

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

## **N-Funktionalisierung von 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol**

Alois Haas\* und Christiane Klare

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 21. Februar 1985

Umsetzungen von 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (**2a**) mit NaOCl bzw. NaOBr führen zu den *N*-Halogenverbindungen **2c** und **d**. Fluorierung von **2c** mit NaF/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liefert **2e**. Durch metathetische Reaktion bildet **2c** mit KCN, KOCN, AgSeCN bzw. NaX (X = SCN, NH<sub>2</sub> und SH) **2f–k**. Die unterschiedlich stabilen Verbindungen zerfallen, wie am Beispiel von **2i** gezeigt, zum 2,2'-Bipyrrrol **3** und X<sub>2</sub>, hier (SCN)<sub>x</sub>. Mit den Isocyanaten CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NCO und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCO liefert **2j** die Harnstoffe **4a, b**. In siedendem CCl<sub>4</sub> in Gegenwart von Pyridin setzt sich **2a** bzw. **2b** mit Cl<sub>3</sub>S<sub>3</sub>N<sub>3</sub> zu **5** um, das mit Butadien genau wie **2f** in einer [4 + 2]-Cycloaddition in **6a, b** übergeht. Keine Halogenierungseigenschaften zeigen **2c, e**, sondern sie bilden photochemisch unter HX (X = Cl, F)-Abspaltung mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> in guten Ausbeuten **7**. Unter Wanderung einer CF<sub>3</sub>S-Gruppe entsteht aus **2c** und Silberphthalimid **8**. Die Oxidation von **2a** mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CrO<sub>3</sub> führt zu **9**. Die Konstitutionen von **2g–i** und **8** werden diskutiert; ein Vergleich zwischen Chlor und **1** wird vorgenommen.

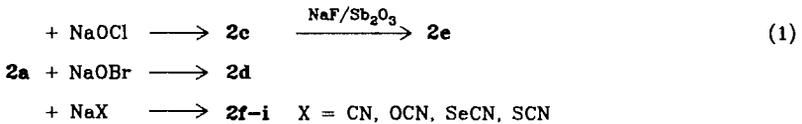
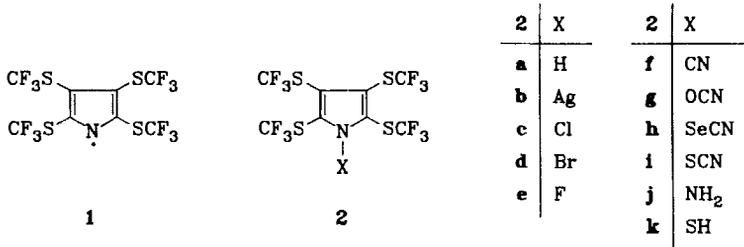
(Perhalomethylthio)heterocycles, XXII<sup>1)</sup>

### **N-Functionalisation of 2,3,4,5-Tetrakis(trifluoromethylthio)pyrrole**

Reactions of 2,3,4,5-tetrakis(trifluoromethylthio)pyrrole (**2a**) with NaOCl or NaOBr yield the *N*-halogenated compounds **2c** and **d**. Fluorination of **2c** with NaF/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gives **2e**. By metathetical reaction **2c** forms **2f–k** with KCN, KOCN, AgSeCN or NaX (X = SCN, NH<sub>2</sub>, SH). The variable stable derivatives decompose as proved for **2i** into 2,2'-bipyrrrole **3** and X<sub>2</sub>, here (SCN)<sub>x</sub>. **2j** reacts with the isocyanates CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NCO and C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCO to give the urea derivatives **4a, b**. In boiling CCl<sub>4</sub> in the presence of pyridine with Cl<sub>3</sub>S<sub>3</sub>N<sub>3</sub> **2a** or **2b** forms **5**, which reacts similar to **2f** with butadiene in a [4 + 2] cycloaddition to give **6a, b**. No halogenating properties are shown by **2c, e**. They form photochemically with C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, pyrrole **7** in good yields under HX (X = Cl, F) elimination. By rearrangement of a CF<sub>3</sub>S group **2c** provides **8** with silver phthalimide. Oxidation of **2a** with conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CrO<sub>3</sub> yields **9**. Constitutions of **2g–i** and **8** are discussed, a comparison between **1** and chlorine is undertaken.

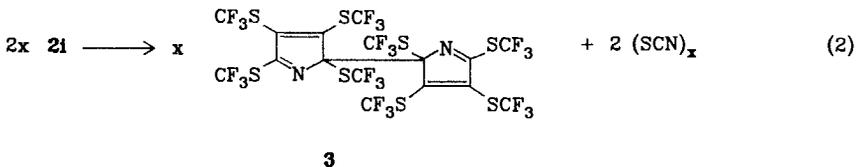
Auf das parahalogenartige<sup>2)</sup> Verhalten des Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol-Radikals (**1**) ist bereits früher hingewiesen worden<sup>3,4)</sup>. Mit der Synthese von 1-Chlor-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol<sup>5)</sup> (**2c**) wurde ein Synthon zugäng-

lich, das eine mannigfaltige Derivatisierung erlaubt. Durch Umsetzung von in  $\text{CCl}_4$  gelöstem **2a** mit einer wäßrigen  $\text{NaOCl}$ -Lösung bei  $0^\circ\text{C}$  bilden sich 84% **2c**<sup>5)</sup>. Analog erhält man aus **2a** und in situ hergestelltem  $\text{NaOBr}$  bei  $-10^\circ\text{C}$  **2d** mit 74% Ausbeute. Die Fluorierung von **2c** zu **2e** gelang durch Umsetzung mit gut getrocknetem  $\text{NaF}$  in Gegenwart katalytischer Mengen  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  bei  $23^\circ\text{C}$  (48 h schütteln) oder im Cariusrohr bei  $35^\circ\text{C}$  (3 h tempern) gemäß (1).

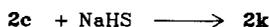
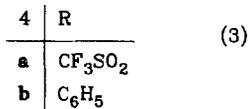
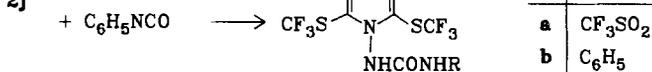
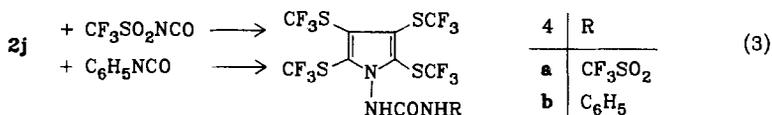
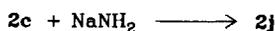


Alle Versuche, ein N-I-Derivat von **1** durch Umsetzung von **2b** mit  $\text{I}_2$  oder **2c** mit  $\text{MI}$  ( $\text{M} = \text{Na, K}$ ) bzw. **2a** mit  $\text{HOI}$  (erhalten aus  $\text{I}_2$  und  $\text{HIO}_3$ ) herzustellen, schlugen fehl und führten zu 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octakis(trifluormethylthio)-2,2'-bi-2H-pyrrol (**3**)<sup>6)</sup>. Vermutlich tritt das N-I-Derivat in Lösung intermediär auf, aber beim vorsichtigen Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. treten Ioddämpfe auf, die auf einen Zerfall hinweisen.

Durch metathetische Reaktion von **2c** mit  $\text{KCN}$ ,  $\text{KOCN}$ ,  $\text{AgSeCN}$  und  $\text{NaSCN}$  entstehen in guten Ausbeuten **2f-i**. Während dieser Umsetzungen darf das schwach sauer reagierende **2a** nicht auftreten; daher muß alkali- und wasserfrei gearbeitet werden. Ansonsten erfolgt Zersetzung von z. B. **2i** zu **3** und  $(\text{SCN})_x$  in Analogie zum Zerfall von  $\text{F}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SSCN}$  zu  $\text{CF}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SCF}_n\text{Cl}_{3-n}$  und  $(\text{SCN})_x$ <sup>7,8)</sup> gemäß (2).



Bei der Umsetzung von **2c** mit  $\text{NaNH}_2$  erhält man in guten Ausbeuten **2j** in Form farbloser Kristalle, die sich nicht sublimieren lassen und an Luft zu einer roten Flüssigkeit zerfließen. Mit Isocyanaten wie z. B.  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$  bildet es die entsprechenden Harnstoffe **4a, b**.

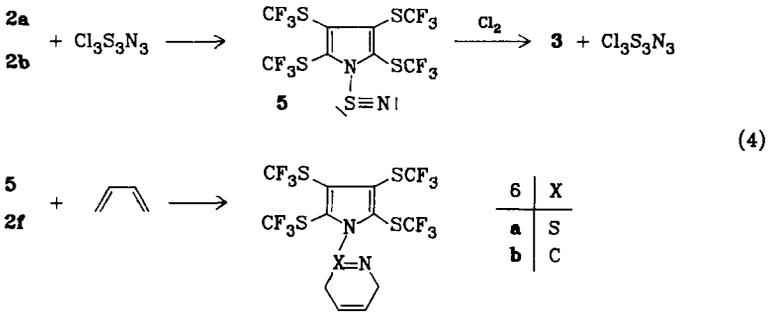


Frisch hergestelltes, gut getrocknetes NaHS reagiert im Überschuß mit **2c** in  $\text{CCl}_4$  zu **2k**, das sehr instabil ist und in **3**, **2a**,  $\text{H}_2\text{S}$  und Schwefel zerfällt. Während in der organischen Chemie sowohl Carbodiimide als auch Cyanamide bekannt sind, kennt man in der  $\text{S}^{\text{IV}}-\text{N}$ -Chemie bisher lediglich Derivate des Schwefeldiimids<sup>9</sup>. Verbindungen mit einer Thiazylaminogruppe sind unbekannt geblieben. Hinweise für die Existenz solcher Stoffe konnten durch Umsetzung von  $(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_2\text{NH}$  mit  $\text{Cl}_3\text{S}_3\text{N}_3$  in siedendem  $\text{CCl}_4$  erbracht werden. Hierbei entsteht als Endprodukt  $\text{C}_6\text{F}_5\text{SN}=\text{S}=\text{NSC}_6\text{F}_5$ , wobei vermutlich intermediär  $(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_2\text{N}-\text{S}\equiv\text{N}$  auftritt, das aber unbeständig ist und sich zum entsprechenden Schwefeldiimid<sup>10</sup> umlagert. Zur Synthese von Substanzen mit einer  $=\text{N}-\text{S}\equiv\text{N}$ -Gruppe muß daher ein Imin mit sehr stabilen Element-Stickstoff-Bindungen verwendet werden. Als solch ein Imin könnte **2a** reagieren. Tatsächlich entsteht bei der Umsetzung von **2a** mit  $\text{Cl}_3\text{S}_3\text{N}_3$  in siedendem  $\text{CCl}_4$  und Pyridin als HCl-Fänger 1-Thiazyl-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (**5**), das sich auch aus **2b** und  $\text{Cl}_3\text{S}_3\text{N}_3$  in mäßigen Ausbeuten bildet. **5** ist Molmassenbestimmungen zufolge monomer und reagiert mit  $\text{Cl}_2$  zu **3** und  $\text{Cl}_3\text{S}_3\text{N}_3$  gemäß (4). Offensichtlich bedarf es zur Stabilisierung der Thiazylgruppe eines elektronegativen und sterisch anspruchsvollen Restes. Die chemische Verwandtschaft der beiden Parahalogene  $-\text{C}\equiv\text{N}$  und  $-\text{S}\equiv\text{N}$  kann am Beispiel von **5** und **2f** demonstriert werden. Beide Substanzen sind anders als  $\text{ClCN}$  bzw.  $\text{ClSN}$  bei  $20^\circ\text{C}$  stabil und neigen nicht zur Trimerisierung. Die ermittelten physikalischen Daten zeigen eine recht gute Übereinstimmung (Tab. 1).

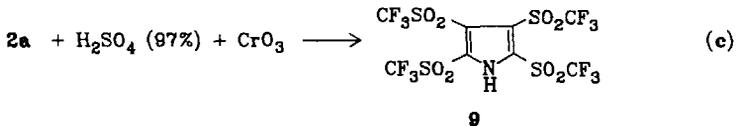
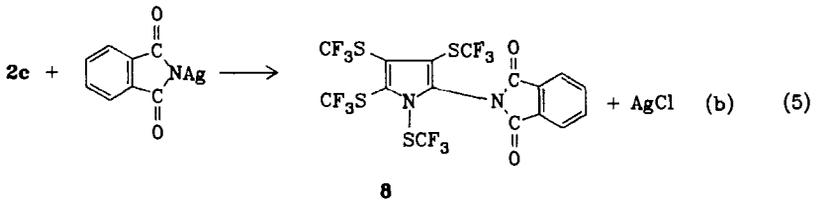
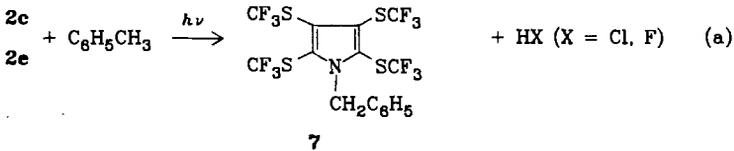
Tab. 1. Eigenschaften der  $\text{S}\equiv\text{N}$ - und  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Derivate **5** und **2f**

|                                   | 5   | 2f  |
|-----------------------------------|---|---|
| Farbe                             | dunkelvioletten Kristalle                                     | rubinrote Kristalle   |
| Schmp.                            | $76^\circ\text{C}$  | $85^\circ\text{C}$  |
| Sublimation                       | $20^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr<br>( $\approx 1$ g pro Woche) | $20^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr<br>( $\approx 1$ g pro Woche) |
| $^{19}\text{F}$ -NMR              |   |   |
| $\delta(2,5-\text{CF}_3\text{S})$ | 42.20   | 42.46   |
| $\delta(3,4-\text{CF}_3\text{S})$ | 43.26   | 43.43   |
| Massenspektrum                    | $\text{M}^+$ 512 (-), $[\text{M} - \text{SN}]^+$<br>(91%)     | $\text{M}^+$ 492 (12%), $[\text{M} - \text{CN}]^+$<br>(87%)   |

Mit Butadien gehen beide Moleküle eine  $[4 + 2]$ -Addition ein und liefern **6a, b**.



Weder **2c** noch **2e** sind Chlorierungs- bzw. Fluorierungsagenzien. Sie reagieren mit Toluol unter dem Einfluß von UV-Licht in einer photochemischen Reaktion unter HX-Abspaltung und Bildung von 1-Benzyl-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (**7**). Mit Silberphthalimid setzt sich **2c** zwar unter AgCl-Abspaltung um, es bildet sich aber nicht das *N*-substituierte Derivat, sondern es erfolgt Substitution in 2-Stellung zu **8** unter Wanderung einer CF<sub>3</sub>S-Gruppe aus der 2- in die 1-Position gemäß (5b).



Die Oxidation von **2a** mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und CrO<sub>3</sub> bei 20°C (12 h) führt zu 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylsulfonyl)pyrrol (**9**). Die Verbindungen **2c–e** zeigen die Stabilitätsreihe **2c** > **2e** > **2d**, wobei lediglich **2d** bei 20°C in **3** und Br<sub>2</sub> zerfällt. Diese Stabilitäten sind denen von Cl–Cl, Cl–F und Br–Cl vergleichbar, wobei sich nur Br–Cl leicht wieder in Cl<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub> zersetzt. Ähnlich verhalten sich **2f–i**.

Hier ist **2f** in Analogie zu ClCN thermisch am beständigsten. Diese Zerfallsreihen weisen erneut auf das chlorähnliche Verhalten von **1** hin.

Die Konstitutionen von **2g–i** werden durch die IR-Spektren belegt, die im Bereich 2380–2140  $\text{cm}^{-1}$  nur schwache Banden aufweisen. Man findet für **2g**  $\nu(\text{OCN}) = 2354$  (w), 2276 (w), für **2h**  $\nu(\text{SeCN}) = 2281$  (w), und für **2i**  $\nu(\text{SCN}) = 2190$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ , charakteristisch für die Gruppen  $-\text{OCN}$ ,  $-\text{SeCN}$  und  $-\text{SCN}$ ; die entsprechenden isomeren Formen zeigen im allgemeinen starke, breite Banden, und zwar  $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{O})^{11)} = 2269 \pm 6$  (s),  $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{Se})^{12)} = 2050-2080$  (s) und  $\nu(\text{NCS})^{13)} = 1950-2005$   $\text{cm}^{-1}$  (s, br). In **2f** tritt  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  als schwache Bande bei 2270  $\text{cm}^{-1}$  auf und ist mit  $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2219$   $\text{cm}^{-1}$  in ClCN<sup>14)</sup> vergleichbar. Ähnlich liegt  $\nu(\text{S}\equiv\text{N})$  in **5** bei 1334 (w) und in ClS $\equiv\text{N}$ <sup>15)</sup> bei 1322  $\text{cm}^{-1}$ .

Auch die Massenspektren weisen eindeutig auf die Normalform der Parahalogen-Reste von **2g–i** hin. In allen Spektren tritt das Bruchstück  $\text{M}^+ - \text{CN}$  mit einer Intensität von 8, 12 bzw. 5% auf.

Die Konstitution von **8** ist an Hand des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums ermittelt worden. Hierbei werden die Signale bei  $-38.97$ ,  $-42.08$  und  $-43.24$  in Übereinstimmung mit **3** den  $\text{CF}_3\text{S}$ -Gruppen in 5-, 4- und 3-Stellung zugeordnet. Die bei  $-49.90$  ppm auftretende chemische Verschiebung liegt im  $\text{CF}_3\text{SN}$ -Bereich<sup>16)</sup> und erscheint in Pentakis(trifluormethylthio)pyrrol<sup>4)</sup> bei  $-49.32$  ppm. Durch den starken Elektronenzug der  $\text{CF}_3\text{S}$ -Gruppe in 1-Position beobachtet man eine Tieffeldverschiebung der Signale der übrigen  $\text{CF}_3\text{S}$ -Substituenten im Vergleich zu **3**.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Feste Substanzen als KBr- oder NaCl-Preßling; Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten. Bruker IFS 85 FT-Gerät. Schwache Banden und Schultern werden nicht aufgeführt. – NMR-Spektren: Bruker WM 250 FT- bzw. Bruker HX 60/5-Spektrometer ( $^{19}\text{F}$ ), interne Locksubstanz  $\text{C}_6\text{D}_6$  oder  $\text{CDCl}_3$ . Interne Standards:  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  TMS,  $^{19}\text{F}$   $\text{CFCl}_3$ ,  $^{77}\text{Se}$   $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ . Negatives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung. – Massenspektren: Varian MAT CH 4 oder 7, 70 eV. Emission 100  $\mu\text{A}$ ; nur wichtige Fragmente werden aufgeführt.

Es wurde stets in einem wasserfreien Reaktionsmedium gearbeitet.

*Darstellung von 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-1-pyrrolcarbonitril (2f), -1-pyrrolamin (2j) und -1-pyrrolthiol (2k) sowie von 1-Cyanato- (2g), 1-Selenocyanato- (2h) und 1-Thiocyanato-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (2i):* In einem 50-ml-Kolben wird eine Lösung von 0.2–0.65 g **2c** in  $\text{CCl}_4$  mit 0.065–0.5 g MX bei 20–45°C umgesetzt. Mit Hilfe einer mit Argon gespülten Umkehrfritte wird der Feststoff abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingengt, wobei das Produkt rein ausfällt (Reaktionsbedingungen und physikalische Daten in Tab. 2, 3).

*Zerfallsreaktion von 2i:* Zu 0.50 g (0.953 mmol) **2i**, gelöst in 30 ml  $\text{CCl}_4$ , werden katalytische Mengen **2a** gegeben, wobei ein rotorangefarbener Feststoff ausfällt, der sich als  $(\text{SCN})_x$  erweist. Nach Abfiltrieren des Feststoffes und Abdestillieren des Lösungsmittels wird **3** isoliert. NMR- und MS-Daten sowie Schmp. stimmen mit den Literaturwerten<sup>6)</sup> überein.

*Zerfallsreaktion von 2k:* Unter Ar werden 1.0 g (2.0 mmol) **2k** bei Raumtemp. aufbewahrt. In 2 h entsteht unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung (nachgewiesen mit Bleiacetatpapier und Geruch) eine Suspension, die durch Filtration getrennt wird. Das Filtrat erweist sich als **2a**. Der Feststoff

besteht aus S<sub>8</sub> (massenspektroskopisch nachgewiesen) und **3**. Letzteres wird aus Pentan umkristallisiert und spektroskopisch identifiziert.

Tab. 2. Reaktionsbedingungen bei der Darstellung von **2f–k** und Analysen

| Produkt<br>(%<br>Ausb.) | Ausgangs-<br>produkt<br>g (mmol) | g MX<br>(mmol)                   | Temp.<br>°C<br>(Zeit<br>h) | Schmp.<br>°C | Summen-<br>formel<br>(Molmasse)  | Analyse |       |      |      |
|-------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|--------------|--|---------|-------|------|------|
|                         |                                  |                                  |                            |              |  | C       | H     | N    |      |
| <b>2f</b> (92)          | 0.5<br>(0.996)                   | 0.065 KCN<br>(0.998)             | 25<br>(6)                  | 85           | C <sub>9</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub><br>(492.35)               | Ber.    | 21.95 | —    | 5.69 |
|                         |                                  |                                  |                            |              |  | Gef.    | 21.85 | —    | 5.6  |
| <b>2g</b> (85)          | 1.0<br>(1.99)                    | 0.18 KOCN<br>(2.20)              | 25<br>(4)                  | 35           | C <sub>9</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>4</sub><br>(508.35)              | Ber.    | 21.26 | —    | 5.51 |
|                         |                                  |                                  |                            |              |  | Gef.    | 20.9  | —    | 5.5  |
| <b>2h</b> (85)          | 1.0<br>(1.99)                    | 0.43 AgSeCN<br>(2.00)            | 25<br>(24)                 | 29           | C <sub>9</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Se<br>(571.3)             | Ber.    | 18.91 | —    | 4.89 |
|                         |                                  |                                  |                            |              |  | Gef.    | 18.8  | —    | 4.7  |
| <b>2i</b> (91)          | 1.0<br>(1.99)                    | 0.17 NaSCN<br>(2.09)             | 25<br>(4)                  | 32           | C <sub>9</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>5</sub><br>(524.4)                | Ber.    | 20.61 | —    | 5.34 |
|                         |                                  |                                  |                            |              |  | Gef.    | 21.0  | —    | 5.3  |
| <b>2j</b> (52)          | 1.0<br>(1.99)                    | 0.5 NaNH <sub>2</sub><br>(12.80) | 25<br>(17)                 | 54           | C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub><br>(482.4) | Ber.    | 19.92 | 0.42 | 5.81 |
|                         |                                  |                                  |                            |              |  | Gef.    | 20.1  | 0.4  | 5.8  |
| <b>2k</b> (30)          | 1.0<br>(1.99)                    | 0.2 NaHS<br>(3.57)               | 45<br>(3)                  | —            | C <sub>8</sub> HF <sub>12</sub> NS <sub>5</sub><br>(499.4)                             | Ber.    | 19.24 | 0.20 | 2.80 |
|                         |                                  |                                  |                            |              |  | Gef.    | 19.3  | 0.4  | 2.5  |

Tab. 3. Spektroskopische Daten von **2f–k**

|                        | <sup>19</sup> F-<br>NMR<br>(δ) | Pyrrol-<br>C | <sup>13</sup> C-NMR (δ) |          | IR (cm <sup>-1</sup> )  | MS <i>m/z</i><br>(rel. Intensität %,<br>Fragment)  |
|------------------------|--------------------------------|--------------|-------------------------|----------|---|--|
|                        |                                |              | CF <sub>3</sub> S       | sonstige |   |  |
| <b>2f</b>              | -42.46                         | 131.0        | 127.91                  | 122.3    | 2270 (m), 1508 (m),<br>1306 (m), 1160 (vs),<br>1105 (vs), 1054 (s),<br>756 (s)                      | 492 (12, M <sup>+</sup> ), 466 (87,<br>M <sup>+</sup> - CN), 423 (59, M <sup>+</sup> -<br>CF <sub>3</sub> ), 189 (34, M <sup>+</sup> - 3SCF <sub>3</sub> )                                   |
|                        | -43.43                         | 123.9        | 128.69                  | (C≡N)    |   |  |
| <b>2g</b>              | -41.8                          | 131.38       | 127.38                  | 125.18   | 1575 (m), 1502 (m),<br>1169 (vs), 1096 (vs),<br>1051 (s), 910 (m),<br>791 (m), 758 (s)              | 508 (2, M <sup>+</sup> ), 466 (95,<br>M <sup>+</sup> - OCN), 439 (2, M <sup>+</sup> -<br>CF <sub>3</sub> ), 205 (31, M <sup>+</sup> - 3SCF <sub>3</sub> )                                    |
|                        | -43.2                          | 124.27       | 128.52                  | (OCN)    |   |  |
| <b>2h<sup>a)</sup></b> | -42.4                          | 127.18       | 127.65                  | 100.66   | 1152 (vs), 1103 (vs),<br>1001 (vs), 889 (m),<br>757 (s), 685 (m)                                    | 571 (18, M <sup>+</sup> ), 545 (12,<br>M <sup>+</sup> - CN), 502 (3, M <sup>+</sup> -<br>CF <sub>3</sub> ), 466 (95, M <sup>+</sup> - SeN),<br>268 (15, M <sup>+</sup> - 3SCF <sub>3</sub> ) |
|                        | -43.5                          | 123.7        | 128.29                  | (SeCN)   |   |  |
| <b>2i</b>              | -42.2                          | 128.5        | 127.44                  | 107.1    | 1497 (m), 1162 (vs),<br>1105 (vs), 1048 (vs),<br>757 (s), 695 (m)                                   | 524 (18, M <sup>+</sup> ), 466 (89,<br>M <sup>+</sup> - SCN), 455 (12,<br>M <sup>+</sup> - CF <sub>3</sub> ), 58 (21, SCN <sup>+</sup> )   |
|                        | -43.4                          | 123.7        | 128.32                  | (SC≡N)   |   |  |
| <b>2j<sup>b)</sup></b> | -44.3                          | 130.58       | 129.2                   | —        | 3431 (br, m), 1620<br>(m), 1427 (m), 1100<br>(vs), 1045 (s), 988<br>(m), 753 (s)                    | 482 (2, M <sup>+</sup> ), 466 (75,<br>M <sup>+</sup> - NH <sub>2</sub> ), 413 (10,<br>M <sup>+</sup> - CF <sub>3</sub> ), 179 (12,<br>M <sup>+</sup> - 3SCF <sub>3</sub> )                   |
|                        | -45.2                          | 123.8        | 128.9                   | —        |   |  |
| <b>2k<sup>c)</sup></b> | -42.23                         | —            | —                       | —        | 1571 (m), 1491 (m),<br>1258 (m), 1170 (vs),<br>1106 (vs), 1001 (s),<br>758 (s), 690 (m),<br>585 (m) | 498 (4, M <sup>+</sup> ), 466 (76,<br>M <sup>+</sup> - SH), 430 (6, M <sup>+</sup> -<br>CF <sub>3</sub> )  |
|                        | -43.47                         | —            | —                       | —        |   |  |

<sup>a)</sup> <sup>77</sup>Se-NMR: δ = 818.28. — <sup>b)</sup> <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.6 (br.). — <sup>c)</sup> <sup>1</sup>H-NMR: δ = 5.23.

*1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (2d)*: Die Lösung von 6.0 g (12.85 mmol) **2a** in 60 ml CCl<sub>4</sub> wird mit einer Lösung von 0.5 g NaOH in 2.4 g Eis und 3.1 g Wasser überschichtet. Unter kräftigem Rühren und Außenkühlung (−10°C) werden 0.63 ml Br<sub>2</sub> auf einmal zugegeben. Nach 20 min trennt man die organische Phase ab, schüttelt die CCl<sub>4</sub>-Phase nochmals schnell mit 10 ml Eiswasser aus und trocknet sie über MgSO<sub>4</sub>. Nach Abdestillieren des CCl<sub>4</sub> werden farblose Kristalle isoliert. Sie sind auch bei tiefen Temperaturen oder in Lösung nur kurze Zeit haltbar. Ausb. 5.2 g (74%), Schmp. 106 ± 1°C. — <sup>19</sup>F-NMR: δ = −42.49, −43.41. — <sup>13</sup>C-NMR: Pyrrol δ = 130.5 (C-2,5), 123.8 (C-3,4), SCF<sub>3</sub> 127.83, 128.90. — IR: 1554 (m), 1494 (m), 1180 (vs), 1159 (vs), 1086 (vs), 755 cm<sup>−1</sup> (s). — MS: *m/z* = 546 (3%, M<sup>+</sup>), 477 (6, M<sup>+</sup> − CF<sub>3</sub>).

C<sub>8</sub>BrF<sub>12</sub>NS<sub>4</sub> (546.4) Ber. C 17.57 N 2.56 Gef. C 17.6 N 2.6

*1-Fluor-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (2e)*: In einem Cariusrohr werden 6.5 g (154.8 mmol) Natriumfluorid, eine Spatelspitze Antimontrioxid und 1.0 g (1.99 mmol) **2c** bei 23°C (48 h) geschüttelt. Aus dem Feststoffgemisch kann im Ölpumpenvak. eine schwach verfärbte Flüssigkeit kondensiert werden. Ausb. 0.73 g (76%), Sdp. 123 ± 1°C/30 Torr, *n*<sub>D</sub><sup>20.5</sup> = 1.4569. — <sup>19</sup>F-NMR: SCF<sub>3</sub> δ = −38.76, −39.80, NF −35.39. — <sup>13</sup>C-NMR: Pyrrol δ = 134.22 (C-2,5), 124.40 (C-3,4), SCF<sub>3</sub> 128.12, 127.28. — IR: 1573 (m), 1501 (m), 1163 (vs), 1094 (vs), 915 (m), 783 (m), 760 cm<sup>−1</sup> (s). — MS: *m/z* = 485 (21%, M<sup>+</sup>), 416 (34, M<sup>+</sup> − CF<sub>3</sub>).

C<sub>8</sub>F<sub>13</sub>NS<sub>4</sub> (485.3) Ber. C 19.80 N 2.89 S 26.40 Gef. C 19.7 N 2.9 S 26.2

*N-[2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-1-pyrrolyl]-N'-(trifluormethylsulfonyl)harnstoff (4a)*: In einem mit Magnetrührstab versehenen 100-ml-Cariusrohr mit Teflonventil werden 1.0 g (2.07 mmol) **2j** in 30 ml Toluol vorgelegt. Anschließend werden bei 10<sup>−3</sup> Torr und −198°C 0.37 g (2.1 mmol) CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NCO einkondensiert. Beim Auftauen des Reaktionsgemisches setzt die Reaktion ein, und ein Feststoff fällt aus. Nachdem das Gemisch Raumtemp. erreicht hat, wird noch 1 h nachgerührt und anschließend das Lösungsmittel abkondensiert. Es bleibt ein fleischfarbener Feststoff zurück. Ausb. 1.3 g (95%), Schmp. 210°C. — <sup>19</sup>F-NMR: SCF<sub>3</sub> δ = −42.79, −43.84, SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 80.06. — <sup>13</sup>C-NMR: Pyrrol δ = 128.05 (C-2,5), 123.70 (C-3,4), SCF<sub>3</sub> 128.17, 127.94, C=O 158.52, SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 120.31. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.7–3.9 (br in CDCl<sub>3</sub>), 6.1–7.1 (br in DMSO). — IR: 3530 (br, m), 3466 (br, m), 1643 (vs), 1576 (s), 1483 (s), 1397 (vs), 1285 (vs), 1196 (vs), 1112 (s), 1081 (s), 755 (m), 698 (m), 620 (s), 579 (s), 530 (m), 470 cm<sup>−1</sup> (m). — MS: *m/z* = 455 (12%, M<sup>+</sup> − 2SCF<sub>3</sub>), 345 (12, M<sup>+</sup> − 3SCF<sub>3</sub>), 191 (16, CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NHCONH<sup>+</sup>), 148 (47, CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>F<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>5</sub> (657.4) Ber. C 18.27 H 0.31 N 6.39 Gef. C 18.3 H 0.3 N 6.1

*N-Phenyl-N'-[2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)-1-pyrrolyl]harnstoff (4b)*: Zu 1.0 g (2.07 mmol) **2j** in 40 ml Toluol werden unter Inertgas 2.47 g (2.076 mmol) Phenylisocyanat getropft. Nach 1 d Rühren bei Raumtemp. ist die Reaktion beendet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein bräunlicher Feststoff, der aus Ether umkristallisiert wird. Ausb. 0.93 g (75%), Schmp. 110°C (Zers.). — <sup>19</sup>F-NMR: δ = −43.1, −44.06. — <sup>1</sup>H-NMR: NH δ = 4.6–5.5 (br), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 6.7–7.4 (m). — IR: 3502 (m), 3423 (m), 1663 (s), 1592 (s), 1529 (m), 1500 (m), 1447 (m), 1434 (m), 1104 (vs), 1047 (vs), 987 (m), 756 (s), 741 (m), 698 cm<sup>−1</sup> (m).

C<sub>15</sub>H<sub>7</sub>F<sub>12</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>4</sub> (601.5) Ber. C 29.95 H 1.16 N 6.98 Gef. C 30.2 H 1.4 N 7.1

*1-Thiazyl-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (5)*

a) In einem mit Magnetrührstab, Dimroth-Kühler mit CaCl<sub>2</sub>-Trockenrohr und beheizbarem Tropftrichter ausgestatteten 250-ml-Zweihalskolben werden 2.0 g (4.28 mmol) **2a**, 0.20 g (2.5 mmol) Pyridin und 60 ml getrocknetes CCl<sub>4</sub> vorgelegt. Der Tropftrichter wird mit 1.13 g (4.6 mmol) Cl<sub>3</sub>S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, gelöst in 45 ml CCl<sub>4</sub>, beschickt und auf 75°C geheizt. Das

monomere ClSN, angezeigt durch Grünfärbung der Lösung, wird innerhalb von 15 min in die Vorlage getropft. Sofort färbt sich das Reaktionsgemisch violett bis schwarz. Es wird noch 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung des Gemisches werden der Feststoff unter Inertgas abfiltriert und das CCl<sub>4</sub> abdestilliert. Es verbleibt ein dunkler Feststoff. Dieser wird mit 50 ml Pentan aufgenommen, wobei nur das gewünschte Produkt in Lösung geht. Nach Abdestillieren des Pentans bleibt das Produkt als dunkelvioletter Feststoff zurück. Ausb. 1.6 g (73%), Schmp. 76 °C.

b) Wie oben beschrieben, werden zu 1.5 g (2.6 mmol) **2b** bei 75 °C innerhalb von 10 min 0.75 g (3.0 mmol) Cl<sub>3</sub>S<sub>2</sub>N<sub>3</sub> getropft. Es wird noch weitere 3 h unter Rückfluß erhitzt. Analog a) wird aufgearbeitet. Ausb. 0.62 g (46%), Schmp. 76 ± 1 °C. — <sup>19</sup>F-NMR: δ = -42.20, -43.26. — <sup>13</sup>C-NMR: Pyrrol δ = 130.7 (C-2,5), 123.2 (C-3,4), SCF<sub>3</sub> 128.3, 128.9. — IR: 1563 (m), 1511 (m), 1398 (m), 1334 (m), 1166 (vs), 1090 (vs), 909 (m), 758 (s), 683 cm<sup>-1</sup> (m). — MS: m/z = 443 (29%, M<sup>+</sup> - CF<sub>3</sub>), 374 (18, M<sup>+</sup> - 2CF<sub>3</sub>).

C<sub>8</sub>F<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (512.4) Ber. C 18.75 N 5.47

Gef. C 18.6 N 5.5 Molmasse 519 ± 4 (Beckmann)

*Umsetzung von 5 mit Chlor:* In eine Lösung von 0.50 g (0.98 mmol) **5** in 50 ml CCl<sub>4</sub> wird unter Feuchtigkeitsausschluß innerhalb 1 h bei Raumtemp. trockenes Chlor geleitet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein Feststoff, aus dem S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> (Schmp. 92 ± 1 °C; Lit.<sup>17)</sup> 91 °C) sublimiert wird. Der Rückstand wird aus Pentan umkristallisiert. NMR- und massenspektroskopische Daten sowie Schmp. stimmen mit Literaturwerten von **3<sup>9</sup>** überein.

*3,6-Dihydro-1-[2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)-1-pyrrolyl]-1λ<sup>4</sup>,2-thiazin (6a):* In ein 200-ml-Cariusrohr mit Teflonventil und Magnetrührstab werden 1.7 g (3.32 mmol) **5** gefüllt. Anschließend werden bei 10<sup>-2</sup> Torr und -196 °C 0.58 g (10.7 mmol) Butadien in die Bombe kondensiert. Nach Auftauen des Reaktionsgemisches auf Raumtemp. wird unter Rühren langsam auf 90 °C erwärmt. Nach 3 h wird das Lösungsmittel abdestilliert. Es verbleibt ein grau-violetter Feststoff, der aus Benzol umkristallisiert wird. Ausb. 0.53 g (28%), Schmp. 54 ± 1 °C, violette Kristalle. — <sup>19</sup>F-NMR: δ = -42.73, -43.62. — <sup>13</sup>C-NMR: Pyrrol δ = 129.9 (C-2,5), 123.2 (C-3,4), SCF<sub>3</sub> 128.1, 128.8, NCH<sub>2</sub> 37.1, SCH<sub>2</sub> 32.9, C=C 126.1, 125.85. — <sup>1</sup>H-NMR: NCH<sub>2</sub> δ = 4.0 (br, s), SCH<sub>2</sub> 3.2 (br, s), HC=CH 5.6–5.9 (m). — IR: 1558 (m), 1149 (vs), 1101 (vs), 1055 (s), 971 (s), 758 cm<sup>-1</sup> (s).

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>F<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (566.5) Ber. C 25.44 H 1.07 N 4.95 Gef. C 25.0 H 0.9 N 4.6

*3,6-Dihydro-2-[2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)-1-pyrrolyl]pyridin (6b):* In einem Cariusrohr wie vorstehend wird auf 1.0 g (2.03 mmol) **2f** in 30 ml Toluol bei 10<sup>-3</sup> Torr und -196 °C 1.0 g (18.5 mmol) Butadien kondensiert. Anschließend wird auf 95 °C aufgeheizt und 3 h bei dieser Temp. gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und ein orangefarbener Feststoff erhalten. Dieser wird aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.30 g (27%) orangefarbene Kristalle, Schmp. 61 ± 1 °C. — <sup>19</sup>F-NMR: δ = -42.86, -43.86. — <sup>13</sup>C-NMR: Pyrrol δ = 131.01 (C-2,5), 123.30 (C-3,4), SCF<sub>3</sub> 128.11, 128.72, CH=CH 125.99, 125.76, CH<sub>2</sub> 27.4, =NCH<sub>2</sub> 39.53, NC=N 143.5. — <sup>1</sup>H-NMR: CH=CH δ = 5.3–5.7 (m), CH<sub>2</sub>C 3.1 (br, s), =NCH<sub>2</sub> 4.6 (br, s). — IR: 1436 (m), 1336 (m), 1262 (m), 1170 (vs), 1150 (vs), 1107 (vs), 1052 (s), 969 (s), 804 (m), 757 cm<sup>-1</sup> (s). — MS: m/z = 546 (3%, M<sup>+</sup>), 477 (9, M<sup>+</sup> - CF<sub>3</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>F<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (546.4) Ber. C 28.58 H 1.11 N 5.13 Gef. C 28.9 H 1.4 N 5.5

*1-Benzyl-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (7):* Die Lösung von a) 1.0 g (1.99 mmol) **2c** oder b) 1.0 g (2.00 mmol) **2e** in 50 ml Toluol wird unter Bestrahlung (Philips HPX 57203 B/00, 125 W) **2d** unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Toluols

wird ein gelbes Öl erhalten, das über eine Fischer-Spaltrohrkolonne destilliert wird. Ausb. a) 0.50 g (45%) gelbes Öl, b) 0.40 g (35%). Sdp. 91–92°C/0.005 Torr,  $n_D^{20.5} = 1.4554$ . —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -42.90$  (C-2,5),  $-43.93$  (C-3,4). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{C}_6\text{H}_5$   $\delta = 7.90-8.35$  (m),  $\text{CH}_2$  4.6 (s). — IR: 1496 (m), 1150 (vs), 1101 (vs), 1052 (s), 1001 (m), 756 (s), 735 (m), 695  $\text{cm}^{-1}$  (m). — MS:  $m/z = 557$  (37%,  $\text{M}^+$ ), 488 (10,  $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ ), 91 (56,  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_7\text{F}_{12}\text{NS}_4$  (557.5) Ber. C 32.32 H 1.26 N 2.51 Gef. C 32.50 H 1.40 N 2.52

*N*-[1,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-2-pyrrolyl]phthalimid (**8**): Zu 0.70 g (1.395 mmol) **2c** in 10 ml Ether werden unter Inertgas 0.35 g (1.377 mmol) Phthalimid-Silbersalz, gelöst in 50 ml Ether, gegeben. Anschließend wird 18 h unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlen wird AgCl abfiltriert und der Ether abdestilliert. Der verbleibende gelbe Feststoff wird bei  $10^{-3}$  Torr und Raumtemp. innerhalb von 3 d fraktioniert sublimiert, wobei **8** schon bei  $10^{-3}$  Torr innerhalb 1 h sublimiert. Ausb. 0.20 g (56%) farbloser Feststoff, Schmp.  $105 \pm 1^\circ\text{C}$ . —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -38.97$ ,  $-42.08$ ,  $-43.24$ ,  $-49.90$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{C}_6\text{H}_4$   $\delta = 8.1$ . — IR: 1789 (m), 1774 (s), 1706 (m), 1470 (m), 1405 (m), 1261 (s), 1155 (vs), 1106 (vs), 1052 (s), 970 (m), 905 (m), 791 (m), 757 (s),  $713 \text{ cm}^{-1}$  (s). — MS:  $m/z = 612$  (31%,  $\text{M}^+$ ), 405 (14,  $\text{M}^+ - 3 \text{CF}_3$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_4\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$  (612.4) Ber. C 31.38 H 0.65 N 4.57 Gef. C 32.0 H 1.0 N 5.3

2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylsulfonyl)pyrrol (**9**): Zu 30 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (97proz.) und 7.8 g (78 mmol)  $\text{CrO}_3$  werden bei  $0^\circ\text{C}$  unter Rühren 3.0 g (6.4 mmol) **2a** getropft, wobei eine Farbänderung von Rot nach Grün beobachtet wird. Hierbei darf keine Gasentwicklung auftreten. Anschließend wird bei Raumtemp. 12 h gerührt. Danach wird mit 100 ml Eiswasser versetzt und fünfmal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die gesamte organische Phase wird zur Neutralisierung mit Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Anschließend wird die Etherphase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben farblose Kristalle, die nochmals mit Pentan gewaschen und aus Ether umkristallisiert werden. Zers.-P.  $245^\circ\text{C}$ . —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -72.48$ ,  $-73.79$ . — IR: 3490 (m), 1395 (vs), 1385 (vs), 1360 (vs), 1210 (vs), 1192 (vs), 1120 (vs), 1094 (vs), 1049 (m), 773 (m), 702 (m), 674 (m), 621 (m), 599 (m),  $585 \text{ cm}^{-1}$  (m). — MS:  $m/z = 595$  (10%,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_8\text{HF}_{12}\text{NO}_8\text{S}_4$  (595.3) Ber. C 16.14 H 0.17 N 2.35 Gef. C 16.10 H 0.20 N 2.30

- <sup>1)</sup> XXI. Mitteil.: K. Cibura, M. R. C. Gerstenberger, A. Haas und B. Kirste, J. Heterocycl. Chem., im Druck.
- <sup>2)</sup> A. Haas, The Element Displacement Principle: A New Guide in *p*-Block Element Chemistry, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **28**, 167 (1984).
- <sup>3)</sup> A. Haas und A. Kolasa, Chem. Ber. **117**, 1896 (1984).
- <sup>4)</sup> D. M. Ceacareanu, M. R. C. Gerstenberger und A. Haas, Chem. Ber. **116**, 3325 (1983).
- <sup>5)</sup> A. Haas, C. Klare und H.-U. Krächter, J. Heterocycl. Chem., im Druck.
- <sup>6)</sup> M. R. C. Gerstenberger, A. Haas, B. Kirste, C. Krüger und H. Kurrek, Chem. Ber. **115**, 2540 (1982).
- <sup>7)</sup> H. J. Emeléus und A. Haas, J. Chem. Soc. **1963**, 1272.
- <sup>8)</sup> A. Haas und W. Klug, Chem. Ber. **101**, 2609 (1968).
- <sup>9)</sup> A. Haas und R. Walz, Chem. Ber. **118**, 3248 (1985).
- <sup>10)</sup> A. Golloch und M. Kuss, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 1280 (1972).
- <sup>11)</sup> L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 207, Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- <sup>12)</sup> K. Michelsen, Acta Chem. Scand. **17**, 1811 (1963).
- <sup>13)</sup> G. Dahms, A. Haas und W. Klug, Chem. Ber. **104**, 2732 (1971).
- <sup>14)</sup> W. O. Freitag und E. R. Nixon, J. Chem. Phys. **24**, 109 (1956).
- <sup>15)</sup> O. Glemser und H. Rieckert, Z. Anorg. Allg. Chem. **307**, 323 (1961).
- <sup>16)</sup> A. Haas und D.-Y. Oh, Chem. Ber. **100**, 480 (1967).
- <sup>17)</sup> G. G. Alanyl, A. J. Banister und B. Bell, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 2399.

[39/85]