

(Perhalogenmethylthio)heterocyclen, XVI¹⁾***N*-Acylierte Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrole**Alois Haas* und Anna Kolasa²⁾Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 4. August 1983

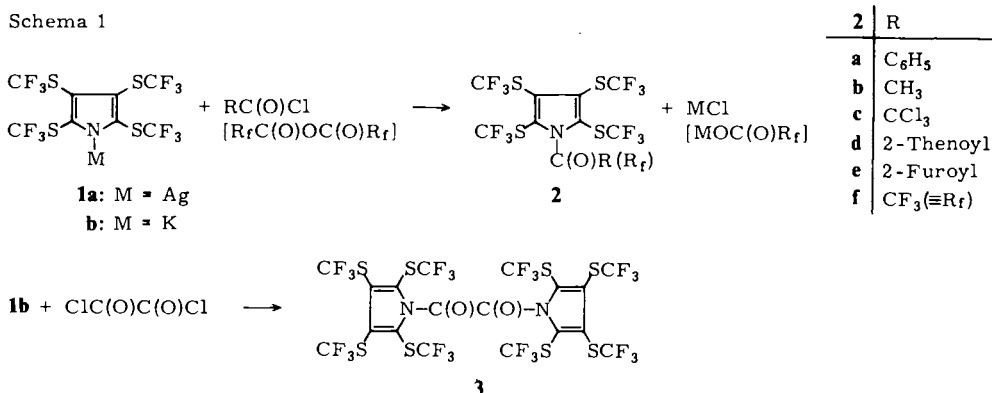
2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-1-pyrrolylsilber (**1a**) bzw. -kalium (**1b**) reagiert mit den Säurechloriden RC(O)Cl (R = C₆H₅, CH₃, CCl₃, 2-Thenoyl, 2-Furoyl), mit Oxalylchlorid und mit [CF₃C(O)]₂O zu den *N*-substituierten Produkten **2a**–**e**, **3** und **2f**. Mit **1a** setzt sich ClSO₂NCO zu dem hydrolyseempfindlichen **4** um, das an feuchter Luft langsam zu **5** hydrolysiert. Physikalische Daten der neu hergestellten Verbindungen werden angegeben.

(Perhalomethylthio)heterocycles, XVI¹⁾***N*-Acylated Tetrakis(trifluoromethylthio)pyrroles**

2,3,4,5-Tetrakis(trifluoromethylthio)-1-pyrrolylsilver (**1a**) or -potassium (**1b**) react with acyl chlorides RC(O)Cl (R = C₆H₅, CH₃, CCl₃, 2-thenoyl, 2-furoyl), oxalyl chloride and with [CF₃C(O)]₂O to give the *N*-substituted products **2a**–**e**, **3**, and **2f**, respectively. The reaction between **1a** and ClSO₂NCO yields the water-sensitive molecule **4**, which hydrolyses in moist air to form **5**. Physical data of the novel compounds are reported.

Das parahalogenartige³⁾ Verhalten des Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrolyl-Radikals¹⁾ ist anhand von chemischen Reaktionen aufgezeigt worden. So bildet Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol, ähnlich wie Halogenwasserstoffe, mit Metallen und Lewis-Basen halogenidähnliche Verbindungen, von denen sich vor allem das Silber- und das Kaliumsalz zur Darstellung von *N*-funktionalisierten Derivaten eignen.

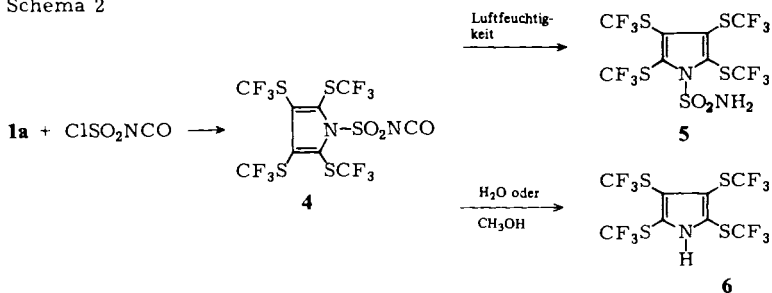
Schema 1



2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-1-pyrrolylsilber (**1a**) bzw. -kalium (**1b**) reagiert mit Säurechloriden, wie z. B. $C_6H_5C(O)Cl$, $CH_3C(O)Cl$, $CCl_3C(O)Cl$, und mit Perfluoressigsäureanhydrid zu entsprechenden Verbindungen **2**. Mit Oxalylchlorid reagiert **1b** in Hexan zum disubstituierten Produkt **3** (Schema 1).

Zur Darstellung von **2a** kann anstelle von **1a** auch **1b** aufgeschlämmt in Hexan eingesetzt werden. Mit $ClSO_2NCO$ reagiert **1a** zu dem außerordentlich hydrolyseempfindlichen Tetrakis(trifluormethylthio)-1-pyrrolylsulfonylisocyanat **4**, das an feuchter Luft kontrolliert und quantitativ zum Tetrakis(trifluormethylthio)-1-pyrrolylsulfonamid **5** reagiert. Mit Wasser oder Methanol entsteht aus **4** Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol³⁾ (**6**), ohne daß Zwischenstufen nachgewiesen werden konnten (Schema 2).

Schema 2



Die anderen Verbindungen **2a – d**, **3** und **5** sind thermisch und gegen Feuchtigkeit beständig. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **2b** zeigte keine Veränderung nach 96stündigem Kontakt mit H_2O , einer wäßrigen KOH-Lösung (pH = 9) oder mit verd. H_2SO_4 (pH = 2). Die Stabilität gegenüber Säuren unterscheidet **2b** von *N*-Acetylpyrrol, das beim Behandeln mit Salzsäure verharzt⁴⁾. Eine besonders hohe Stabilität gegenüber UV-Licht zeigt **3**. Bestrahlt man es in einem Rayonet-Reaktor mehrere Tage mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$), so bleibt das ^{19}F -NMR-Spektrum nahezu unverändert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit 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 HX 60/5-Spektrometer; 1H -NMR: Lösungsmittel: $CDCl_3$, innerer Standard $Si(CH_3)_4$; ^{19}F -NMR: innerer Standard C_6F_6 (Werte auf $CFCl_3$ umgerechnet). δ -Werte in ppm, wobei positive Werte einer Feldaufwärtsverschiebung vom $CFCl_3$ -Signal entsprechen. – Massenspektren: Varian MAT CH 5, 70 eV, Emission 100 μA .

1-Benzoyl-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (2a): In einem 250-ml-Rundkolben werden 8.8 g (15.3 mmol) **1a** in 100 ml wasserfreiem Pentan aufgeschlämmt und unter Argon mit 10.0 g (71.2 mmol) Benzoylchlorid versetzt. Unter kräftigem Rühren erhitzt man 72 h auf $70^\circ C$. Danach destilliert man Lösungsmittel und überschüssiges Benzoylchlorid i. Vak. ab und erhält **2**

als gelblich gefärbte Flüssigkeit. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Destillation über eine Fischer-Spaltrohrkolonne. Ausb. 5.6 g (64%), Sdp. 102.5–103°C/0.005 Torr. – IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1750$ (s) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH arom.}) = 7.6\text{--}8.0$ (m). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 41.9$ (m) und 43.2 (m). – MS: $m/e = 466$ ($(\text{CF}_3\text{S})_4\text{C}_4\text{N}^+$, 2%); 105 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$, 92); 77 (C_6H_5^+ , 100); 69 (CF_3^+ , 11).

$\text{C}_{15}\text{H}_5\text{F}_{12}\text{NOS}_4$ (571.4) Ber. C 31.5 H 0.9 N 2.5 Gef. C 31.2 H 0.9 N 2.6

1-Acetyl-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (**2b**): Wie bei **2a** angegeben, werden 10.4 g (20.6 mmol) **1b** (getrocknet im geschmolzenen Zustand i. Vak.) mit 5.5 g (70 mmol) Acetylchlorid ohne Lösungsmittel bei 20°C 12 h unter Argon umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 8.9 g (85%), Sdp. 76°C/0.3 Torr; $n_D^{22} = 1.4505$. – IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1790$ (s) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 3.0$. – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 41.7$ (m) und 42.9 (m). – MS: $m/e = 466$ ($(\text{CF}_3\text{S})_4\text{C}_4\text{N}^+$, 100%); 397 ($(\text{CF}_3\text{S})_3\text{SC}_4\text{N}^+$, 70); 101 (CF_3S^+ , 65); 69 (CF_3^+ , 50); 43 (CH_3CO^+ , 100).

$\text{C}_{10}\text{H}_3\text{F}_{12}\text{NOS}_4$ (509.3) Ber. C 23.6 H 0.6 N 2.8 Gef. C 23.6 H 0.6 N 3.2

1-Trichloroacetyl-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (**2c**): Wie bei **2b** aufgeführt, werden 9.0 g (17.8 mmol) **1b** mit 9.7 g (53.3 mmol) Trichloroacetylchlorid umgesetzt und gereinigt. Ausb. 8.7 g (80%), Sdp. 87°C/0.02 Torr (173°C/5 Torr); $n_D^{22} = 1.4635$. – IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1800$ (s) cm^{-1} . – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 41.4$ (m) und 42.2 (m). – MS: $m/e = 611$ (M^+ , 19%); 466 ($(\text{CF}_3\text{S})_4\text{C}_4\text{N}^+$, 55); 328 ($(\text{CF}_3\text{S})_2\text{C}_4\text{N}^+$, 29); 145 ($\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})^+$, 25); 117 (CCl_3^+ , 100).

$\text{C}_{10}\text{Cl}_3\text{F}_{12}\text{NOS}_4$ (612.7) Ber. C 19.6 N 2.3 Gef. C 19.1 N 2.4

1-(2-Thenoyl)-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (**2d**): In eine 100-ml-Fingerfalle, ausgestattet mit Rührkern, werden 3.0 g (5.9 mmol) **1b** eingewogen und ca. 12 h bei 20°C/10⁻³ Torr getrocknet. Unter Argon wird eine Lösung von 0.89 g (6.1 mmol) 2-Thenoylchlorid in 25 ml absol. Ether hinzugefügt und 12 h unter Rühren auf 70°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, der Niederschlag mit viel Pentan gewaschen und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird bei 10⁻³ Torr unter Erwärmen in eine U-Rohrfalle kondensiert. Die bei 20°C kondensierende ölige Flüssigkeit ist analysenrein. Ausb. 0.6 g (18%). – IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1730$ (s) cm^{-1} . – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 41.9$ (m) und 43.2 (m).

$\text{C}_{13}\text{H}_3\text{F}_{12}\text{NOS}_5$ (577.5) Ber. C 27.0 H 0.5 N 2.4 Gef. C 25.2 H 0.7 N 2.3

1-(2-Furoyl)-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (**2e**): Wie bei **2d** angegeben, werden 3.0 g (5.9 mmol) **1b** mit 0.87 g (6.7 mmol) 2-Furoylchlorid umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 3.1 g (93%). – IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1740$ (s) cm^{-1} . – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42.1$ (m) und 43.2 (m).

$\text{C}_{13}\text{H}_3\text{F}_{12}\text{NO}_2\text{S}_4$ (561.4) Ber. C 27.8 H 0.5 N 2.5 Gef. C 27.5 H 0.6 N 2.5

1-(Trifluoroacetyl)-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (**2f**): Wie bei **2b** angegeben, werden 3.1 g (6.1 mmol) **1b** mit 8.5 g (40.5 mmol) Perfluoroessigsäureanhydrid umgesetzt und gereinigt. Das erhaltene Produkt wurde nur zu 95% rein erhalten. Ausb. 3.1 g (90%). Sdp. 97°C/17 Torr; $n_D^{22} = 1.4200$. – IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1790$ (s) cm^{-1} . – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3) = 70.3$ (m), $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 41.5$ (m) und 42.3 (m). – MS: $m/e = 563$ (M^+ , 18%); 466 ($(\text{CF}_3\text{S})_4\text{C}_4\text{N}^+$, 12); 97 (CF_3CO^+ , 12); 69 (CF_3^+ , 100).

$\text{C}_{10}\text{F}_{15}\text{NOS}_4$ (563.3) Ber. C 21.3 N 2.5 Gef. C 21.0 N 3.0

1,1'-Oxalylbis[2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol] (**3**): In einem Cariusrohr werden 4.75 g (9.4 mmol) **1b** vorgelegt und mit 0.65 g (5.1 mmol) Oxalylchlorid, gelöst in 20 ml absol. *n*-Hexan, unter Feuchtigkeitsausschluß versetzt. Das evakuierte und abgeschmolzene Cariusrohr wird 12 h auf 70°C erhitzt, wobei **3** als gelbgefärbter Feststoff ausfällt. Er wird mit viel Pentan extrahiert und daraus umkristallisiert. Ausb. 3.3 g (65%), Schmp. 52–53°C. – IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1780$ (s) cm^{-1} . – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 41.4$ (m) und 42.0 (m). – MS: $m/e = 494$

((CF₃S)₄C₄NCO⁺, 100%); 466 ((CF₃S)₄C₄N⁺, 30); 425 ((CF₃S)₃SC₄NCO⁺, 75); 393 ((CF₃S)₃C₄NCO⁺, 26); 356 ((CF₃S)₂S₂C₄N⁺, 48); 69 (CF₃⁺, 72).

C₁₈F₂₄N₂O₂S₈ (988.7) Ber. C 21.9 N 2.8 Gef. C 21.3 N 3.1

2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-1-pyrrolylsulfonylisocyanat (4): In einem 100-ml-Rundkolben werden unter Argon 16.4 g (28.6 mmol) **1a** (sorgfältig i. Vak. getrocknet) mit 24.4 g (172.4 mmol) Chlorsulfonylisocyanat bei 20 °C 12 h unter Rühren umgesetzt. Anschließend zieht man überschüssiges ClSO₂NCO i. Vak. ab und kondensiert das Reaktionsprodukt i. Vak. in eine Falle. Die gelbe Flüssigkeit wird über eine Fischer-Spaltrohrkolonne destilliert. Ausb. 15.4 g (94%), Sdp. 56.5 °C/0.001 Torr. Die außerordentlich hydrolyseempfindliche Flüssigkeit wurde außer durch das ¹⁹F-NMR- und IR-Spektrum auch noch durch die kontrollierte Hydrolyse an feuchter Luft zum Sulfonamid **5** charakterisiert. – IR: 2260 (s), 1450 (s), 1370 (s), 1100 (s), 1060 (s), 1040 (s), 760 (s), 660 (s) cm⁻¹. – ¹⁹F-NMR: δ(CF₃S) = 41.0 (m) und 41.8 (m).

2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-1-pyrrolylsulfonamid (5): In einem 100-ml-Becherglas werden 6.0 g (10.48 mmol) **4** unter häufigerem Umschwenken bei 20 °C an feuchter Luft belassen. Nach mehreren Stunden entstehen unter CO₂-Abgabe quantitativ farblose Kristalle, die aus *n*-Hexan umkristallisiert werden. Ausb. 5.5 g (96%). Schmp. 55–56 °C, Sdp. 91 °C/0.005 Torr. – IR: 3460 (ms), 3325 (ms), 1555 (m), 1430 (ms), 1160 (vs, br), 1100 (vs, br), 1060 (s), 1040 (s), 950 (s, br), 760 (ms), 650 (ms) cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ(NH) = 5.95 (m). – ¹⁹F-NMR: δ(CF₃S) = 42.3 (m) und 43.2 (m). – MS: *m/e* = 546 (M⁺, 12%); 467 ((CF₃S)₄C₄NH⁺, 98); 398 ((CF₃S)₃SC₄NH⁺, 100); 329 ((CF₃S)₂S₂C₄NH⁺, 21); 260 (CF₃SS₂C₄NH⁺, 22); 80 (SO₂NH₂⁺, 22); 79 (SO₂NH⁺, 11); 69 (CF₃⁺, 48).

C₈H₂F₁₂N₂O₂S₅ (546.4) Ber. C 17.6 H 0.4 N 5.1 Gef. C 18.1 H 0.4 N 5.0

¹⁾ XV. Mitteil.: M. R. C. Gerstenberger und A. Haas, J. Fluorine Chem. **23**, 525 (1983).

²⁾ Chemisches Institut der Jagiellonischen Universität, 30-060 Krakau, Polen.

³⁾ A. Haas, Chem.-Ztg. **106**, 239 (1982).

⁴⁾ G. L. Ciamician und M. Dennstedt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**, 2348 (1883).

⁵⁾ S. Dorn, P. Eggenberg, M. R. C. Gerstenberger, A. Haas, U. Niemann und P. Zobrist, Helv. Chim. Acta **62**, 1442 (1979).