

# Bis(trifluormethyl)sulfin, $(CF_3)_2C=SO$ : Additionsreaktionen mit Thiolen, Amin-*N*-oxiden, Ethern und 1,3-Dipolen

Michael Schwab und Wolfgang Sundermeyer\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 22. Juni 1987

Bis(trifluormethyl)sulfin ([Bis(trifluormethyl)methylen]sulfoxid, **8**) reagiert mit Thiolen über intermediäre Sulfinensäure-*S*-ester, z. B. **6** und **7**, zu unsymmetrisch substituierten Disulfanen **1** und **2**. Der Sulfinensäure-ethylester **9** entsteht sowohl bei UV-Bestrahlung von **8** in Ethern, als auch direkt aus **8** und Ethanol. Aus Pyridin-*N*-oxid wird über ein Cycloaddukt das Hexafluoroisopropyl-substituierte Pyridin **10** gebildet. Mit verschiedenen Diazoalkanen erhält man aus **8** die 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol-1-oxide **11**, **12** und **13**, deren Strukturen durch Folgereaktionen abgesichert wurden. **8** und Benzonitriloxid ergeben unerwarteterweise das 1,5,2-Oxathiazol-5-oxid **14**.

Bis(trifluormethyl)sulfin (**8**) ist ein einfach zugängliches Heterocumulen<sup>1)</sup>. Wir konnten bereits über das zum Teil ungewöhnliche Verhalten bei Additionsreaktionen berichten und **8** als interessantes Syntheton zum Einführen fluorsubstituierter Gruppen in hetero- und acyclische Verbindungen vorstellen<sup>1,2)</sup>. Mit weiteren, wiederum nur exemplarisch ausgesuchten Reaktionen sollen unsere Untersuchungen abgerundet werden.

## Reaktion mit Thiolen

Zur Umsetzung von **8** mit Thiolen sind weder basische Katalysatoren zur Erhöhung der Thiolat-Ionen-Konzentration, noch saure Katalysatoren zur Sulfinaktivierung nötig. Beide Komponenten reagieren rasch miteinander, wobei beispielsweise aus Propan- oder Phenylmethanthiol die NMR-spektroskopisch eindeutig nachweisbaren Sulfinensäure-*S*-ester **6** bzw. **7** entstehen. Diese reagieren mit dem Thiol weiter zu den bekannten Disulfanen **4** und **5** sowie zur nicht isolierbaren Sulfensäure **3**, welche mit weiterem Thiol schließlich zu Propyl(2,2,2-trifluor-1-trifluormethylethyl)disulfan (**1**) bzw. Benzyl(2,2,2-trifluor-1-trifluormethylethyl)disulfan (**2**) weiterreagiert.

## Reaktion mit Amin-*N*-oxiden

Nachdem es uns gelungen war, *N*-Sulfinylamine mittels tertiärer Amin-*N*-oxide zu den Sulfinimiden zu oxidieren, wobei das tertiäre Amin unmittelbar zu deren Stabilisierung in Form der Addukte der Sulfinimide diente<sup>3)</sup>, untersuchten wir die entsprechende Oxidation des Sulfins **8** mit Amin-*N*-oxiden.

Die Umsetzung von **8** mit Trimethylamin-*N*-oxid bei  $-78^\circ\text{C}$  führte jedoch unter heftiger Reaktion zu einer ganzen Produktpalette, in der wir Hexafluoracetone, Schwefel,

## Bis(trifluoromethyl)sulfine, $(CF_3)_2C=SO$ : Addition Reactions with Thiols, Amine *N*-Oxides, Ethers, and 1,3-Dipoles

Bis(trifluoromethyl)sulfine ([bis(trifluoromethyl)methylene]sulfoxide, **8**) reacts with thiols via sulfinic acid *S*-esters as intermediates, e. g. **6** and **7**, to give unsymmetrically substituted disulfanes **1** and **2**. The sulfinic acid ethyl ester **9** is obtained under UV irradiation in ethers as well as directly from **8** and ethanol. Pyridine-*N*-oxide and **8** react via a cycloadduct yielding a hexafluoroisopropyl-substituted pyridine **10**. From **8** and several diazoalkanes the 2,5-dihydro-1,3,5-thiadiazole 1-oxides **11**, **12**, and **13** were formed, the structures of which were proved by subsequent reactions. **8** and benzonitrile oxide unexpectedly form the 1,5,2-oxathiazole 5-oxide **14**.

Schwefeldioxid und Trimethylamin nachweisen konnten. Da die genannten Produkte teilweise untereinander, teilweise mit noch nicht umgesetztem Sulfin weiterreagierten, war das Verfolgen des Reaktionsablaufes unmöglich. Die große Menge entstandenen Hexafluoracetons spricht für eine der Umsetzung von Sulfinen mit Persäuren ähnliche Reaktion von **8** mit dem Amin-*N*-oxid. NMR-spektroskopische Messungen bei tiefer Temperatur deuten auf die Bildung des gesuchten Bis(trifluormethyl)sulfen-Trimethylamin-Adduktes hin, das wir bislang jedoch nicht isolieren konnten.

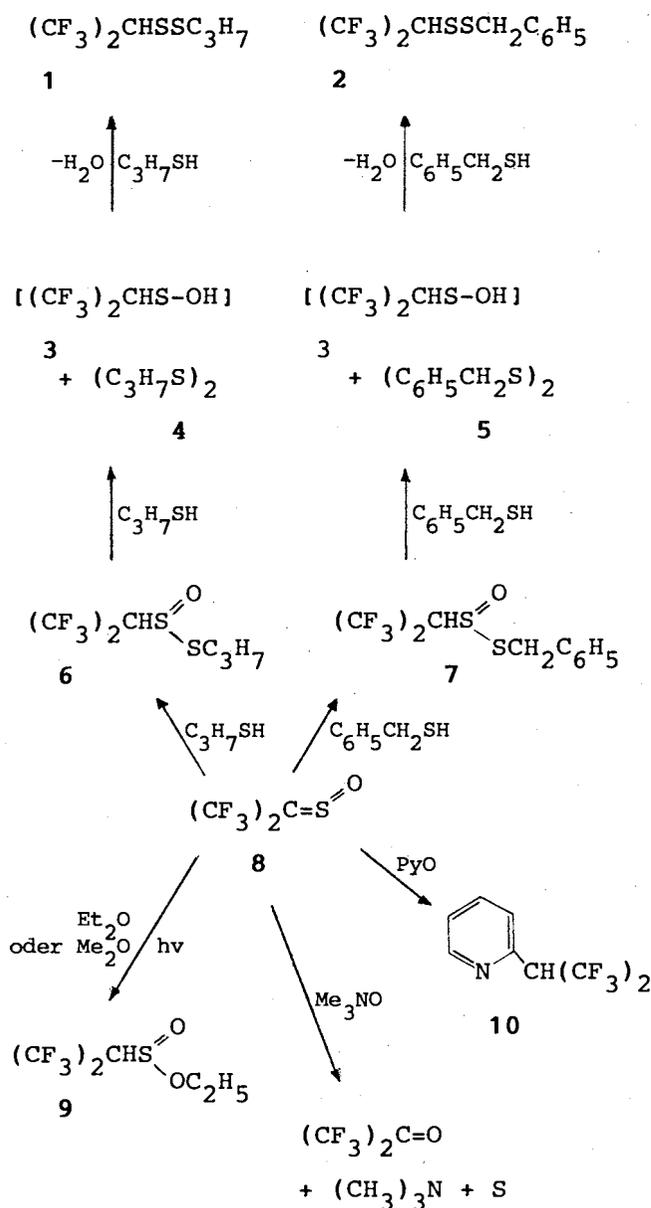
Pyridin-*N*-oxid reagiert mit **8** bedeutend langsamer. Erst nach 10stündiger Reaktion in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur erhielten wir in guter Ausbeute das „2-(2*H*-Hexafluoroisopropyl)pyridin“<sup>4)</sup> (**10**). Vermutlich erfolgt die Umsetzung als stufenweise verlaufende 1,3-dipolare Addition. Das entsprechende cyclische Zwischenprodukt ist instabil und zerfällt unter Rearomatisierung des Pyridinkerns zu  $\text{SO}_2$  und dem 2-substituierten Pyridinderivat.

## Reaktion mit Ethern

Normalerweise reagieren Sulfine nicht mit Ethern. Wir führten die Umsetzung von **8** mit Dimethylether und Diethylether unter UV-Bestrahlung durch. Bereits nach 3stündigem Belichten hatte sich das Sulfin vollständig umgesetzt. Als Reaktionsprodukte erhielten wir überraschenderweise in beiden Fällen mit guten Ausbeuten den Sulfinensäure-ethylester **9**, der auch direkt aus **8** und Ethanol dargestellt werden konnte. Zum denkbaren Reaktionsverlauf siehe Lit.<sup>5)</sup>

## Reaktion mit Diazoverbindungen

Umsetzungen von Sulfinen mit Diazoverbindungen, im Sinne von 1,3-dipolaren Reaktionen, verlaufen im allgemeinen konzertiert<sup>6)</sup>. Als Produkt aus den stereo- und regio-



spezifischen Reaktionen erhält man die thermisch nur mäßig stabilen 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol-1-oxide. Den gleichen Reaktionsablauf konnten wir bei der Addition von Diazoverbindungen an **8** beobachten. Die Reaktion mit Phenyl-diazomethan führte zunächst zu 2-Phenyl-5,5-bis(trifluormethyl)-2,5-dihydro-1,3,4-thiadiazol-1-oxid (**11**), welches sich aber bereits während der Darstellung zum  $\Delta^2$ -Isomeren **15** umlagerte. Dieses zersetzt sich bei Raumtemperatur in Lösung rasch über das Aminosulfin **18** zu nicht aufklärbaren Produkten. Eine ähnliche Umlagerung, allerdings  $SiO_2$ -katalysiert, wurde bereits beschrieben<sup>7)</sup>. Es gelang uns, das intermediär auftretende Aminosulfin durch UV-Bestrahlung oder Umsetzung mit *m*-Chlorperbenzoesäure zum 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropyliden-benzoesäure-hydrazid (**20**)<sup>8)</sup> abzufangen.

Diphenyldiazomethan reagiert bei  $-30^\circ C$  rasch mit **8**. Der ausfallende weiße Niederschlag erwies sich ebenfalls als thermisch labil und zerfiel bei Raumtemperatur, in Lösung

bereits bei  $0^\circ C$ , unter Cycloreversion in die Edukte. Die Struktur des Produkts konnte jedoch durch UV-Bestrahlung bei  $-78^\circ C$  nachgewiesen werden<sup>7)</sup>, denn nach 4stündigem Belichten und anschließender Aufarbeitung der Reaktionsmischung erhielten wir neben wenig Benzophenon-azin mit 35% Ausbeute das Benzophenon-hexafluoroisopropylidenhydrazon **16**<sup>8)</sup>. Das Produkt muß somit als 2,5-Dihydro-2,2-diphenyl-5,5-bis(trifluormethyl)-1,3,4-thiadiazol-1-oxid (**12**) vorgelegen haben.

Bei der Umsetzung von **8** mit *p*-Nitrophenyldiazoethan entsteht das thermisch noch instabilere Cycloaddukt **13**. Cycloreversion konnten wir nicht beobachten. Der Struktur nachweis gelang auch hier durch UV-Bestrahlung. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung isolierten wir 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropyliden-*p*-nitroacetophenon-hydrazon (**17**), welches auch durch Umsetzung von Hexafluoroisopropyliden mit *p*-Nitroacetophenon-hydrazon und anschließende Wasserabspaltung aus **19** mittels Phosphor-pentoxid erhalten wurde. Bis(trifluormethyl)diazomethan und Dibenzoyldiazomethan reagierten nicht mit **8**.

### Reaktion mit Benzonitriloxid

Nitriloxide setzen sich mit Sulfinen üblicherweise in regio-spezifischen 1,3-dipolaren Cycloadditionen zu 1,4,2-Oxathiazol-4-oxiden um<sup>9)</sup>.

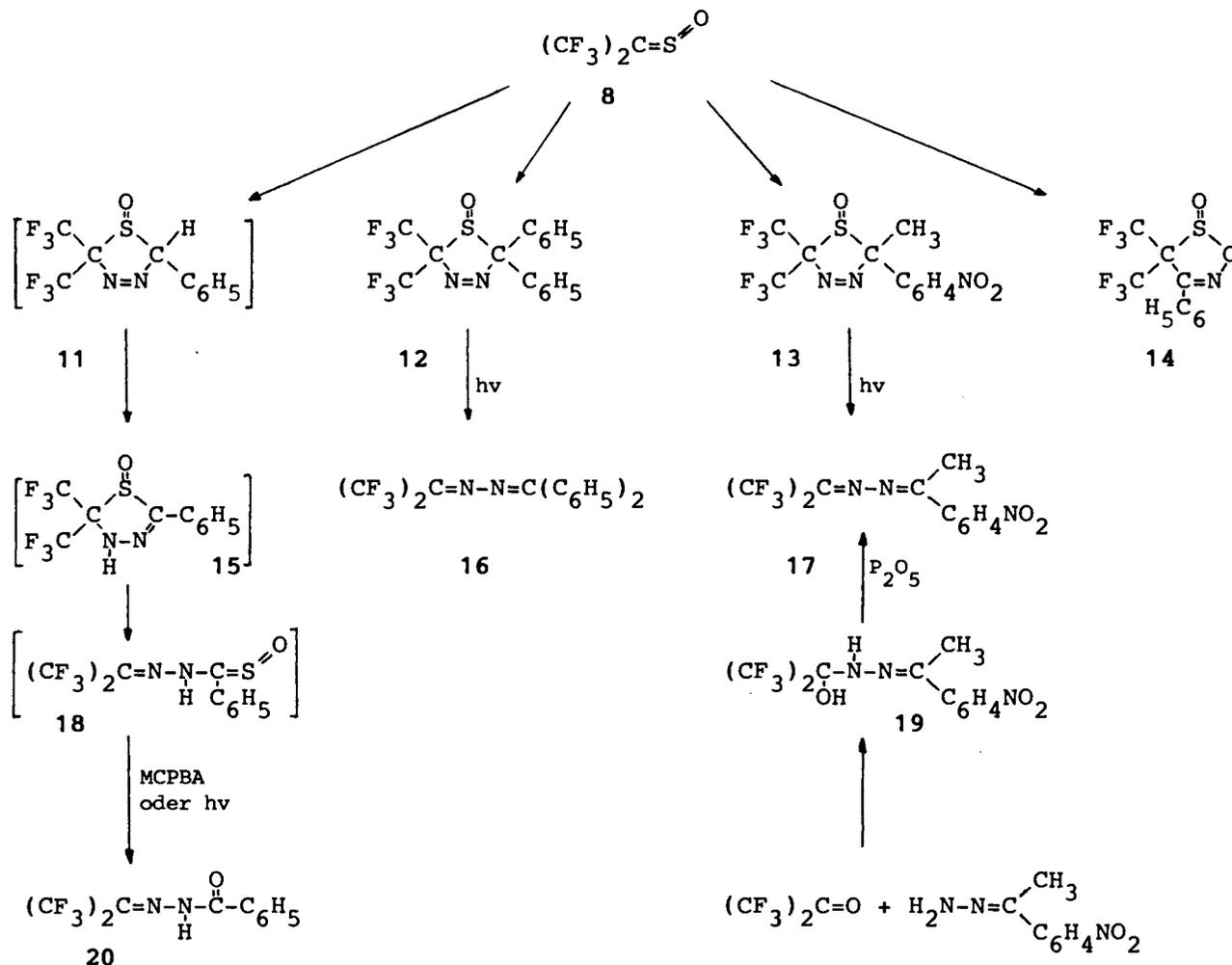
Die Darstellung des Benzonitriloxids erfolgte bei unseren Versuchen durch Chlorwasserstoffeliminierung aus Benzhydroxamsäurechlorid mittels Triethylamin. Wegen der Basenempfindlichkeit von **8** war die sonst übliche „in-situ“-Erzeugung des Nitriloxids ungeeignet. Wir stellten daher zunächst bei  $-30^\circ C$  eine Ether/Benzonitriloxid-Lösung her, filtrierten ausgefallenes Triethylammoniumchlorid ab und tropften in die klare Lösung **8**. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung isolierten wir jedoch nicht das 1,4,2-Oxathiazol-4-oxid, sondern 3-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1,5,2-oxathiazol-5-oxid (**14**). Offensichtlich greift das Sauerstoffatom des Nitriloxids das stark elektrophile Sulfin-Schwefelatom an. Anschließender Ringschluß führt dann zum cyclischen Sulfin-säureester.

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

### Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren: Jeol FX-90 Q, TMS bzw.  $CFCl_3$  als interner Standard,  $\delta$ -Werte (ppm) mit negativem Vorzeichen nach hohem Feld hin verschoben. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 457; vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach. — Massenspektren (70 eV): 7070 VG. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Propyl(2,2,2-trifluor-1-trifluormethylethyl)disulfan (**1**): Zu 6 g (78.9 mmol) Propanthiol in 30 ml  $CH_2Cl_2$  werden 4 g (20.2 mmol) **8**, gelöst in 10 ml  $CH_2Cl_2$ , so zugetropft, daß die Reaktionstemp. nicht über  $35^\circ C$  ansteigt. Nach 5 d Rühren bei Raumtemp. wird



zunächst das Lösungsmittel sowie überschüssiges Thiol abgezogen. Durch „trap-to-trap“-Kondensation wird anschließend das Produkt gereinigt; Ausb. 3.6 g (65%). – IR (Gas): 2875  $\text{cm}^{-1}$  w, 2700 w, 1346 m, 1283 s, 1255 s, 1225 m, 1121 m, 1085 m. –  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1 Signal bei  $\delta = -66.5$  (d,  $J_{\text{FH}} = 8.1$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 4 Signale im Verhältnis 3:2:2:1 bei  $\delta = 1.0$  (t,  $J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz), 1.7 (m), 3.8 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz), 3.7 (sept,  $J_{\text{HF}} = 8.1$  Hz). – MS:  $m/z$  (%) = 258 (43,  $\text{M}^+$ ), 43 (100).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{F}_6\text{S}_2$  (258.3) Ber. C 27.90 H 3.12 F 44.1 S 24.83  
Gef. C 28.62 H 3.38 F 43.6 S 25.34

**Benzyl(2,2,2-trifluor-1-trifluormethylethyl)disulfan (2)**: 10.5 g (84.7 mmol) Phenylmethanthiol in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden vorgelegt und dazu 5 g (25.25 mmol) **8**, gelöst in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , getropft. Nach 2 d Rühren bei Raumtemp. ist vollständiger Umsatz erzielt. Entstandenes Wasser wird durch Zugabe von wasserfreiem Natriumsulfat gebunden, dann wird die Mischung filtriert. Man zieht das Lösungsmittel bei 10 Torr, überschüssiges Thiol sowie das Reaktionsprodukt im Hochvakuum ab. Durch mehrfaches Umkondensieren gelingt es, das Produkt vom Thiol zu trennen; Ausb. 3.1 g (40%). – IR (Film): 3030  $\text{cm}^{-1}$  w, 1344 vs, 1280 vs, 1248 s, 1218 s, 1119 s, 1090 s, 728 m, 702 s, 679 m. –  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1 Signal bei  $\delta = -66.2$  (d,  $J_{\text{FH}} = 8.1$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3 Signale im Verhältnis 1:2:5 bei  $\delta = 3.6$  (sept,  $J_{\text{FH}} = 8.1$  Hz), 4.0 (s), 7.3 (m). – MS:  $m/z$  (%) = 306 (2,  $\text{M}^+$ ), 91 (100).

**2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylethansulfinsäure-ethylester (9)**: a) In eine Bestrahlungsapparatur mit Quecksilberdampf-Tauchlampe (Philips HPK, 125 W) und aufgesetztem  $\text{CO}_2$ (fest)-Kühler gibt man

ca. 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Man spült 1 h mit Argon. Anschließend werden 2.15 g (10.86 mmol) **8** und 0.5 g (10.86 mmol) Dimethylether zugegeben, und es wird 2.5 h bei  $-60^\circ\text{C}$  belichtet. Die beiden Komponenten haben sich vollständig umgesetzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, durch fraktionierendes Kondensieren erhält man den reinen Sulfinsäure-ethylester; Ausb. 2.5 g (94%), Sdp.  $153^\circ\text{C}$  (Siwolobow). – IR (Gas): 2980  $\text{cm}^{-1}$  w, 1350 m, 1280 s, 1245 s, 1100 m, 1020 w, 895 w. –  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Aceton): 1 Signal bei  $\delta = -61.1$  (m). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Aceton): 3 Signale im Verhältnis 3:2:1 bei  $\delta = 1.4$  (t,  $J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz), 4.3 (q,  $J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz), 5.0 (sept,  $J_{\text{HF}} = 8.3$  Hz). – MS:  $m/z$  (%) = 229 (1,  $\text{M} - 15$ ), 29 (100).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{F}_6\text{O}_2\text{S}$  (244.2) Ber. C 24.60 H 2.48 F 46.7 S 13.13  
Gef. C 24.71 H 2.49 F 46.8 S 13.26

b) Die Reaktion wird wie in a) angegeben durchgeführt. Bei einer Einwaage von 3 g (15.15 mmol) **8** und 1.1 g (15.15 mmol) Diethylether erhält man 3.1 g (84%) Sulfinsäure-ethylester (**9**).

**2-(2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylethyl)pyridin (10)**<sup>4)</sup>: 1.25 g (13.16 mmol) Pyridin-*N*-oxid in 16 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden vorgelegt. Zu dieser Lösung tropft man 2.6 g (13.16 mmol) **8**, gelöst in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Unter leichtem Temperaturanstieg färbt sich die Lösung gelb. Im Gasraum über der Lösung läßt sich  $\text{SO}_2$  nachweisen. Nach 10 h Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel samt Produkt im Hochvakuum in eine auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Falle gezogen. Man läßt auf  $-78^\circ\text{C}$  auftauen und zieht bei dieser Temp. das Lösungsmittel ab. Nach Sublimation des Rückstandes ( $10^{-3}$  Torr/ $25^\circ\text{C}$ ) erhält man das reine **10**; Ausb. 2.1 g (70%).

Umsetzung von **8** mit Phenyldiazomethan<sup>10)</sup>: 6 g (50 mmol) Benzaldehydhydrazon werden mittels Quecksilber(II)-oxid dehydriert. Zu der so frisch hergestellten Lösung von Phenyldiazomethan in 50 ml Pentan wird unter Rühren und Kühlen auf ca.  $-25^{\circ}\text{C}$  so lange eine Sulfin/Pentan-Lösung (1:1) langsam zugetropft, bis sich die Reaktionslösung entfärbt hat. Man rührt noch kurze Zeit und zieht dann das Lösungsmittel i. Vak. ab. Zurück bleibt ein hellgelber Festkörper. Es wird mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen, anschließend kristallisiert man zweimal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$  um: Weiße, watteartige Substanz, zersetzlich bei Raumtemp., bei  $-20^{\circ}\text{C}$  monatelang haltbar, Ausb. 7 g (44.3% bezogen auf eingesetztes Benzaldehydhydrazon). — IR (KBr):  $3285\text{ cm}^{-1}$  s,  $3200\text{ s}$ ,  $3025\text{ w}$ ,  $1280\text{ s}$ ,  $1200\text{ s}$ ,  $1158\text{ s}$ ,  $1074\text{ vs}$ ,  $1060\text{ s}$ ,  $1030\text{ m}$ ,  $1000\text{ m}$ ,  $958\text{ s}$ ,  $762\text{ s}$ ,  $712\text{ s}$ ,  $695\text{ m}$ ,  $392\text{ m}$ . —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-40^{\circ}\text{C}$ ): 2 Signale im Verhältnis 1:1 bei  $\delta = -71.0$  (q,  $J_{\text{FF}} = 8.8\text{ Hz}$ ),  $-65.4$  (q). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-40^{\circ}\text{C}$ ): 3 Signale im Verhältnis 1:3:2 bei  $\delta = 7.3$  (breites Signal),  $7.5$  (m),  $7.8$  (m). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 316 ( $\text{M}^+$ , 3), 105 (100). Ob es sich bei der gemessenen Substanz um **15** oder **18** handelt, konnten wir bisher nicht eindeutig entscheiden.

*N*-(2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylethyliden)benzoesäure-hydrazid (**20**)<sup>8)</sup>: a) 1 g (3.2 mmol) **15** oder **18** wird mit 150 ml Pentan in das Reaktionsgefäß gespült. Man kühlt die Mischung auf  $-40^{\circ}\text{C}$  und gibt anschließend so viel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu, daß das Edukt gelöst ist. Nach 3stündigem UV-Bestrahlen werden die Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Eine zähe, rotgelbe Masse bleibt zurück. Man nimmt mit Pentan/Ether auf, dekantiert von unlöslichem Rückstand, entfernt die Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert aus Ethanol um: Weißer Festkörper, Ausb. 0.4 g (45%).

b) 3.5 g *m*-Chlorperbenzoesäure (85proz., 17.3 mmol) werden in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 1 g (3.2 mmol) **15** oder **18** und rührt 2 h bei  $0^{\circ}\text{C}$ . Man entfernt das Kühlbad und rührt weitere 8 h. Die ausgefallene *m*-Chlorperbenzoesäure wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen. Den Rückstand löst man in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und trennt das Produkt mittels einer kurzen  $\text{SiO}_2$ -Säule von *m*-Chlorperbenzoesäure und Zersetzungsprodukten ab; Ausb. 0.48 g (53%).

Umsetzung von **8** mit Diphenyldiazomethan<sup>11)</sup>: Zu einer Lösung von 1.7 g (8.8 mmol) frisch hergestelltem Diphenyldiazomethan in 30 ml Pentan werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  unter Rühren 2.5 g (12.6 mmol) **8** getropft. Die ursprünglich rotviolette Lösung wird dabei nahezu farblos. Nach 30 min. Rühren filtriert man mittels einer kühlbaren Umkehrnutsche ( $-40^{\circ}\text{C}$ ) den entstandenen weißen Niederschlag ab. Mit kaltem Pentan wird nachgewaschen, anschließend bei tiefer Temperatur im Hochvakuum getrocknet. Man erhält so das weiße, bei Raumtemp. zersetzliche **12**; Ausb. 2.6 g (76%, bezogen auf eingesetztes Diphenyldiazomethan). —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-40^{\circ}\text{C}$ ): 2 Signale im Verhältnis 1:1 bei  $\delta = -63.9$  (q,  $J_{\text{FF}} = 8.8\text{ Hz}$ ),  $-63.1$  (q). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-40^{\circ}\text{C}$ ): 1 breites Signal bei  $\delta = 6.8-7.4$  (m).

*N*-(2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylethyliden)benzophenon-hydrazon (**16**)<sup>8)</sup>: 2.8 g (14.4 mmol) Diphenyldiazomethan werden in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Zu dieser Lösung tropft man bei  $-35^{\circ}\text{C}$  2.85 g (14.4 mmol) **8**, gelöst in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Man kühlt auf  $-78^{\circ}\text{C}$  und prüft  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch auf vollständigen Umsatz. Dann wird 4 h mittels einer UV-Tauchlampe (Philips HPK, 125 W) belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt eine zähe, rötlich-gelbe Masse zurück. Man nimmt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf und dekantiert von unlöslichem Rückstand (Schwefel). Bei  $-20^{\circ}\text{C}$  scheidet sich **16** in Form weißer Kristalle aus der Lösung ab; Ausb. 1.7 g (35%).

Umsetzung von **8** mit *p*-Nitrophenyldiazoethan<sup>12)</sup>: 2.4 g (13.4 mmol) *p*-Nitroacetophenon-hydrazon werden in 30 ml Ether mit frisch hergestelltem  $\text{MnO}_2$  dehydriert. Man filtriert und erhält eine rote Lösung von *p*-Nitrophenyldiazoethan. Zu dieser Lösung tropft

man bei  $-40^{\circ}\text{C}$  so lange Sulfin/Pentan-Lösung (1:3), bis das Reaktionsgemisch leicht gelblich wird. Nach kurzer Zeit fällt ein weißer Niederschlag aus. Man filtriert bei  $-40^{\circ}\text{C}$  und trocknet den Niederschlag im Hochvakuum: Bei  $0^{\circ}\text{C}$  zersetzliche, farblose Kristalle, Ausb. 2.0 g (40%, bezogen auf eingesetztes *p*-Nitroacetophenon-hydrazon). —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-40^{\circ}\text{C}$ ): 2 Signale im Verhältnis 1:1 bei  $\delta = -64.9$  (q,  $J_{\text{FF}} = 8.6\text{ Hz}$ ),  $-63.4$  (q). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-40^{\circ}\text{C}$ ): 3 Signale im Verhältnis 3:2:2 bei  $\delta = 2.2$  (s),  $7.5$  (d),  $8.3$  (d).

*N*-(2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylethyliden)-*p*-nitroacetophenon-hydrazon (**17**): 1 g (2.7 mmol) **13** wird in 50 ml  $\text{CHCl}_3$  bei  $-40^{\circ}\text{C}$  gelöst. Nach 3 h UV-Bestrahlung erhält man eine gelb-orange Lösung. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der gelbliche Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Nach Dekantieren von Unlöslichem läßt man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  das Produkt auskristallisieren; Ausb. 0.26 g (30%), Schmp.  $92-93^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr):  $1595\text{ cm}^{-1}$  m,  $1515\text{ s}$ ,  $1350\text{ s}$ ,  $1250\text{ s}$ ,  $1232\text{ s}$ ,  $1175\text{ s}$ ,  $999\text{ s}$ ,  $856\text{ s}$ ,  $732\text{ m}$ ,  $693\text{ w}$ . —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2 Signale im Verhältnis 1:1 bei  $\delta = 68.2$  (q,  $J_{\text{FF}} = 5.9\text{ Hz}$ ),  $-65.2$  (q). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3 Signale im Verhältnis 3:2:2 bei  $\delta = 2.2$  (s),  $7.7$  (m),  $8.3$  (m). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 327 ( $\text{M}^+$ , 100).

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_2$  (327.2) Ber. C 40.38 H 2.16 F 34.8 N 12.84  
Gef. C 40.27 H 2.29 F 34.3 N 12.75

b) 1.2 g (3.2 mmol) **19** werden in 35 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Man gibt 3 g (10 mmol) Phosphorpentoxid zu, kocht 8 h unter Rückfluß, filtriert und zieht dann das Lösungsmittel ab. **17** kristallisiert nach einiger Zeit; Ausb. 0.4 g (35%).

*N*-(2,2,2-Trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethylethyl)-*p*-nitroacetophenon-hydrazon (**19**): 1.5 g (8.3 mmol) *p*-Nitroacetophenon-hydrazon<sup>12)</sup> werden in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Man kühlt auf  $-78^{\circ}\text{C}$  und kondensiert 2 g (12.0 mmol) Hexafluoracetone zu. Ein  $\text{CO}_2$ (fest)-Kühler verhindert das Entweichen flüchtiger Stoffe. Das Kühlbad wird entfernt, anschließend noch 2 h bei Raumtemp. gerührt und dann das Lösungsmittel sowie überschüssiges Hexafluoracetone abgezogen. Man erhält so das reine **19**: Hellgelbe Kristalle, Ausb. 2.75 g (96%), Schmp.  $133^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr):  $3298\text{ cm}^{-1}$  s,  $3260\text{ m}$ ,  $1570\text{ s}$ ,  $1520\text{ s}$ ,  $1349\text{ vs}$ ,  $1270\text{ vs}$ ,  $1235\text{ vs}$ ,  $1200\text{ s}$ ,  $1158\text{ s}$ ,  $857\text{ vs}$ . —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1 Signal bei  $\delta = -80.0$  (s). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 4 Signale im Verhältnis 3:1:1:4 bei  $\delta = 2.3$  (s),  $5.6$  (breites Signal),  $6.0$  (s),  $8.0$  (m). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 345 ( $\text{M}^+$ , 3), 179 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_3$  (345.2) Ber. C 38.27 H 2.63 F 33.0 N 12.17  
Gef. C 38.25 H 2.56 F 32.8 N 12.19

3-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1,5,2-oxathiazol-5-oxid (**14**): 3.8 g (24.5 mmol) Benzhydroxamsäurechlorid<sup>13)</sup> werden in 60 ml Ether vorgelegt. Zu dieser Lösung tropft man bei  $-40^{\circ}\text{C}$  2.47 g (24.5 mmol) Triethylamin zu. Man rührt noch 1 h bei  $-25^{\circ}\text{C}$  und filtriert dann ausgefallenes Triethylammoniumchlorid ab. Zu der erhaltenen Lösung werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  4.85 g (24.5 mmol) **8**, gelöst in 10 ml Ether, getropft. Nach 2 h Rühren hat sich die Lösung auf  $10^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Man zieht das Lösungsmittel ab und erhält ein zähes, gelbes Öl. Im Hochvakuum ( $10^{-3}$  Torr) wird das Produkt umkondensiert. Man nimmt in Pentan auf und tropft zu der trüben Lösung vorsichtig Ethanol, bis die Lösung klar wird. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  kristallisiert das Produkt in Form farbloser Kristalle aus; Ausb. 4.4 g (57%). — IR (KBr):  $1445\text{ cm}^{-1}$  m,  $1300\text{ s}$ ,  $1270\text{ vs}$ ,  $1245\text{ vs}$ ,  $1208\text{ vs}$ ,  $989\text{ vs}$ ,  $958\text{ s}$ ,  $765\text{ s}$ ,  $654\text{ s}$ . —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2 Signale im Verhältnis 1:1 bei  $\delta = -61.7$  (q,  $J_{\text{FF}} = 8.8\text{ Hz}$ ),  $-57.4$  (q). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1 Signal bei  $\delta = 7.6$  (m). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 317 ( $\text{M}^+$ , 10), 253 ( $\text{M} - \text{SO}_2$ , 45), 77 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_3\text{F}_6\text{NO}_2\text{S}$  (317.2)  
Ber. C 37.86 H 1.59 F 35.9 N 4.42 S 10.11  
Gef. C 37.95 H 1.57 F 36.1 N 4.49 S 10.03

## CAS-Registry-Nummern

1: 109746-35-2 / 2: 109746-36-3 / 8: 87108-79-0 / 9: 109746-43-2 /  
10: 60715-15-3 / 12: 109746-39-6 / 13: 109746-40-9 / 14: 109746-  
41-0 / 15: 109746-37-4 / 16: 36832-08-3 / 17: 109746-42-1 / 18:  
109746-38-5 / 19: 109746-44-3 / 20: 36912-88-6 / N<sub>2</sub>=C(Me)-  
C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-p: 30009-48-4 / H<sub>2</sub>NN=C(Me)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-p: 28153-22-2 /  
N<sub>2</sub>=CHPh: 766-91-6 / N<sub>2</sub>=CPh<sub>2</sub>: 883-40-9 / Me<sub>3</sub>NO: 1184-78-7 /  
(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO: 684-16-2 / NMe<sub>3</sub>: 75-50-3 / S: 7704-34-9 / PhCNO: 873-  
67-6 / Me<sub>2</sub>O: 115-10-6 / Et<sub>2</sub>O: 60-29-7

- <sup>4)</sup> R. E. Banks, R. N. Hazeldine, J. M. Robinson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 1226.  
<sup>5)</sup> M. Schwab, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1987.  
<sup>6)</sup> L. Thijs, A. Wagenaar, E. M. van Rens, B. Zwanenburg, *Tetrahedron Letters* **37** (1973) 3585.  
<sup>7)</sup> B. F. Bonini, G. Maccagnani, L. Thijs, B. Zwanenburg, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1972**, 2490.  
<sup>8)</sup> F. J. Weigert, *J. Fluorine Chem.* **1971**, 445.  
<sup>9)</sup> B. F. Bonini, G. Maccagnani, G. Mazzanti, L. Thijs, H. Ambrosius, B. Zwanenburg, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, 1468.  
<sup>10)</sup> H. Staudinger, K. Miescher, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **49** (1916) 1905.  
<sup>11)</sup> H. Staudinger, E. Anthes, F. Pfenninger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **49** (1916) 1928.  
<sup>12)</sup> W. Jugelt, L. Berseck, *Tetrahedron* **26** (1970) 5581.  
<sup>13)</sup> A. Werner, H. Buss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **27** (1894) 2193.

- <sup>1)</sup> A. Elsäßer, W. Sundermeyer, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2141; *Chem. Ber.* **118** (1985) 116; *Chem. Ber.* **118** (1985) 4553.  
<sup>2)</sup> M. Schwab, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2458.  
<sup>3)</sup> U. Jäger, W. Sundermeyer, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1191.

[184/87]