}_5$  und Benzol, wird gaschromatographisch aufgetrennt (Chromosorb PAW 45-60 mesh, stat. Phase OV17, 10% Belegung). Obwohl der Umsatz 70% betrug, konnten nur geringe Mengen isoliert werden, da bei der Trenntemperatur Zersetzung des Produktes eintrat. Schmp. –126°C. –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 53.39$  (s). –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.32$  (d),  $J(\text{H,F}) = 0.4$  Hz. – IR: 2984 (m), 1371 (s), 1170 (s, br), 1120 (vs, br), 860 (m), 755 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_5\text{H}_9\text{F}_3\text{OS}$  (174.2) Ber. C 34.48 H 5.21 Gef. C 34.2, 34.3 H 5.20, 5.10

<sup>1)</sup> XIII. Mitteil.: M. R. C. Gerstenberger, A. Haas und H. Pauling, *Helv. Chim. Acta* **65**, Fasc 2, 490 (1982), wurde versehentlich ebenfalls als XII. Mitteil. bezeichnet; XII. Mitteil.: M. R. C. Gerstenberger, A. Haas, B. Kirste, C. Krüger und H. Kurreck, *Chem. Ber.* **115**, 2540 (1982).

<sup>2)</sup> H. G. Grimm, *Ztschr. Elektrochem.* **31**, 474 (1925).

<sup>3)</sup> L. Birkenbach und K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58**, 786 (1925).

<sup>4)</sup> J. J. Lagowski, *Quart. Rev.* **13**, 233 (1959).

<sup>5)</sup> A. Haas, *Chemiker-Ztg.* **106**, 239 (1982).

<sup>6)</sup> S. Dorn, P. Eggenberg, M. R. C. Gerstenberger, A. Haas, U. Niemann und P. Zobrist, *Helv. Chim. Acta* **62**, 1442 (1979).

<sup>7)</sup> A. Haas in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Perfluorhalogenorganverbindungen der Hauptgruppenelemente*, Teil 1, S. 157, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1973.

<sup>8)</sup> E. I. du Pont de Nemours (Erf. S. *Andreades*), US-Pat. 3 081 350 (1961/63) [*Chem. Abstr.* **59**, 5024 (1963)].

<sup>9)</sup> S. *Andreades*, J. F. Harris und W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.* **29**, 898 (1964).