

## Bis(trifluormethyl)sulfin, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{SO}$ : Additionsreaktionen mit Aminen, Alkoholen, Halogenwasserstoffen und Dienen

Michael Schwab und Wolfgang Sundermeyer\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 17. Februar 1986

Im Gegensatz zu anderen Sulfinen reagiert Bis(trifluormethyl)sulfin ([Bis(trifluormethyl)methylen]sulfoxid, **7**) mit Aminen, Alkoholen und Chlorwasserstoff zu den entsprechenden Sulfin säurederivaten (**1–3**; **4–6, 8, 9**; **10**). Die Umsetzung mit Bromwasserstoff führt über eine Redox-Reaktion zu C-bromiertem Sulfenylbromid **11** und Sulfinylbromid **14**. Mit 2,3-Dimethylbutadien und Cyclopentadien reagiert **7** zu den entsprechenden Cycloaddukten **16** und **18**, die sich mit *m*-Chlorperbenzoesäure zu den cyclischen Sulfonylen **17** und **19** oxidieren lassen.

### Bis(trifluoromethyl)sulfine, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{SO}$ : Addition Reactions with Amines, Alcohols, Hydrogen Halides, and Dienes

Contrary to other sulfines, bis(trifluoromethyl)sulfine (bis(trifluoromethyl)methylene sulfide, **7**) reacts with amines, alcohols, and hydrogen chloride yielding derivatives of the corresponding sulfinic acid (**1–3**; **4–6, 8, 9**; **10**). By the reaction with hydrogen bromide the C-brominated sulfonyl bromide **11** and sulfinyl bromide **14** are formed via a redox reaction. **7** reacts with 2,3-dimethylbutadiene and cyclopentadiene to give the corresponding cyclic adducts **16** and **18**, respectively, which with *m*-chloroperbenzoic acid could be oxidized to the cyclic sulfonyls **17** and **19**.

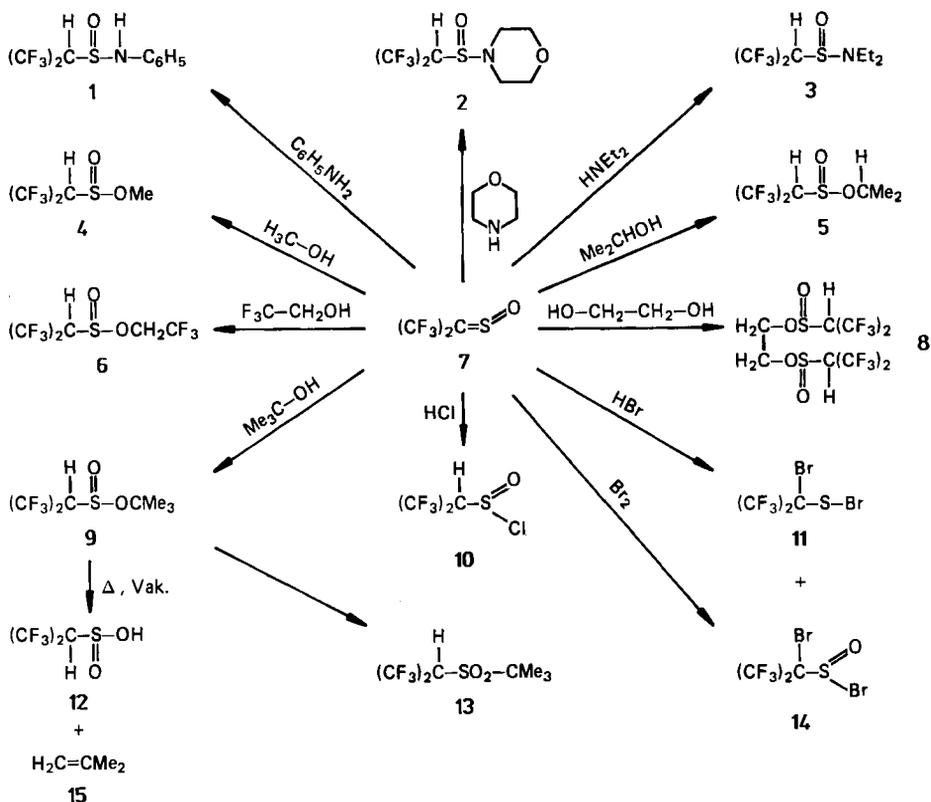
Kürzlich berichteten wir über einige Darstellungsmethoden und erste Reaktionen von Bis(trifluormethyl)sulfin ([Bis(trifluormethyl)methylen]sulfoxid, **7**)<sup>1a–c</sup>. Wir stellen nun weitere, für die Substanzklasse der Sulfine zum Teil ungewöhnliche, Umsetzungen vor.

Prinzipiell kann der Angriff einer nucleophilen Verbindung auf Sulfine sowohl am Kohlenstoff- als auch am Schwefelatom erfolgen. Während der carbophile Angriff jedoch auf Sulfine beschränkt scheint, die eine Abgangsgruppe am Sulfin-Kohlenstoffatom besitzen<sup>2–4</sup>, oder zu Produkten führt, die keinen Schwefel mehr enthalten<sup>5</sup>, ist der thiophile Angriff häufiger anzutreffen<sup>6–10</sup>. Auch wir konnten bei der Reaktion von **7** mit Nucleophilen bisher nur den thiophilen Angriff beobachten.

### Reaktion mit Aminen

Sulfine werden häufig durch 1,2-Dehydrochlorierung von Sulfin säurechloriden mittels tertiärer Amine hergestellt<sup>11</sup>, eine Methode, die eine gewisse Resistenz der

Sulfine gegenüber diesen Basen voraussetzt. Unsere Untersuchungen ergaben im Gegensatz dazu eine starke Reaktionsfähigkeit von **7** gegenüber sowohl tertiären wie auch anderen Aminen. Mit Anilin erhält man in guter Ausbeute das entsprechende Sulfin säureanilid **1**. Die während der Reaktion auftretende orangefarbene Farbe der Reaktionslösung konnten wir bereits früher<sup>1c)</sup> bei der Umsetzung mit anderen Aromaten beobachten und als Hinweis auf Charge-transfer-Wechselwirkungen werten.



Morpholin reagiert definiert zu Sulfin säuremorpholid **2**. Das Produkt zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam, bei  $0^\circ\text{C}$  ist es jedoch monatelang haltbar.

Das Sulfin säure-*N,N*-diethylamid **3**, hergestellt aus **7** und Diethylamin, ist allerdings selbst bei  $0^\circ\text{C}$  nicht stabil, wir konnten es nur spektroskopisch nachweisen.

Aus der heftigen Reaktion von **7** mit Triethylamin resultierte als zähes, gelbes Öl ein völlig unübersichtliches Produktgemisch, das sich chromatographisch nicht trennen ließ. Auch bei starker Verdünnung und Kühlung verlief die Reaktion nicht einheitlicher. Im Gegensatz dazu reagiert Pentafluoranilin nicht mit **7**.

## Reaktion mit Alkoholen

Sulfinsäureester können aus Sulfinen und Alkoholen bisher offenbar nicht erhalten werden<sup>12)</sup>. Wir fanden jedoch, daß die Nucleophilie der meisten von uns getesteten Alkohole ausreicht, um sich mit **7** glatt zu den Sulfinsäureestern **4**, **5**, **6**, **8** und **9** umzusetzen.

Methanol reagiert sehr heftig, die Umsetzung wird am besten in Dichlormethan ausgeführt. Die Reaktivität von Isopropylalkohol und *tert*-Butylalkohol ist geringer; nach einigen Stunden bei Raumtemperatur erzielt man einen vollständigen Umsatz.

1,2-Ethandiol reagiert bei entsprechend molarem Einsatz von **7** mit beiden OH-Gruppen zu **8**.

2,2,2-Trifluorethanol muß mit **7** tagelang bei 50°C gerührt werden, um den Sulfinsäureester **6** zu erhalten. Phenol und 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol reagieren nicht mit **7**.

Die Sulfinsäureester sind nicht hydrolyseempfindlich. Die thermische Stabilität ist unterschiedlich. Während **4** sich am Siedepunkt nur langsam zersetzt und **5** bereits stark zerfällt, zeigt **9** ein ungewöhnliches Verhalten. Unter Vakuum bildet sich beim Zerfall hauptsächlich die Sulfinsäure **12** sowie Isobuten (**15**), vermutlich nach Art einer thermischen *cis*-Eliminierung; Erwärmen beschleunigt diesen Vorgang noch erheblich. Beide Zersetzungsprodukte konnten durch Spektrenvergleich eindeutig nachgewiesen werden. Läßt man **9** einige Wochen bei 0°C stehen, erhält man ein Produktgemisch, aus dem wir das Sulfon **13** isolieren konnten.

**6** und **8** können kurzzeitig unzersetzt bis zum jeweiligen Siedepunkt erhitzt werden.

## Reaktion mit Halogenwasserstoffen

**7** reagiert nicht mit Fluorwasserstoff. Weder tagelanges Rühren der reinen Komponenten bei Raumtemperatur, noch der Einsatz verschiedener Lösungsmittel ergaben bisher einen Hinweis auf Addition des Fluorwasserstoffs an **7**. Chlorwasserstoff wird dagegen glatt addiert. Die Reaktion in Diethylether verläuft bereits bei -20°C nahezu quantitativ zum 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propansulfinylchlorid (**10**). Bei der Umsetzung von **7** mit Bromwasserstoff wurden die bereits früher gewonnenen Hinweise auf die hohe Oxidationskraft von **7** bestätigt. Wir erhielten ein Produktgemisch, aus dem wir als zwei Hauptkomponenten 2-Brom-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propansulfinylbromid (**14**) und 2-Brom-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propansulfenylbromid (**11**) identifizieren konnten, beides Produkte, die offensichtlich nach vorausgegangener Reduktion des Sulfin zum Hexafluorthioacetone, bzw. der Oxidation des Bromid-Ions zu Brom (sichtbar auch an der Braunfärbung der Reaktionslösung) entstanden waren. **11** war bereits literaturbekannt<sup>13)</sup>, **14** wurde zum sicheren Nachweis zusätzlich durch Addition von Brom an **7** hergestellt.

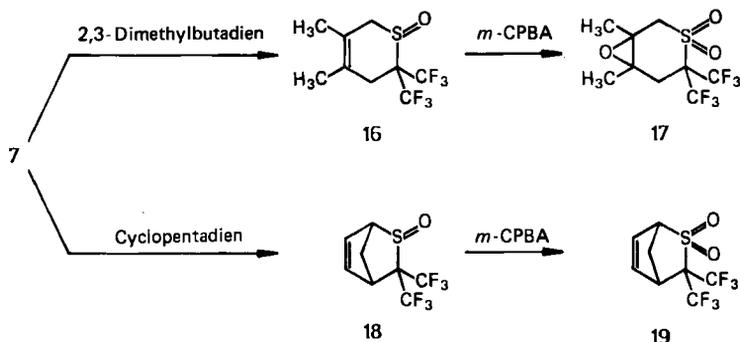
## [4 + 2]-Cycloadditionen

Wir berichteten bereits früher<sup>14)</sup> über die Addition von **1** an Anthracen.

Auch 2,3-Dimethylbutadien und Cyclopentadien reagieren, unverdünnt sogar

heftig, zu den Sulfoxiden **16** und **18**. Die Produkte sind thermisch stabil, die Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure führt bei **18** zum Sulfon **19**; aus **16** erhält man das Sulfon **17** mit epoxidierter Doppelbindung.

Weitere Reaktionen von **7** werden zur Zeit untersucht.



Herrn Dr. R. Geist danken wir für massenspektrometrische Messungen, Herrn Dipl.-Chem. U. Jäger für die Aufnahme der NMR-Spektren. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemischen Industrie und die Alcoa-Foundation stellten Sachmittel, die Firmen BASF Aktiengesellschaft und Hoechst Aktiengesellschaft stellten dankenswerterweise Chemikalien zur Verfügung.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren: FX 90-Q Jeol, interner Standard  $CFCl_3$ ,  $\delta$  (ppm) mit negativem Vorzeichen nach hohem Feld hin verschoben. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit. — Massenspektren: CH 7 Varian MAT und MM-7070 VG. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — Schmelzpunkte und Siedepunkte unkorrigiert.

**1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propansulfinsäureanilid (1)**: 1.17 g (12.6 mmol) Anilin, gelöst in 10 ml  $CH_2Cl_2$ , werden bei 25°C unter Rühren langsam zu einer Lösung von 2.5 g (12.6 mmol) **7** in 5 ml  $CH_2Cl_2$  getropft. Sofort färbt sich die Reaktionslösung orange. Nach 1 h hat sich ein Niederschlag gebildet. Man rührt noch 3 h und zieht dann das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der gelbe Rückstand wird bei  $10^{-3}$  Torr/60°C sublimiert. Farblose, watteartige Substanz, Ausb. 1.8 g (50%), Schmp. 89°C (Zers.). — IR (KBr): 3200 m, 2960 m, 1350 s, 1286 s, br, 1218 s, br, 1130 s, 1100 s  $cm^{-1}$ . —  $^{19}F$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton):  $\delta = -60.9$  (quint,  $J_{FF} \cong J_{FH} = 8.5$  Hz),  $-60.0$  (quint). —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton):  $\delta = 5.2$  (sept,  $J_{FH} = 8.5$  Hz), 7.2 (m), 8.8 (breit). — MS (70 eV):  $m/z = 291$  ( $M^+$ , 11%), 140 (100).

$C_9H_7F_6NOS$  (291.2) Ber. C 37.12 H 2.43 F 39.1 N 4.81 S 11.01  
Gef. C 37.24 H 2.46 F 39.2 N 4.89 S 11.17

**1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propansulfinsäuremorpholid (2)**: Zu 2.5 g (12.6 mmol) **7** in 6 ml  $CH_2Cl_2$  werden unter Rühren 1.1 g (12.6 mmol) Morpholin, gelöst in 8 ml  $CH_2Cl_2$ , zuge-  
tropft. Die Tropfgeschwindigkeit wird so geregelt, daß die Temperatur der Reaktionslösung nicht 34°C übersteigt. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man noch 2 h und zieht dann das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der leicht gelbliche Rückstand wird bei  $10^{-3}$  Torr/40°C sublimiert. Man erhält so die analysenreine Substanz. Farblose Kristalle, Ausb. 2.9 g (81%),

Schmp. 51°C. — IR (KBr): 2940 m, 1371 s, 1280 vs, br, 1229 vs, 1080 s, 1067 cm<sup>-1</sup> s. — <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -61.9 (quint, J<sub>FF</sub> ≅ J<sub>FH</sub> = 12.3 Hz), -60.9 (quint). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.2 (m), 3.8 (m). — MS (70 eV): m/z = 285 (M<sup>+</sup>, <1%), 134 (100).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>S (285.2) Ber. C 29.53 H 3.18 F 40.0 N 4.91 S 11.25  
Gef. C 29.58 H 3.17 F 40.1 N 4.97 S 11.42

*N,N*-Diethyl-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propansulfinsäureamid (3): Zu 3.0 g (15.15 mmol) 7 in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird unter Rühren eine Lösung von 1.11 g Diethylamin in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugegeben. Die Reaktionstemperatur wird mittels eines Eisbades unter 10°C gehalten. Nach Ende des Zutropfens rührt man noch 1 h und zieht dann das Lösungsmittel ab. Zurück bleibt ein zähes, gelbes Öl. Beim Sublimieren (10<sup>-2</sup> Torr/20°C, Kühlfinger -25°C) scheiden sich am Kühlfinger farblose Kristalle ab. Läßt man auf Raumtemp. erwärmen, erhält man wieder eine ölige Substanz, die sich sofort gelb färbt. — <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -61.9 (quint, J<sub>FH</sub> ≅ J<sub>FF</sub> = 8.3 Hz), -60.9 (quint). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.2 (t), 3.3 (q), 3.8 (sept).

1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propansulfinsäure-methylester (4): 2.5 g (12.6 mmol) 7 in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden vorgelegt. Zu dieser Lösung tropft man vorsichtig 0.4 g (12.6 mmol) Methanol. Die Temperatur steigt sprunghaft an, so daß man günstigerweise mit einem Eisbad kühlt. Nach dem Zutropfen wird noch 1/2 h gerührt, dann das Lösungsmittel abgezogen. Zurück bleibt das analysenreine Produkt. Farblose Flüssigkeit, Ausb. 2.4 g (83%), Sdp. (Siwolobow) 140°C (beginnende Zers.). — IR (Gas): 2950 w, 1352 s, 1290 vs, 1106 s, 1009 cm<sup>-1</sup> s. — <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -60.5 (m). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.9 (s), 4.2 (sept). — MS (70 eV): m/z = 230 (M<sup>+</sup>, <1%), 79 (100).

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S (230.1) Ber. C 20.88 H 1.75 F 49.5 S 13.93  
Gef. C 20.98 H 1.84 F 49.8 S 13.73

1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propansulfinsäure-isopropylester (5): Eine Lösung von 0.75 g (12.6 mmol) Isopropylalkohol in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird unter Rühren zu 2.5 g (12.6 mmol) 7 getropft. Die Tropfgeschwindigkeit wird so geregelt, daß die Reaktionstemperatur 30°C nicht überschreitet. Man rührt noch 1.5 h und zieht dann das Lösungsmittel ab. Das zurückbleibende Produkt wird durch fraktionierendes Umkondensieren gereinigt. Farblose Flüssigkeit, Ausb. 2.3 g (71%), Sdp. (Siwolobow) 155°C (starke Zers.). — IR (Gas): 2991 m, 1285 vs, 1250 s, br, 1103 cm<sup>-1</sup> s. — <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -61.0 (m). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.4 (d, J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz), 1.5 (d), 4.0 (sept, J<sub>HF</sub> = 8.3 Hz), 4.6 (sept, J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz). — MS (70 eV): m/z = 259 (M + 1, 1%), 107 (11), 43 (100).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S (258.2) Ber. C 27.91 H 3.12 F 44.15 S 12.24  
Gef. C 28.10 H 3.04 F 43.9 S 12.60

1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propansulfinsäure-(2,2,2-trifluoethylester) (6): Eine Mischung aus 2.5 g (12.6 mmol) 7 und 1.3 g (12.6 mmol) 2,2,2-Trifluoethanol wird unter Rühren 5 d lang auf 50°C erhitzt. Dann zieht man die flüchtigen Komponenten der Reaktionslösung ab und reinigt das anfallende Produkt durch fraktionierende Kondensation. Farblose Flüssigkeit, Ausb. 1.9 g (50%), Sdp. (Siwolobow) 143°C. — IR (Gas): 2960 w, 1410 w, 1350 s, 1285 vs, 1182 vs, 1105 s, 1050 s, 1026 m, 967 cm<sup>-1</sup> w. — <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -74.8 (t, J<sub>FH</sub> = 8.0 Hz), -60.9 (m). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.0 (sept), 4.4 (q). — MS (70 eV): m/z = 298 (M<sup>+</sup>, <1%), 83 (100).

C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>F<sub>9</sub>O<sub>2</sub>S (298.1) Ber. C 20.15 H 1.01 F 57.4 S 10.76  
Gef. C 20.27 H 1.09 F 57.1 S 10.81

Bis(1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propansulfinsäure)-ethylenester (8): Zu einer Lösung von 3.0 g (15.15 mmol) 7 in 6 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 0.47 g (7.5 mmol) 1,2-Ethandiol, gelöst in 5 ml

$CH_2Cl_2$ , zugetropft. Man erhitzt zum Sieden und rührt 30 h lang. Das Lösungsmittel wird abgezogen und zurück bleibt **8** als ölige Flüssigkeit, die bei ca.  $0^\circ C$  bereits erstarrt. Ausb. 1.7 g (90%), Sdp. (Siwolobow)  $187^\circ C$ . — IR (flüssig): 2960 m, 1450 w, 1352 s, 1271 s, 1225  $cm^{-1}$  s, br. —  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -61.1$  (m). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.8$  (m,  $J_{FH} = 8.0$  Hz), 4.2 (d). — MS (70 eV):  $m/z = 459$  (M + 1, 1), 243 (100).

$C_8H_6F_{12}O_4S_2$  (458.2) Ber. C 20.97 H 1.32 F 49.8 S 13.99  
Gef. C 21.38 H 1.28 F 50.8 S 13.70

*1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propansulfinsäure-tert-butylester (9)*: Zu 2.0 g (10.1 mmol) **7** werden bei  $20^\circ C$  unter Rühren 0.75 g (10.1 mmol) *tert*-Butylalkohol, gelöst in 10 ml  $CH_2Cl_2$ , zugetropft. Ein Temperatureffekt ist nicht zu beobachten. Man rührt 8 h bei Raumtemp., kühlt dann die Reaktionslösung auf  $0^\circ C$  und zieht vorsichtig das Lösungsmittel ab. Die zurückbleibende zähe, gelbliche Flüssigkeit besteht hauptsächlich aus **9**. —  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -61.1$  (quint,  $J_{FF} \cong J_{FH} = 7.9$  Hz),  $-60.8$  (quint). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.5$  (s), 3.8 (sept,  $J_{HF} = 7.9$  Hz).

Als Hauptzersetzungsprodukte lassen sich *1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propansulfinsäure (12)* und *Isobuten (15)* nachweisen.

*1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propansulfinylchlorid (10)*: 3.0 g (15.15 mmol) **7** werden in 30 ml absol. Diethylether vorgelegt. Man kühlt auf ca.  $-20^\circ C$  und leitet langsam mit  $H_2SO_4$  und  $P_2O_5$ , getrocknetes HCl-Gas in die Lösung ein, bis kein Temperatureffekt mehr zu beobachten ist. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 3 h bei Raumtemp. gerührt und dann die Hauptmenge Ether vorsichtig i. Vak. abgezogen. Das reine Produkt erhält man durch mehrfaches fraktionierendes Umkondensieren. Farblose Flüssigkeit, Ausb. 3.0 g (86%), Sdp.  $106^\circ C$  (Zers.). — IR (Gas): 1350 s, 1315 s, 1282 vs, 1259 s, 1231 s, 1195 s, 1104 s, 979 w, 905 w, 687 w, 470  $cm^{-1}$  m. —  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -61.1$  (quint,  $J_{FF} \cong J_{FH} = 8.0$  Hz),  $-60.3$  (quint). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 4.6$  (sept). — MS (70 eV):  $m/z = 234$  ( $M^+$ , 18%), 113 (100).

$C_3HClF_6OS$  (234.5) Ber. C 15.36 H 0.43 Cl 15.11 F 48.6 S 13.67  
Gef. C 15.71 H 0.33 Cl 14.77 F 47.6 S 13.66

*tert-Butyl[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]sulfon (13)*: 2.0 g **9** (mit geringen Verunreinigungen) werden in 20 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und 4 Wochen bei  $0^\circ C$  aufbewahrt. Man zieht dann das Lösungsmittel ab und erhält einen zähen, gelben Kristallbrei. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus  $CHCl_3/CCl_4$  fällt **13** als farbloser Feststoff aus. Schmp.  $120^\circ C$  (Zers.). — IR (KBr): 2960 m, 1340 vs, 1320 s, 1260 vs, br, 1240 vs, 1223 s, 1139 vs, 648  $cm^{-1}$  s. —  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -59.8$  (d,  $J_{FH} = 8.1$  Hz). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.5$  (s), 5.8 (sept). — MS (70 eV):  $m/z = 257$  ( $M - 15$ ,  $<1\%$ ), 57 (100).

$C_7H_{10}F_6O_2S$  (272.2) Ber. C 30.89 H 3.70 F 41.9 S 11.78  
Gef. C 30.93 H 3.81 F 42.1 S 11.58

*2-Brom-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propansulfinylbromid (14)*: Zu einer Lösung von 3.0 g (15.15 mmol) **7** in 8 ml  $CH_2Cl_2$  tropft man unter Rühren eine Lösung von 2.4 g (15.15 mmol) Brom in 10 ml  $CH_2Cl_2$ . Die Tropfgeschwindigkeit wird so geregelt, daß die Temperatur nur langsam ansteigt und die Reaktionslösung sich nach jedem Tropfen weitgehend entfärbt. Man rührt noch 4 h bei Raumtemp. und zieht dann das Lösungsmittel ab. Das gelbliche Produkt wird durch fraktionierendes Kondensieren gereinigt. Hellgelbe Flüssigkeit, Ausb. 3.6 g (66%). — IR (Gas): 1315 s, 1260 s, 1225 m, br, 1196 s, 1098  $cm^{-1}$  m. —  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -63.0$  (m). — MS (70 eV):  $m/z = 358$  ( $M + 2$ , 8%), 69 (100).

*3,6-Dihydro-4,5-dimethyl-2,2-bis(trifluormethyl)-2H-thiopyran-1-oxid (16)*: Zu einer Lösung von 3.3 g (17 mmol) **7** in 20 ml  $CH_2Cl_2$  werden unter Rühren 1.3 g (16 mmol) 2,3-

Dimethylbutadien, gelöst in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , so zugetropft, daß die Temperatur der Reaktionslösung nicht über  $30^\circ\text{C}$  ansteigt. Man rührt noch 2 h bei Raumtemp. und zieht dann das Lösungsmittel und überschüssiges 7 i. Vak. ab. Zurück bleibt ein zäher, öliges Rückstand. Dieser wird durch mehrmaliges Herunterkühlen auf  $-196^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht und anschließend bei  $10^{-2}$  Torr/ $30^\circ\text{C}$  sublimiert. Farblose Kristalle, Ausb. 4.1 g (93%), Schmp.  $49^\circ\text{C}$ . — IR (KBr): 2930 m, 2890 m, 1345 s, 1320 s, 12670 s, 1230 s, 1185 s, br, 1128 s, 1070 s, 1040 m,  $418\text{ cm}^{-1}$  s. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -67.5$  (q,  $J_{\text{FF}} = 9.1$  Hz),  $-65.5$  (q). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.8$  (s), 2.4 (d,  $J_{\text{HH}} = 16$  Hz), 2.9 (d,  $J_{\text{HH}} = 16$  Hz), 3.4 (d,  $J_{\text{HH}} = 14$  Hz), 3.8 (d,  $J_{\text{HH}} = 14$  Hz). — MS (70 eV):  $m/z = 280$  ( $\text{M}^+$ , 100%).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{F}_6\text{OS}$  (280.2) Ber. C 38.58 H 3.60 F 40.7 S 11.44  
Gef. C 38.50 H 3.68 F 40.8 S 11.63

3,3-Bis(trifluormethyl)-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-oxid (18): Zu einer Lösung von 3.0 g (15.15 mmol) 7 in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird unter Rühren 1.0 g (15.15 mmol) Cyclopentadien, gelöst in 7 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zugetropft. Die Reaktionstemperatur wird durch ein Eisbad auf ca.  $10^\circ\text{C}$  gehalten. Man rührt noch 1 h bei Raumtemp. und zieht dann das Lösungsmittel i. Vak. ab. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch mehrfaches Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$  und anschließende Vakuumsublimation ( $10^{-3}$  Torr/ $50^\circ\text{C}$ ). Farblose Kristalle, Ausb. 2.9 g (73%), Schmp.  $83^\circ\text{C}$ . — IR (KBr): 1335 s, 1180–1280 vs, 1160 s, 1131 vs, 1100 s, 1065 vs, 1002 s, 972 s, 951 vs,  $902\text{ cm}^{-1}$  s. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -61.7$  (q,  $J_{\text{FF}} = 10.4$  Hz),  $-56.8$  (q). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.5$  (d,  $J_{\text{HH}} = 30$  Hz), 3.2 (d,  $J_{\text{HH}} = 30$  Hz), 3.6 (s), 4.4 (s), 6.3 (m). — MS (70 eV):  $m/z = 264$  ( $\text{M}^+$ , 7%), 215 (100).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{F}_6\text{OS}$  (264.2) Ber. C 36.37 H 2.29 F 43.1 S 12.14  
Gef. C 36.34 H 2.32 F 43.0 S 12.27

1,6-Dimethyl-4,4-bis(trifluormethyl)-7-oxa-3-thiabicyclo[4.1.0]heptan-3,3-dioxid (17): Zu einer Lösung von 1.7 g (6.1 mmol) 16 in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man unter Rühren 2.6 g 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure (14 mmol reine Persäure), gelöst in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Man rührt 20 h bei  $40^\circ\text{C}$ . Bereits zu Reaktionsbeginn fällt *m*-Chlorbenzoesäure aus. Die Reaktionsmischung wird in 100 ml gesättigte  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gegossen und die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Man wäscht diese so lange mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung nach, bis das Waschwasser alkalisch bleibt. Dann wird zweimal mit Wasser gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der farblose Rückstand wird bei  $10^{-3}$  Torr/Raumtemp. sublimiert. Farblose Kristalle, Ausb. 1.4 g (73%), Schmp.  $82^\circ\text{C}$ . — IR (KBr): 1350 vs, 1300 s, 1258 vs, br, 1210 vs, br, 1168 s, 1140 s, 1130 s, 1110 s, 1079 s,  $495\text{ cm}^{-1}$  s. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -66.7$  (q,  $J_{\text{FF}} = 10.3$  Hz),  $-65.0$  (q). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.5$  (s), 2.8 (s), 3.5 (s). — MS (70 eV):  $m/z = 312$  ( $\text{M}^+$ ,  $<1\%$ ), 43 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_3\text{S}$  (312.2) Ber. C 34.62 H 3.23 F 36.5 S 10.27  
Gef. C 34.83 H 3.29 F 36.2 S 10.37

3,3-Bis(trifluormethyl)-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dioxid (19): Zu einer Lösung von 0.5 g (1.9 mmol) 18 in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird eine Lösung von 0.60 g 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure (2.9 mmol reine Persäure) unter Rühren zugetropft. Nach 20 h Rühren arbeitet man die Mischung wie oben beschrieben auf. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Vakuumsublimation ( $10^{-3}$  Torr,  $35^\circ\text{C}$ ). Farblose Kristalle, Ausb. 0.4 g (75%), Schmp.  $148^\circ\text{C}$ . — IR (KBr): 1335 vs, 1282 s, 1255 vs, 1220 vs, 1193 vs, 1161 m,  $1135\text{ cm}^{-1}$  s. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -63.5$  (q,  $J_{\text{FF}} = 12.6$  Hz),  $-59.8$  (q). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.4$  (d,  $J_{\text{HH}} = 12.3$  Hz), 2.9 (d,  $J_{\text{HH}} = 12.3$  Hz), 3.7 (s), 4.1 (s), 6.5 (m). — MS (70 eV):  $m/z = 280$  ( $\text{M}^+$ ,  $<1\%$ ), 147 (100).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{F}_6\text{O}_2\text{S}$  (280.2) Ber. C 34.29 H 2.16 F 40.7 S 11.44  
Gef. C 34.14 H 2.08 F 40.4 S 11.48

## CAS-Registry-Nummern

1: 102150-18-5 / 2: 102150-19-6 / 3: 102150-20-9 / 4: 102150-21-0 / 5: 102150-22-1 / 6: 102150-23-2 / 7: 87108-79-0 / 8: 102150-24-3 / 9: 102150-25-4 / 10: 102150-26-5 / 11: 1539-94-2 / 12: 99648-47-2 / 13: 102150-27-6 / 14: 102150-28-9 / 15: 115-11-7 / 16: 102150-29-8 / 17: 102150-30-1 / 18: 102150-31-2 / 19: 102150-32-3 /  $\text{HNEt}_2$ : 109-89-7 /  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ : 62-53-3 /  $\text{H}_3\text{COH}$ : 67-56-1 /  $\text{Me}_2\text{CHOH}$ : 67-63-0 /  $\text{Me}_3\text{COH}$ : 75-65-0 /  $\text{F}_3\text{CCH}_2\text{OH}$ : 75-89-8 /  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ : 107-21-1 / Morpholin: 110-91-8 / Cyclopentadien: 542-92-7 / 2,3-Dimethylbutadien: 513-81-5

- 
- <sup>1) 1a)</sup> A. Elsäßer und W. Sundermeyer, *Tetrahedron Lett.* **24**, 2141 (1983). — <sup>1b)</sup> A. Elsäßer, W. Sundermeyer und D. S. Stephenson, *Chem. Ber.* **118**, 116 (1985). — <sup>1c)</sup> A. Elsäßer und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118**, 4553 (1985).
- <sup>2)</sup> B. Zwanenburg, L. Thijs und J. Strating, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **89**, 687 (1970).
- <sup>3)</sup> J. F. King und T. Durst, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 585.
- <sup>4)</sup> A. Holm und L. Carlsen, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3203.
- <sup>5)</sup> Shunichi Samejima, *Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd.* **33**, 1 (1983).
- <sup>6)</sup> A. G. Schultz und R. H. Schlessinger, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 747, 748.
- <sup>7)</sup> C. G. Venier, C. G. Gibbs und P. T. Crane, *J. Org. Chem.* **39**, 501 (1974).
- <sup>8)</sup> G. E. Veenstra und B. Zwanenburg, *Tetrahedron* **34**, 1585 (1978).
- <sup>9)</sup> J. A. Loontjes, M. van der Leij und B. Zwanenburg, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **99**, 39 (1980).
- <sup>10)</sup> M. van der Leij, H. J. M. Strijveen und B. Zwanenburg, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **99**, 45 (1980).
- <sup>11)</sup> B. Zwanenburg, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **101**, 1 (1982).
- <sup>12)</sup> E. Krauthausen, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. E11, S. 644, Thieme, Stuttgart 1985.
- <sup>13)</sup> W. J. Middleton und W. H. Sharkey, *J. Org. Chem.* **30**, 1384 (1965).

[36/86]