

# Darstellung und Reaktionen Trifluormethylchalkogenyl-substituierter Alkine

Alois Haas\* und Hans-Udo Krächter

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

Eingegangen am 11. April 1988

(Trifluormethylchalkogenyl)alkine **1** werden durch Reaktion entsprechender Bromalkine mit  $\text{CuECF}_3$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) erhalten. Lediglich Bis(trifluormethylthio)ethin (**1a**) wird nicht direkt, sondern aus  $\text{BrCH}=\text{CHBr}$  über die Zwischenstufen  $\text{CF}_3\text{SCH}=\text{CHSCF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{S}(\text{Br})\text{CH}-\text{CH}(\text{Br})\text{SCF}_3$  und anschließende  $\text{HBr}$ -Eliminierung synthetisiert. Photolyse und Zersetzung von **1a** in Gegenwart von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  führen zu den Thiophenderivaten **3a, b**. Bei der Pyrolyse von **1a** entsteht zusätzlich noch das 1,4-Dithiin **3c**, und die Bromaddition liefert das *cis/trans*-Isomerengemisch **2a, b**. Cycloadditionen an Dicyclopentadien, Hexachlorcyclopentadien, Anthracen, Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopentadien, Tetraphenylcyclopentadienon und Dibromcarben führen zu den Homocyclen **4a–e** und **5a**. 1,3-Dipolare Additionen von **1a** an Diphenylnitrilimin,  $\text{PhN}_3$  und  $\text{R}_2\text{CN}_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) liefern die Heterocyclen **6a, c** und **7b–e**. Pyrazol **7e** zerfällt in **7f** und **5b**. Die Furanerivate **9a, b** werden aus 1,3-Oxathiolonen **8a, b** und **1a** gewonnen. Bei Umsetzungen von **1a** mit  $\text{S}_4\text{N}_4$  bzw.  $\text{SO}_3$  entstehen die Siebenringe **10** bzw. **11**.

## Syntheses and Reactions of Trifluormethylchalcogen Derivatives of Alkynes

(Trifluormethylchalkogenyl)alkynes **1** are obtained by treating the corresponding bromoalkynes with  $\text{CuECF}_3$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ). Only bis(trifluormethylthio)ethyne (**1a**) is not obtained directly but is synthesized from  $\text{BrCH}=\text{CHBr}$  via  $\text{CF}_3\text{SCH}=\text{CHSCF}_3$  and  $\text{CF}_3\text{S}(\text{Br})\text{CH}-\text{CH}(\text{Br})\text{SCF}_3$  followed by subsequent  $\text{HBr}$  elimination. Photolysis and decomposition of **1a** in the presence of  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  generate the thiophene derivatives **3a, b**. During pyrolysis the 1,4-dithiine **3c** is formed as well. Addition of  $\text{Br}_2$  produces the *cis/trans* isomers **2a, b**. Cycloaddition to dicyclopentadiene, hexachlorocyclopentadiene, anthracene, tetrachloro-5,5-dimethoxycyclopentadiene, tetraphenylcyclopentadienone, and dibromocarbene yield the homocycles **4a–e** and **5a**. 1,3-Dipolar additions of **1a** to diphenylnitrilimine,  $\text{PhN}_3$ , and  $\text{R}_2\text{CN}_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) lead to the heterocycles **6a, c** and **7b–e**. Pyrazole **7e** decomposes to **7f** and **5b**. The furan derivatives **9a, b** are obtained from 1,3-oxathiolones **8a, b** and **1a**. **1a** reacts with  $\text{S}_4\text{N}_4$  or  $\text{SO}_3$  to give the seven-membered rings **10** and **11**.

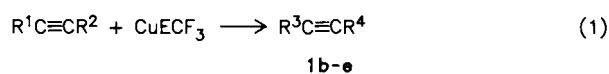
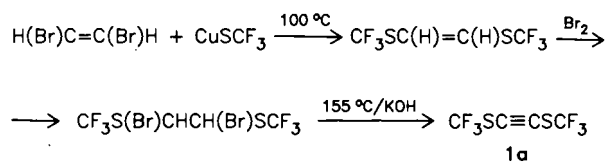
Das aus  $\text{CF}_3\text{E}(\text{ECF}_3)$  und Cu-Pulver erzeugte  $\text{CF}_3\text{ECu}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) ist ein ausgezeichnetes Synthion zur Herstellung  $\text{CF}_3\text{E}$ -substituierter Verbindungen. Vor allem an Kohlenstoff gebundenes Brom wird gegen  $\text{CF}_3\text{E}$  bevorzugt ausgetauscht. Die Verwendung der sehr reaktiven Halogenacetylene<sup>1)</sup> zu Synthesezwecken ist bisher nur sehr wenig untersucht worden. Hauptgründe hierfür sind die geringe Stabilität, die mitunter zu Explosionen führt, und die schlechte Verfügbarkeit.

Ersetzt man dagegen in Chlor- bzw. Bromalkinen die Halogenatome durch die Parahalogene erster Ableitung  $\text{CF}_3\text{S}$  bzw.  $\text{CF}_3\text{Se}$  gemäß dem Elementverschiebungsprinzip<sup>2,3)</sup>, so können diese Alkine gefahrlos zur Synthese entsprechend substituierter homo- und heterocyclischer Verbindungen, die durch Metathese nicht zugänglich sind, eingesetzt werden.

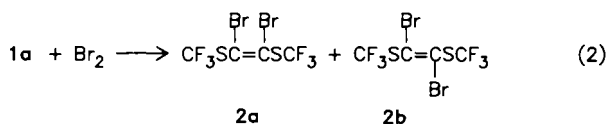
## (Trifluormethylchalkogenyl)alkine **1a–e**

Durch Verwendung des in situ erzeugten  $\text{CuSCF}_3$ <sup>4)</sup> kann die bekannte Synthese von Bis(trifluormethylthio)ethin<sup>5,6)</sup> (**1a**) wesentlich vereinfacht werden. Ausgehend von  $\text{HC}(\text{Br})=\text{C}(\text{Br})\text{H}$  gelangt man gemäß (1) über mehrere Stufen nach anschließender  $\beta$ -Eliminierung zu **1a**. Die Vorteile gegenüber dem alten Verfahren bestehen in kurzen Reaktionszeiten, besserer Verfügbarkeit der Reaktionspartner und erheblich höheren Ausbeuten. Aber auch der direkte Weg der Substitution bromsubstituierter Alkine mit  $\text{CuECF}_3$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) erweist sich als besonders vorteilhaft. So

reagieren die Bromalkine  $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$  mit  $\text{CuECF}_3$  gemäß (1) zu den (Trifluormethylchalkogenyl)alkinen **1b–e**.

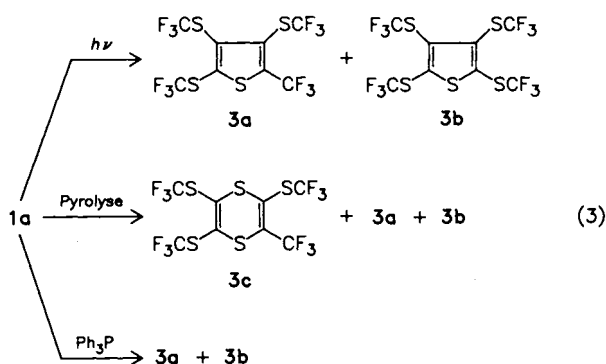


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	E
<b>b</b>	Ph	Br	Ph	ECF <sub>3</sub>	S
<b>c</b>	CH <sub>2</sub> Br	Br	CH <sub>2</sub> ECF <sub>3</sub>	ECF <sub>3</sub>	S
<b>d</b>	CH <sub>2</sub> Br	H	CH <sub>2</sub> ECF <sub>3</sub>	H	S
<b>e</b>	CH <sub>2</sub> Br	H	CH <sub>2</sub> ECF <sub>3</sub>	H	Se



Stellvertretend für die hier beschriebenen Alkine untersuchten wir die Reaktivität vor allem von **1a** ausführlicher. Es reagiert mit  $\text{Br}_2$  in  $\text{CCl}_4$  beim Erhitzen zu einem Isomerengemisch aus *cis*- und *trans*-1,2-Dibrom-1,2-bis-(trifluormethylthio)ethen<sup>6)</sup> (**2a, b**). Bevorzugt bildet sich

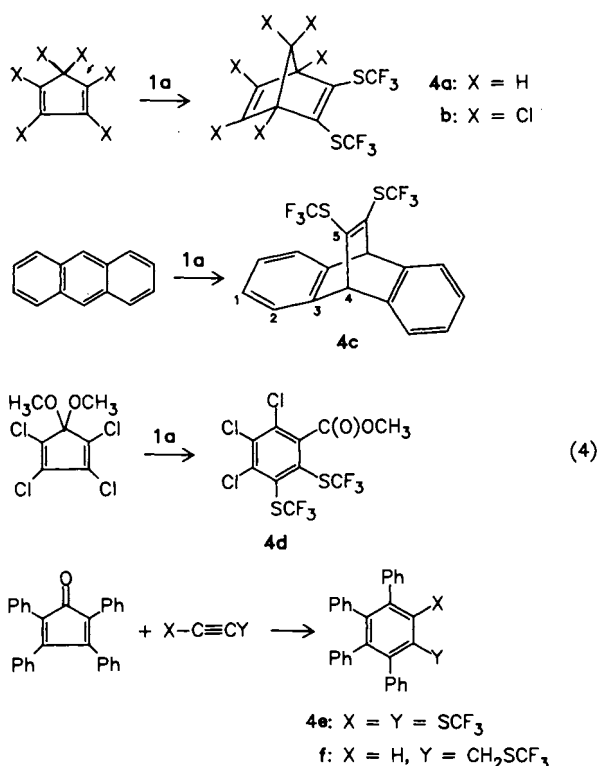
hierbei **2a**. Erhitzt man das Gemisch auf 200 °C (0.5 h), so beobachtet man im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum eine deutliche Zunahme des Signals von **2a**. Das Isomergemisch ließ sich gaschromatographisch nicht auftrennen. Die Photolyse von **1a** führt nach (3) zu einem Gemisch, in dem durch <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie und GC/MS **3a,b** einwandfrei nachgewiesen werden konnten. Zusätzlich zu **3a** und **3b** entsteht bei der Pyrolyse von **1a** bei 150 °C (24 h) noch 2-(Trifluormethyl)-3,5,6-tris(trifluormethylthio)-1,4-dithiin (**3c**). In Gegenwart von Triphenylphosphan zerfällt **1a** in siedendem Ether gemäß (3) zu einem 4:1-Gemisch bestehend aus 2-(Trifluormethyl)-3,4,5-tris(trifluormethylthio)thiophen (**3a**) und 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)thiophen (**3b**). Beide Produkte bilden sich auch aus **1a** und Schwefel<sup>7)</sup> bei 170 °C, wobei **3a** hier als Nebenprodukt auftritt.



### Synthese cyclischer Verbindungen mittels **1a** bzw. **1d**

#### [4 + 2]-Cycloadditionen

Bei den durchgeführten Cyclisierungsreaktionen stand **1a** als Diparachloracetylen 1. Ableitung im Mittelpunkt des Interesses. Es kommt dem Dichloracetylen<sup>2)</sup> am nächsten

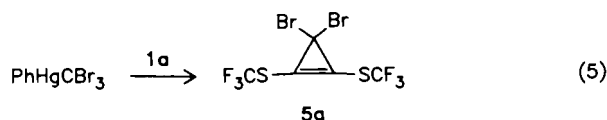


und führt zu Produkten mit hohem Trifluormethylthio-Substitutionsgrad. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten (°C, h; %) zeigen, daß **1a** sich in Diels-Alder Reaktionen mit Dicyclopentadien (180, 2; 50), Hexachlorocyclopentadien (180, 24; 8), Anthracen (210, 4; 76), Tetraphenylcyclopentadienon (179, 12; 79) und 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopentadien (130, 24; 63) nach (4) wie ein geringfügig elektronenverarmtes Dienophil<sup>8)</sup> verhält. Glatt und in hohen Ausbeuten reagiert auch **1d** mit Tetraphenylcyclopentadienon (179, 12; 83) gemäß (4) zu **4f**.

Während die Umsetzung mit unsubstituiertem Anthracen glatt und mit 76% Ausbeute zu **4c** verläuft, reagiert 9,10-Bis(trifluormethylthio)anthracen, hergestellt aus 9,10-Dibromanthracen und CuSCF<sub>3</sub>, zu einem nicht charakterisierbaren Produktgemisch. Erfolgreich verläuft auch die Reaktion von 9-Isopropylanthracen mit **1a**. Ein entsprechendes Dibenzobarrelen-Derivat konnte im Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden.

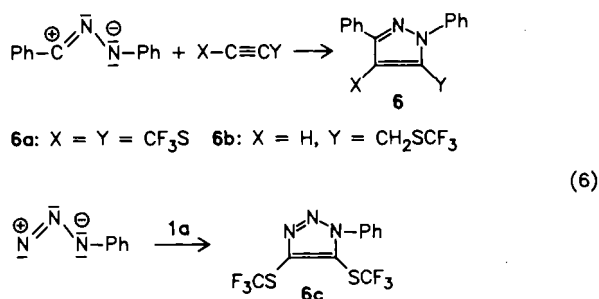
#### [2 + 1]-Cycloaddition

Das aus PhHgCBr<sub>3</sub> in siedendem Benzol erzeugte Dibromcarben reagiert nach (5) mit **1a** innerhalb von 3 h bei 80 °C in 90proz. Ausbeute zu 3,3-Dibrom-1,2-bis(trifluormethylthio)-1-cyclopropen (**5a**), dessen Stabilität der anderer Tetrahalogenocyclopropene<sup>9)</sup> entspricht. Reaktionsbedingungen und Ausbeute zeigen, daß **1a** als ein elektronenverarmtes Acetylen eingestuft werden kann. Elektronenreiche Acetylene (z. B. Diphenylacetylen oder 1-Ethyl-2-phenylacetylen) reagieren unter diesen Bedingungen mit Carbenen augenblicklich<sup>9b)</sup>.



#### 1,3-Dipolare Additionen

Über den Weg der 1,3-dipolaren Addition lassen sich **1a** bzw. **1d** als Synthone auch zur Darstellung heterocyclischer Systeme verwenden. Bei diesem Reaktionstyp deuten Verlauf und Ausbeute ebenfalls deutlich auf den elektronenverarmten Status von **1a** hin. Während Diphenylnitrilimin mit **1a** bzw. **1d** in glatter Reaktion zu den erwarteten Pyrazol-derivaten **6a** bzw. **6b** führt, ist die Umsetzung mit Phenylazid zu **6c** gemäß (6) schon deutlich erschwert<sup>10)</sup>. Erst beim Erhitzen auf 100 °C (48 h) erhält man im letzteren Falle eine 47proz. Produktausbeute.



Die Umsetzungen von Nitriloxiden ( $R-C\equiv NO$ ,  $R = C_6H_5$ , Anthracenyl, Mesityl) mit **1a** verliefen bei Temperaturen bis  $100^\circ C$  und Reaktionszeiten von mehreren Tagen erfolglos. Die Bildung entsprechender Isoxazolderivate konnte nicht nachgewiesen werden. Eine Begründung für dieses Verhalten ist in den relativen energetischen Unterschieden der HOMO-Orbitale der 1,3-Dipole zu sehen. Das energetisch höher liegende Grenzorbital des Diphenylnitrilimins hat eine relativ geringe Energiedifferenz zum geschätzten<sup>11)</sup> LUMO von **1a** und kann so bevorzugt eine Wechselwirkung eingehen und **6a** in guten Ausbeuten bilden.

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, ist die Differenz zum LUMO bei Phenylazid und noch deutlicher bei Phenylnitriloxid größer, wodurch der Ablauf der Reaktion thermodynamisch weniger begünstigt ist.

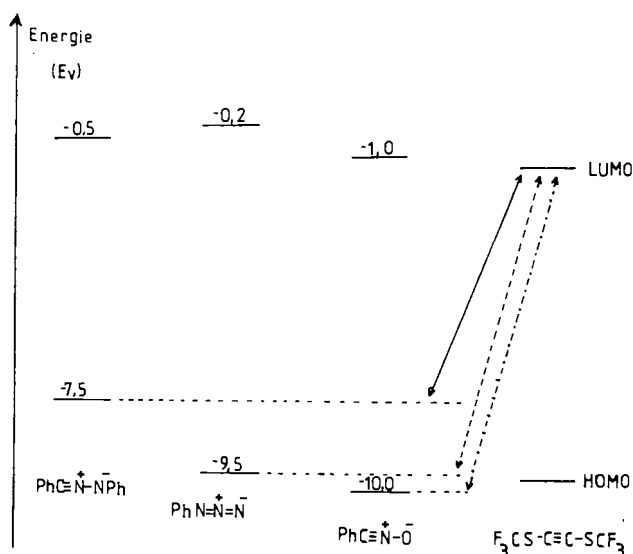
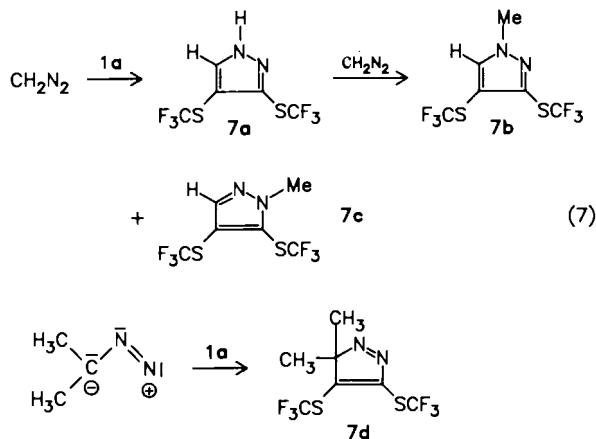


Abb. 1. Geschätzte Energie-Werte der HOMO- und LUMO-Orbitale von  $PhC\equiv N-NPh$ ,  $PhN=N=N$ ,  $PhC\equiv N-O$  und **1a**

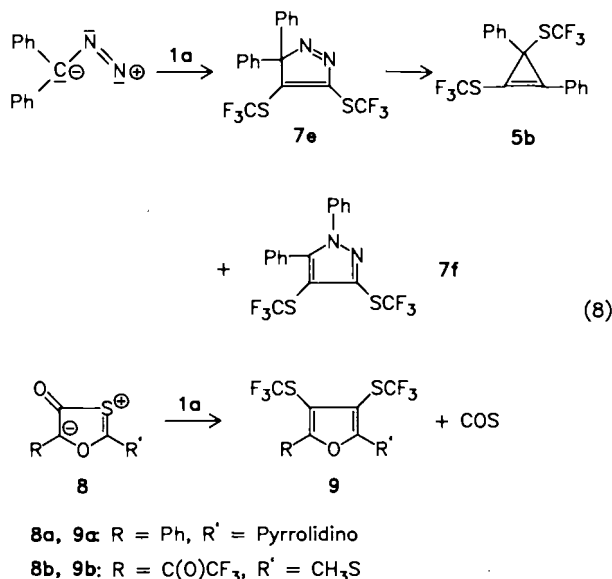
Diazomethane erweisen sich dagegen als gute Reaktionspartner zur Synthese Trifluormethylthio-substituierter Heterocyclen. Während der elektronenverarmte Diazomethan-carbonsäure-ethylester nicht mit **1a** reagiert (hohe HOMO-LUMO-Differenz), war bei Dipolen mit stärker elektronen-



spendenden Substituenten eine erhöhte Reaktionsbereitschaft zu beobachten. So reagierte Diazomethan mit **1a** schon bei  $0^\circ C$  quantitativ zu **7a**, wobei die Methylderivate **7b** und **7c** infolge Sekundärreaktionen von **7a** oder dessen Isomeren mit Diazomethan gemäß (7) entstehen.

Dimethyldiazomethan setzt sich ebenfalls schon bei  $20^\circ C$  vollständig zum Pyrazolenin **7d** gemäß (7) um. Hierbei wurde keine Mehrfachaddition beobachtet.

Diphenyldiazomethan reagierte primär zum unbeständigen Pyrazolenin **7e**, das sich langsam schon bei Raumtemperatur zu **5b** und **7f** gemäß (8) umlagert.

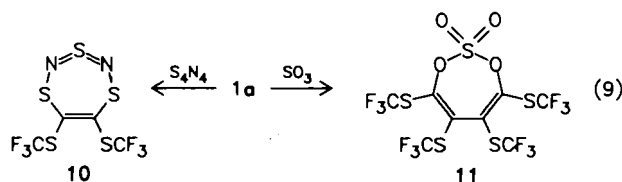


Während die Umsetzung von **1a** mit Nitronen nur zu metastabilen Isoxazolenin führt, die sich langsam durch prototrope Umlagerung zersetzen, lassen sich die stabilen Furan-derivate **9a** und **9b** durch 1,3-dipolare Addition synthetisieren. Hierzu muß jedoch die präparativ aufwendige Synthese nach Gotthard<sup>12,13)</sup> eingeschlagen werden.

In situ erzeugte 1,3-Oxathiolone **8a, b** wurden bei  $80^\circ C$  mit **1a** umgesetzt und ergaben unter COS-Abspaltung die entsprechenden 3,4-Bis(trifluormethylthio)furan-Derivate **9a, b**.

#### Cycloadditionen

Die Umsetzung von **1a** mit  $S_4N_4$  führt in 36proz. Ausbeute zum aromatischen Siebenring **10**.



Dieses Reaktionsverhalten steht im Gegensatz zu älteren Veröffentlichungen<sup>14,15)</sup>, die neben Isomeren des tatsächlichen Produktes meist eine bevorzugte Bildung eines Thiazolringes beschreiben. Neuere Arbeiten von Dunn und

Rees<sup>16,17</sup> zeigen, daß der Siebenring gegenüber dem Fünfring bei zunehmender Elektronegativität des Kohlenstoffsubstituenten im Acetylen bevorzugt gebildet wird. Der vielfach belegte leicht elektronenverarmte Charakter von **1a** läßt die Bildung von **10** in der angegebenen Produktausbeute plausibel erscheinen.

Erwähnenswert ist neben der Stabilität des 10- $\pi$ -Elektronen-Aromaten **10** auch die <sup>15</sup>N-NMR-Verschiebung. Der Wert  $\delta(^{15}\text{N}) = 266.5$  stimmt fast überein mit dem für S<sub>4</sub>N<sub>2</sub><sup>18</sup>, das ebenfalls ein 10- $\pi$ -Elektronen-Aromat ist. Beide Moleküle enthalten eine S<sup>IV</sup>-N-S<sup>II</sup>-Einheit mit einer charakteristischen <sup>15</sup>N-Verschiebung.

Ungewöhnlich sind die Ergebnisse der Reaktion von **1** mit SO<sub>3</sub>. Die stark exotherme Umsetzung führt quantitativ zu einem thermisch instabilen Produkt **11**, dem auf Grund der vorliegenden spektroskopischen Untersuchungen die in (9) angegebene Siebenring-Struktur zugeordnet werden muß. Die Bildung eines solchen Additionsproduktes aus substituierten Acetylenen und SO<sub>3</sub> wird erstmalig beobachtet.

Lediglich eine Mehrfachaddition von SO<sub>3</sub> an Ethin war bisher bekannt<sup>19,20</sup>. Ob **1a** hier einen Sonderfall darstellt, oder ob SO<sub>3</sub> mit anderen Elektronenakzeptor-substituierten Alkinen ebenfalls in der aufgeführten Weise reagiert, wird weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopische Untersuchungen der dargestellten Pyrazolderivate

Für Pyrazolderivate ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum und der Elektronendichte im aromatischen System nachgewiesen. Es liegen CNDO-Rechnungen<sup>21,22</sup> vor, die einen linearen Zusammenhang untermauern.

Für die neu dargestellten Verbindungen **7** ist aus der Tabelle ersichtlich, daß es sich bei Pyrazolderivaten durchgehend um elektronenverarmte aromatische Systeme handelt. Da bei den Substanzen eine Variation der verschiedensten Substituenten auftritt, ist eine quantitative Abschätzung nicht möglich. Jedoch kann qualitativ ausgesagt werden, daß die eventuelle Donorwirkung der Phenylreste in allen Fällen durch den elektronenverarmenden CF<sub>3</sub>S-Substituenten mehr als ausgeglichen wird. Die in der Summe resultierende Elektronenverarmung manifestiert sich bei allen Derivaten durch eine Tieffeldverschiebung.

	C-5	C-4	C-3	$\sum \delta$	Diff. zu Pyrazol
<b>7a</b>	110.0	132.4	138.8	381.2	-6.2
<b>7c</b>	111.2	129.34	145.35	386.9	-10.9
<b>7d</b>	108.0	140.6	138.4	387.0	-12.0
<b>7e</b>	109.0	140.6	138.2	387.6	-12.6
Pyrazol	105.8	134.6	134.6	375.0	0

### Experimenteller Teil

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden unter Argon (99.994%, über CaCl<sub>2</sub> und P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet) gehandhabt. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Beginn einer Umsetzung bei ca. 300°C im Argonstrom ausgeheizt. Von den viskosen Flüssigkeiten **1b**, **1c** und **1e** konnte kein Sdp. bestimmt werden. Die verwendeten Ausgangsverbindungen Bromphenylacetylen<sup>23</sup>, 1,3-Dibrompropin<sup>23</sup>, 9-Isopropylanthracen<sup>24</sup>, 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopentadien<sup>25</sup>, Phenylazid<sup>26</sup>, Diphenylnitrilimin<sup>27</sup>, 9-Anthracencarbonitriloxid<sup>28</sup>, Diazomethan<sup>29</sup>, 2-Diazopropan<sup>30</sup>, Diphenyldiazomethan<sup>31</sup>, S<sub>4</sub>N<sub>4</sub><sup>32</sup>, Phenyl[pyrrolidino(thiocarbonyl)oxy]essigsäure<sup>12</sup>, 2-(Methylthio)-5-(trifluoracetyl)-1,3-oxathiolium-4-olat<sup>13</sup> wurden nach bekannten Literaturverfahren hergestellt.

IR-Spektren: Bruker FT-Spektrometer JFS 85. Feste Substanzen als KBr-Preßlinge, Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten. Schwache Banden werden nicht aufgeführt. — NMR-Spektren: Bruker WM 250 FT-Spektrometer. Interne Locksubstanz und Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>. Interne Standards: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C: TMS, <sup>19</sup>F: CCl<sub>3</sub>F. Negatives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung. — Massenspektren: Varian Mat CH 5 oder 7, 70 eV, Emission 100  $\mu$ A. Es werden nur M<sup>+</sup> und Basispeak angegeben.

IR-Spektren: Bruker FT-Spektrometer JFS 85. Feste Substanzen als KBr-Preßlinge, Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten. Schwache Banden werden nicht aufgeführt. — NMR-Spektren: Bruker WM 250 FT-Spektrometer. Interne Locksubstanz und Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>. Interne Standards: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C: TMS, <sup>19</sup>F: CCl<sub>3</sub>F. Negatives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung. — Massenspektren: Varian Mat CH 5 oder 7, 70 eV, Emission 100  $\mu$ A. Es werden nur M<sup>+</sup> und Basispeak angegeben.

**A: Generelle Arbeitsvorschrift zur Darstellung von CF<sub>3</sub>S-substituierten Alkenen und Alkinen:** In ein 500-ml-Glasbombenrohr, das mit Rührmagnet und Teflonventil versehen ist, werden 100 ml *N*-Methylpyrrolidon und 31.8 g (0.5 mol) Kupferpulver gegeben. Nach zweifachem Einfrieren in flüssigem Stickstoff und anschließendem Entfernen der Gasphase i. Vak. wird Argon in das Reaktionsgefäß geleitet. Nun werden 50.5 g (0.25 mol) Bis(trifluormethyl)disulfan zugegeben. Unter Rühren setzt bei Raumtemp. nach wenigen min eine exotherme Reaktion ein. Nach ca. 1.5 h ist kein Kupfer mehr in der schwarzgrünen Lösung zu erkennen. Unter Argon-Schutzgas werden 0.44 mol Organobromid zugegeben. Das Reaktionsgefäß wird im Ölbad auf 115°C (48 h) erhitzt. Nach Entfernen des gebildeten SCF<sub>2</sub> durch Druckausgleich werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Mittels fraktionierender Destillation werden die CF<sub>3</sub>S-substituierten Produkte aufgetrennt.

*cis/trans*-1,2-Bis(trifluormethylthio)ethen: Wie in Vorschrift A angegeben, werden 37.2 g (0.20 mol) *cis/trans*-1,2-Dibromethen mit 82.2 (0.50 mol) CuSCF<sub>3</sub> umgesetzt. Ausb. 32.1 g (64%). Die Substanz stimmt laut Sdp., IR- und NMR-Spektrum mit der in Lit.<sup>6</sup> beschriebenen überein.

*Bis(trifluormethylthio)acetylen (1a):* Die erhaltenen Ethenderivate (*cis* + *trans*, 32.1 g, 0.14 mol) werden durch Umsetzung mit 29.3 g (0.18 mol) Brom in siedendem CCl<sub>4</sub> quantitativ in das entsprechende Dibromderivat übergeführt und gemäß der Vorschrift von Harris<sup>6</sup> mit geschmolzenem KOH bei 155°C zu 25.3 g (79%) **1a** umgesetzt. Das erhaltene Produkt stimmt in Sdp., IR- und NMR-Spektrum mit den Literaturangaben überein<sup>6</sup>. — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 86.9$  (s, 2 C, C $\equiv$ C), 127.2 (q,  $J = 314.7$  Hz; CF<sub>3</sub>).

*Phenyl(trifluormethylthio)acetylen (1b):* Nach Vorschrift A aus 20 g (0.11 mol) 1-Brom-2-phenylacetylen und 36.4 g (0.22 mol) CuSCF<sub>3</sub>; Ausb. 3.35 g (15%). — IR: 1488 cm<sup>-1</sup> (m), 1443 (m), 1158 (s), 1104 (vs), 1028 (m), 755 (s), 688 (s), 534 (m), 472 (m). — <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -44.0$  (s, 3 F, CF<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 66.9$  (m, 1 C,  $\equiv$ CPh); 101.9 (s, 1 C,  $\equiv$ CSCF<sub>3</sub>), 132.4 (d,  $J = 6.3$  Hz; C-4), 129.85 (d,  $J = 7.6$  Hz; 2 C, C-3,5), 128.6 (d,  $J = 7.6$  Hz; 2 C, C-2,6), 121.8 (s, C-1), 128.7 (q,  $J = 296.3$  Hz; 1 C, CF<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 6.9-7.3$  (m, 5H, Aromaten-H). — MS:  $m/z$  (%) = 202 (23, M<sup>+</sup>), 89 (100, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>F<sub>3</sub>S (202.2) Ber. C 53.4 H 2.5 Gef. C 53.1 H 2.5

*1,3-Bis(trifluormethylthio)-1-propin (1c):* Wie vorstehend angegeben werden 20 g (0.10 mol) 1,3-Dibrompropin und 41.5 g (0.25 mol) CuSCF<sub>3</sub> zu **1c** umgesetzt. Ausb. 2.7 g (11%). — IR: 1251 cm<sup>-1</sup> (s), 1140 (vs), 758 (vs), 477 (m). — <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -45.7$  (s, 3 F, CF<sub>3</sub>), -44.45 (s, 3 F, CF<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 18.8$  (t,  $J = 149$  Hz;

CH<sub>2</sub>), 63.2 (m, ≡CCH<sub>2</sub>), 96.1 (m, ≡CSCF<sub>3</sub>), 130.1 (q, *J* = 309 Hz; CF<sub>3</sub>), 128.0 (q, *J* = 311 Hz; CF<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.8 (s, 2H, CH<sub>2</sub>). — MS: *m/z* (%) = 240 (49, M<sup>+</sup>), 139 (100, M<sup>+</sup> - SCF<sub>3</sub>).

C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (240.2) Ber. C 25.0 H 0.8 S 26.7  
Gef. C 25.2 H 0.9 S 25.9

**3-(Trifluormethylthio)-1-propin (1d):** Analog wird gemäß Vorschrift A aus 20 g (0.168 mol) 3-Brom-1-propin und 55 g (0.33 mol) CuSCF<sub>3</sub> **1d** dargestellt. Sdp. 66°C, Ausb. 19.2 g (82%). — IR: 3308 cm<sup>-1</sup> (vs), 1411 (s), 1298 (s), 1255 (vs), 1163 (vs), 757 (vs), 701 (vs), 657 (s). — <sup>19</sup>F-NMR: δ = -42.7 (s, 3 F, CF<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 18.0 (t, *J* = 148.8 Hz; CH<sub>2</sub>), 72.6 (d, *J* = 252 Hz; ≡CCH<sub>2</sub>), 76.9 (d, *J* = 49 Hz; ≡CH), 130.6 (q, *J* = 307 Hz; CF<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.3 (t, *J* = 2.75 Hz; 1H, CH), 5.4 (d, *J* = 2.75 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>). — MS: *m/z* (%) = 140 (14, M<sup>+</sup>), 39 (100, M<sup>+</sup> - SCF<sub>3</sub>).

C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub>S (140.1) Ber. C 34.2 H 2.1 Gef. C 33.8 H 2.2

**3-(Trifluormethylseleno)-1-propin (1e):** Gemäß Vorschrift A werden 20 g (95 mmol) CuSeCF<sub>3</sub> und 10.5 g (88 mmol) 3-Brom-1-propin umgesetzt. Ausb. 4.4 g (14%). — IR: 3308 cm<sup>-1</sup> (m), 1278 (vs), 1207 (vs), 1100 (vs), 739 (s), 652 (s). — <sup>19</sup>F-NMR: δ = -35.4 (s, 3 F, CF<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 10.0 (t, *J* = 151 Hz; CH<sub>2</sub>), 72.4 (d, *J* = 252 Hz; ≡CH), 76.6 (d, *J* = 51.5 Hz; C≡CH), 121.8 (q, *J* = 330 Hz; CF<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.35 (t, *J* = 2.7 Hz; 1H, CH), 3.6 (d, *J* = 2.7 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>). — MS: *m/z* (%) = 188 (42, M<sup>+</sup>), 80 (100, Se<sup>+</sup>).

C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub>Se (187.0) Ber. C 25.7 H 1.6 Gef. C 25.4 H 1.5

**cis/trans-1,2-Dibrom-1,2-bis(trifluormethylthio)ethen (2a,b):** In einem 100-ml-Zweihalskolben werden zu einer Lösung von 1.5 g (6.0 mmol) **1a** in 40 ml CCl<sub>4</sub> in der Siedehitze 3 g (18 mmol) Br<sub>2</sub>, gelöst in 10 ml CCl<sub>4</sub>, getropft. Das entstehende Produktgemisch aus **2a** und **2b** wird durch fraktionierende Destillation mittels Spaltrohrkolonne gewonnen. Ausb. 2.05 g (81%), Sdp. 126°C. — IR: 1486 cm<sup>-1</sup> (m), 1153 (vs), 1093 (vs), 920 (m), 813 (s), 754 (s), 471 (s). — <sup>19</sup>F-NMR: **2a**: δ = -41.2 (s, 3 F, CF<sub>3</sub>), **2b**: δ = -40.15 (s, 3 F, CF<sub>3</sub>). — MS: *m/z* (%) = 396 (49, M<sup>+</sup>), 88 (100, C<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>).

C<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (396.0) Ber. C 12.45 Gef. C 12.30

**Photolyse von 1a:** In einem 5-mm-Quarz-NMR-Röhrchen werden 0.30 g (1.3 mmol) **1a** i. Vak. eingeschmolzen und mit einer Osram-HBO-500-W/2-Quecksilber-Höchstdrucklampe (Abstand 40 cm) bestrahlt. Die Photolyse ist nach 10 h beendet, und die anfangs farblose Flüssigkeit hat sich in ein schwarzbraunes, zähflüssiges Öl verwandelt. In dem Reaktionsgemisch werden <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch **3a** und **3b** nachgewiesen. Eine anschließend durchgeführte GC/MS-Analyse bestätigt dieses Ergebnis. <sup>19</sup>F-NMR- und Massenspektren stimmen mit Literaturangaben<sup>7)</sup> überein. Die im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zusätzlich auftretenden Signale konnten nicht zugeordnet werden.

**2-(Trifluormethyl)-3,5,6-tris(trifluormethylthio)-1,4-dithiin (3c):** In ein ausgeheiztes Carius-Rohr (Innendurchmesser 6 mm, Länge 150 mm) werden 2.0 g (8.8 mmol) **1a** gefüllt, und das Rohr wird i. Vak. abgeschmolzen. Nach Erhitzen auf 150°C (24 h) hat sich der Inhalt in eine schwarzbraune, teerartige Masse umgewandelt. Das Gemisch wird in Benzol aufgenommen und mit Hilfe von <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie sowie GC/MS untersucht. Es enthält etwa je 15% **3a** und **3b**. Gaschromatographisch (siehe **5a**) werden aus dem Gemisch 0.15 g (7.5%) reines **3c** isoliert. — IR: 1569 cm<sup>-1</sup> (vs), 1495 (s), 1263 (vs), 1155 (vs), 1093 (vs), 1042 (s), 1028 (s), 1012 (vs), 882 (s), 802 (s), 756 (vs), 721 (s), 702 (s), 699 (s), 684 (vs). — <sup>19</sup>F-NMR: δ = -41.5 (q, *J* = 1.6 Hz; 3 F, 6-SCF<sub>3</sub>), -41.4 (q, *J* = 1.6 Hz; 3 F, 5-SCF<sub>3</sub>), -42.5 (q, *J* = 3.7 Hz; 3 F, 3-SCF<sub>3</sub>), -61.4 (q, *J* = 3.7 Hz; 3 F, 2-CF<sub>3</sub>). — MS: *m/z* (%) = 484 (34, M<sup>+</sup>), 415 (100, M<sup>+</sup> - CF<sub>3</sub>).

C<sub>8</sub>F<sub>12</sub>S<sub>5</sub> (484.4) Ber. C 19.84 Gef. C 19.60

**Umsetzung von 1a mit Triphenylphosphan:** Zu einer Lösung von 3.0 g (13.3 mmol) **1a** in 30 ml Ether wird die Lösung von 1.7 g (6.5 mmol) Triphenylphosphan in 10 ml Ether getropft. Das Reaktionsgemisch beginnt spontan zu sieden und färbt sich dunkel. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird noch 10 h zum Sieden erhitzt. Gaschromatographisch ist dann kein **1a** mehr nachzuweisen. Das in ca. 50proz. Ausb. entstehende Produktgemisch besteht aus **3a** und **3b**. Gaschromatographisch und <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch wurde das Verhältnis von **3a:3b** = 4:1 ermittelt. Physikalische und spektroskopische Daten entsprechen Lit.<sup>7)</sup>

**2,3-Bis(trifluormethylthio)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (4a):** In ein ausgeheiztes Carius-Rohr werden 0.59 g (9.0 mmol) Dicyclopentadien und 2.0 g (8.8 mmol) **1a** gefüllt. Das Reaktionsgefäß wird i. Vak. abgeschmolzen, das Gemisch innerhalb von 2 h auf 180°C erwärmt und weitere 3.5 h bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird das schwarzbraune Produkt i. Vak. destilliert, wobei eine farblose Flüssigkeit erhalten wird. Zur weiteren Reinigung und Siedepunktsbestimmung wird die Substanz redestilliert. Hierbei neigt das Produkt zur Polymerisation. Sdp. 113–114°C, Ausb. 1.3 g (50%). — IR: 1299 cm<sup>-1</sup> (vs), 1165 (vs), 1125 (vs), 1102 (vs), 1061 (vs), 812 (s), 769 (s), 759 (vs), 722 (vs). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.3 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.9 (s, 2H, CH), 6.9 (s, 2H, =CH). — <sup>19</sup>F-NMR: δ = -39.6 (s, 6 F, CF<sub>3</sub>). — MS: *m/z* (%) = 292 (21, M<sup>+</sup>), 66 (100, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (292.2) Ber. C 36.90 H 2.07 Gef. C 36.00 H 2.10

**1,2,3,4,7,7-Hexachlor-5,6-bis(trifluormethylthio)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (4b)** wird durch Umsetzung von 2.0 g (8.8 mmol) **1a** und 2.4 g (8.9 mmol) Hexachlorcyclopentadien in einem Carius-Rohr bei 180°C erhalten. Nach 24 h läßt sich **4b** aus dem Reaktionsrückstand mittels Pentan extrahieren. Schmp. 53°C, Ausb. 0.35 g (8%). — IR: 1199 cm<sup>-1</sup> (vs), 1152 (vs), 1122 (vs), 967 (vs), 756 (s), 517 (m). — <sup>19</sup>F-NMR: δ = -37.65 (s, 6 F, CF<sub>3</sub>). — MS: *m/z* (%) = 498 (32, M<sup>+</sup>), 69 (100, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>Cl<sub>6</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (498.9) Ber. C 21.6 Gef. C 20.7

**9,10-Dihydro-11,12-bis(trifluormethylthio)-9,10-ethenoanthracen (4c):** In einem Carius-Rohr werden 1.3 g (5.75 mmol) **1a** und 1.0 g (5.6 mmol) Anthracen sowie 10 mg Hydrochinon 4 h auf 210°C erhitzt. Das Produktgemisch wird in 50 ml Benzol aufgenommen und die Lösung mit Aktivkohle von Teer befreit. Aus dem eingeeengten Filtrat fällt das Produkt aus, das sublimiert wird. Ausb. 1.73 g (76%), Schmp. 76°C. — IR: 1131 cm<sup>-1</sup> (vs), 1104 (vs), 1065 (vs), 767 (vs), 755 (vs), 690 (s). — <sup>19</sup>F-NMR: δ = -38.9 (s, 3 F, CF<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 123.6 (d, *J* = 164 Hz; C-1), 125.8 (d, *J* = 125.8 Hz; C-2), 142.7 (s, C-3), 59.3 (d, *J* = 147 Hz; C-4), 145.8 (s, C-5), 128.8 (q, *J* = 311 Hz; CF<sub>3</sub>). — MS: *m/z* (%) = 404 (17, M<sup>+</sup>), 303 (100, M<sup>+</sup> - SCF<sub>3</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (404.4) Ber. C 53.4 H 2.5 S 15.9  
Gef. C 53.3 H 2.5 S 15.8

**2,3,4-Trichlor-5,6-bis(trifluormethylthio)benzoesäure-methylester (4d):** In einem Carius-Rohr werden 1.0 g (4.4 mmol) **1** und 1.1 g (4.2 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopentadien 24 h auf 130°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Rohr in flüssigem N<sub>2</sub> ausgefroren und dann geöffnet. Die gasförmigen Bestandteile werden i. Vak. abgetrennt und IR-spektroskopisch untersucht. Der teerartige Rückstand wird in 50 ml Chloroform aufgenommen und die Lösung unter Zugabe von Aktivkohle zum Sieden erhitzt. Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. ergeben 1.4 g Rohprodukt, das durch Sublimation **4d** in Form farbloser Kristalle liefert. Ausb. 1.17 g (63%), Schmp. 66.5°C. — IR: 1736 cm<sup>-1</sup> (vs), 1525 (s), 1269 (vs), 1185 (vs), 1076 (vs), 889 (s), 756 (vs). — <sup>19</sup>F-NMR: δ = -41.0 (s, 3 F, CF<sub>3</sub>), -41.3 (s, 3 F, CF<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR: δ =

– 53.5 (q,  $J = 148.8$  Hz; CH<sub>3</sub>), 128.4 (q,  $J = 310.9$  Hz; CF<sub>3</sub>), 128.05 (q,  $J = 310.9$  Hz; CF<sub>3</sub>), 129.6\* (s), 133.2\* (s), 155.4\* (m), 138.5\* (s), 142.7\* (s), 144.5\* (s, 6 C, Aromaten-C), 163.6 (s, CO). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 4.01$  (s). – MS:  $m/z$  (%) = 440 (44, M<sup>+</sup>), 371 (100, M<sup>+</sup> – CF<sub>3</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (439.6) Ber. C 27.3 H 0.7 S 14.6  
Gef. C 27.4 H 0.6 S 14.8

**1,2,3,4-Tetraphenyl-5,6-bis(trifluormethylthio)benzol (4e)**: Durch Erhitzen von 0.90 g (4.0 mmol) **1a** mit 0.50 g (1.3 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon in siedendem *o*-Dichlorbenzol wird **4e** dargestellt. Beim Abkühlen kristallisiert es in farblosen Oktaedern aus. Ausb. 0.60 g (79%), Schmp. 213°C (Benzol). – IR: 1442 cm<sup>-1</sup> (s), 1387 (s), 1170 (vs), 1102 (vs), 753 (s), 699 (vs). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -43.0$  (s, 3 F, CF<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7.0$  (m, 20H, Ph). – MS:  $m/z$  (%) = 582 (88, M<sup>+</sup>), 412 (100, M<sup>+</sup> – SCF<sub>3</sub> – CF<sub>3</sub>).

C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (582.6) Ber. C 66.0 H 3.5 S 11.0  
Gef. C 66.2 H 3.6 S 10.7

**1,2,3,4-Tetraphenyl-5-[(trifluormethylthio)methyl]toluol (4f)**: Gemäß der Darstellung von **4e** werden 0.50 g (3.9 mmol) **1d** und 1.5 g (3.9 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon umgesetzt. Ausb. 1.6 g (83%), Schmp. 124°C. – IR: 1388 cm<sup>-1</sup> (m), 1161 (vs), 1148 (vs), 1028 (s), 762 (vs), 700 (vs). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -42.3$  (s, 3 F, CF<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 32.7$  (t,  $J = 146.9$  Hz; CH<sub>2</sub>), 124.1–142.3 (m; 20 C, Aromaten-C). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 4.09$  (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.8–7.6 (m, 20H, Aromaten-H). – MS:  $m/z$  (%) = 496 (64, M<sup>+</sup>), 395 (100, M<sup>+</sup> – SCF<sub>3</sub>).

C<sub>32</sub>H<sub>23</sub>F<sub>3</sub>S (496.6) Ber. C 77.4 H 4.7 S 6.5  
Gef. C 77.4 H 4.7 S 6.4

**3,3-Dibrom-1,2-bis(trifluormethylthio)-1-cyclopropen (5a)**: Ein 50-ml-Zweihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler und Magnetührstab, wird im Argonstrom ausgeheizt und mit 1.5 g (6.6 mmol) **1a** sowie 8 g (15 mmol) PhHgCBr<sub>3</sub>, gelöst in 20 ml absol. Benzol, beschickt. Das Gemisch wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich **1a** vollständig umsetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird **5a** vom mitenstandenen Tetrabromethen gaschromatographisch abgetrennt (10% OV 101 auf Chromosorb P-AW 45–60 mesh, Säulentemperatur 140°C, Glassäule 3 m, Durchmesser innen 6 mm). Ausb. 0.50 g (19%), Schmp. 13.5°C. – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -37.9$  (s, 6 F, CF<sub>3</sub>). – IR: 1165 cm<sup>-1</sup> (vs), 1127 (vs), 1108 (vs), 1094 (vs), 1037 (vs), 757 (vs), 658 (vs). – MS:  $m/z$  (%) = 398 (<1, M<sup>+</sup>), 169 (100, M<sup>+</sup> – Br<sub>2</sub> – CF<sub>3</sub>).

C<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (398.0) Ber. C 15.09 Gef. C 15.10

**1,3-Diphenyl-4,5-bis(trifluormethylthio)pyrazol (6a)**: 1.0 g (4.4 mmol) **1a** und 1.02 g (4.4 mmol) Benzphenylhydrazidchlorid werden zusammen mit 20 ml Benzol in ein Glasrohr gefüllt, das mit einem Teflonhahn versehen ist. Nach Aufkondensieren von 1 g Triethylamin wird unter Rühren 24 h auf 50°C erwärmt. Nach 30 min setzt Dunkelfärbung ein, und unlösliches Triethylamin-hydrochlorid beginnt auszufallen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Hydrochlorid abgesaugt, das Filtrat mit 100 ml Ether verdünnt und mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> und anschließendem Eindampfen wird **3a** aus dem angefallenen Rohprodukt heraussublimiert. Ausb. 1.5 g (81%), Schmp. 79°C. – IR: 1593 cm<sup>-1</sup> (m), 1465 (m), 1156 (vs), 1105 (vs), 772 (s), 757 (m), 682 (m). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -43.14$  (s, 3 F, CF<sub>3</sub>),  $-41.2$  (s, 3 F, CF<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 110.0$  (s, C-5), 132.4 (s, C-4), 138.8 (s, C-3), 125.0–130.9 (m, 12 C, Aromaten-C), 127.6 (q,  $J = 317.2$  Hz; CF<sub>3</sub>), 128.7 (q,  $J = 311.2$  Hz; CF<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7.5$ –8.2 (m, 10H, Aromaten-H). – <sup>15</sup>N-NMR:  $\delta = 230.7$  (t, N-1), 322.05 (s, N-2). – MS:  $m/z$  (%) = 420 (100, M<sup>+</sup>).

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (420.4) Ber. C 48.5 H 2.4 N 6.7 S 15.3  
Gef. C 48.5 H 2.3 N 6.7 S 15.4

**1,3-Diphenyl-5-[(trifluormethylthio)methyl]pyrazol (6b)**: Gemäß **6a** aus 1.5 g (10.7 mmol) 3-(Trifluormethylthio)-1-propin und 2.47 g (10.7 mmol) Benzphenylhydrazidchlorid; Ausb. 1.8 g (53%), Schmp. 68°C. – IR: 1501 cm<sup>-1</sup> (vs), 1152 (vs), 1101 (vs), 1082 (vs), 919 (s), 777 (s), 766 (vs), 752 (vs), 697 (vs). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -41.8$  (s, 3 F, CF<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 24.4$  (t,  $J = 145$  Hz; CH<sub>2</sub>), 105.4 (d,  $J = 175.5$  Hz; CH), 151.7 (s, CN), 118.7–138.7 (m, 10 C, Aromaten-C). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 4.15$  (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.8 (s, CH), 7.3–8.1 (m, 10H, Aromaten-H). – <sup>15</sup>N-NMR:  $\delta = 215.6$  (s, N-1), 303.8 (s, N-2). – MS:  $m/z$  (%) = 334 (60, M<sup>+</sup>), 233 (100, M<sup>+</sup> – SCF<sub>3</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S (334.4) Ber. C 61.1 H 3.9 N 8.4 S 9.6  
Gef. C 60.8 H 3.8 N 8.0 S 9.2

**1-Phenyl-4,5-bis(trifluormethylthio)-1,2,3-triazol (6c)**: In ein mit Teflonventil und Rührmagnet ausgestattetes Glasbombenrohr werden 2.0 g (8.8 mmol) **1a** und 1.04 g (8.8 mol) Phenylazid gefüllt. Das Gefäß wird im Ölbad unter ständigem Rühren auf 100°C erhitzt. Nach 48 h wird das Gemisch in Ether aufgenommen und die Lösung mit Aktivkohle zum Sieden erhitzt. Aus der Lösung läßt sich **6c** gaschromatographisch (siehe **5a**) als farblose Flüssigkeit isolieren. Ausb. 1.43 g (47%). – IR: 1495 cm<sup>-1</sup> (s), 1156 (vs), 1107 (vs), 1095 (vs), 952 (s), 759 (s), 688 (s). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -40.8$  (s, 3 F, CF<sub>3</sub>), 44.2 (s, 3 F, CF<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 120.6$  (d,  $J = 164$  Hz; 2 C, C-2,6), 125.8 (d,  $J = 162.1$  Hz; 2 C, C-3,5), 131.0 (d,  $J = 164$  Hz; C-4), 126.9 (q,  $J = 322$  Hz; CF<sub>3</sub>), 128.05 (q,  $J = 311$  Hz; CF<sub>3</sub>), 140.3 (s, C-1), 135.2 (s, 1 C, C=C), 127.6 (s, 1 C, C=C). – MS:  $m/z$  (%) = 345 (2, M<sup>+</sup>), 145 (100, SCSCF<sub>3</sub><sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (345.3) Ber. C 34.7 H 1.5 N 11.2 S 18.6  
Gef. C 34.5 H 1.5 N 11.9 S 18.4

**1-Methyl-4,5-bis(trifluormethylthio)pyrazol (7c)**, **1-Methyl-3,4-bis(trifluormethylthio)pyrazol (7b)** und **3,4-Bis(trifluormethylthio)pyrazol (7a)**: Zur Diazomethanlösung aus 5.5 g Nitrosomethylharnstoff (53 mmol) in 55 ml Ether werden unter Eiskühlung und Rühren 4.0 g (17.7 mmol) **1a** in 25 ml Ether getropft. Nach 24 h Rühren bei 20°C und Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Produktgemisch gaschromatographisch (siehe **5a**) aufgetrennt. Ausb. 2.15 g (43%) **7c**, 1.3 g (26%) **7b**, 0.60 g (12.7%) **7a**.

**7a**: IR: 3154 cm<sup>-1</sup> (m), 3024 (m), 1333 (m), 1152 (vs), 1103 (vs), 757 (s). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -44.7$  (s, 3 F, CF<sub>3</sub>),  $-41.7$  (s, 3 F, CF<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 109.0$  (s, 1 C, C=C), 128.5 (q,  $J = 310.9$  Hz; CF<sub>3</sub>), 128.5 (q,  $J = 309$  Hz; CF<sub>3</sub>), 138.2 (d,  $J = 194.5$  Hz; CH), 140.6 (s, 1 C, C=C). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 8.1$  (s, CH), 12.8 (s, NH). – MS:  $m/z$  (%) = 268 (100, M<sup>+</sup>).

C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (268.2) Ber. C 22.4 H 0.8 N 10.4 S 23.9  
Gef. C 22.4 H 1.0 N 10.4 S 23.7

**7b**: IR: 1503 cm<sup>-1</sup> (m), 1357 (m), 1114 (vs), 1068 (vs), 1048 (vs), 756 (s), 729 (s). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -44.9$  (s, 3 F, CF<sub>3</sub>),  $-42.2$  (s, 3 F, CF<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 40.4$  (q,  $J = 141$  Hz; CH<sub>3</sub>), 108.0 (m, 1 C, C=C), 128.6 (q,  $J = 309$  Hz; 2 C, 2 CF<sub>3</sub>), 138.4 (d,  $J = 194.6$  Hz; CH), 140.6 (m, 1 C, C=C). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7.76$  (s, CH), 4.0 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – <sup>15</sup>N-NMR:  $\delta = 213.45$  (s, NMe), 325.8 (s, N=C). – MS:  $m/z$  (%) = 282 (24, M<sup>+</sup>), 42 (100, CHNCH<sub>3</sub><sup>+</sup>).

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (282.2) Ber. C 25.5 H 1.4 N 9.9 S 22.7  
Gef. C 25.4 H 1.5 N 10.2 S 22.8

**7c**: IR: 2956 cm<sup>-1</sup> (m), 1436 (s), 1395 (s), 1122 (vs), 1090 (vs), 976 (s), 757 (vs), 732 (s), 658 (s). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -42.2$  (s, 3 F, CF<sub>3</sub>),  $-44.5$  (s, 3 F, CF<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 38.6$  (q,  $J = 141$  Hz; CH<sub>3</sub>), 111.2 (s, 1 C, C=C), 127.8 (q,  $J = 312.8$  Hz; CF<sub>3</sub>), 128.6 (q,  $J = 309$  Hz; CF<sub>3</sub>), 129.3 (s, 1 C, C=C), 145.4 (d,  $J = 194.6$  Hz; CH). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 4.1$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.85 (s, CH). – <sup>15</sup>N-NMR:  $\delta = 217.85$  (m). – MS:  $m/z$  (%) = 282 (100, M<sup>+</sup>).

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (282.2) Ber. C 25.5 H 1.4 N 9.9 S 22.7  
Gef. C 24.9 H 1.4 N 9.9 S 22.4

**3,3-Dimethyl-4,5-bis(trifluormethyl)-3H-pyrazol (7d):** Zu einer Suspension von 6.0 g (25.9 mmol)  $\text{Ag}_2\text{O}$  in 12.5 ml Ether werden bei  $-50^\circ\text{C}$  1.5 g (20 mmol) Acetonhydrazon getropft. Das Gemisch färbt sich beim Erwärmen auf  $-20^\circ\text{C}$  rot. Nach erneutem Abkühlen auf  $-50^\circ\text{C}$  wird filtriert, und 0.45 g (2.0 mmol) **1d** werden zum Filtrat gegeben. Nach 3stdg. Rühren bei  $20^\circ\text{C}$  ist die Lösung entfärbt. Aus dem Gemisch läßt sich das Produkt gaschromatographisch (siehe **5a**) isolieren. Ausb. 0.30 g (51%). — IR:  $2997\text{ cm}^{-1}$  (m),  $1556$  (m),  $1265$  (m),  $1152$  (vs),  $1108$  (vs),  $1066$  (s),  $757$  (s),  $632$  (m). —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -38.4$  (s, 3 F,  $\text{CF}_3$ ),  $-36.8$  (s, 3 F,  $\text{CF}_3$ ). —  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 20.4$  (q,  $J$  ist nicht bestimmbar;  $\text{CH}_3$ ),  $98.1$  (s, C-N),  $118.4$  (s, 1 C, C=C),  $145.2$  (s, 1 C, C=C),  $128.1$  (q,  $J = 311.5$  Hz;  $\text{CF}_3$ ),  $128.7$  (q,  $J = 311.5$  Hz;  $\text{CF}_3$ ). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.53$  (q,  $J = 0.44$  Hz; 6H, 2  $\text{CH}_3$ ). — MS:  $m/z$  (%) = 296 (5,  $\text{M}^+$ ), 98 (100,  $\text{M}^+ - \text{N}_2$ , -  $\text{SCF}_3$ , -  $\text{CF}_3$ ).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_2$  (296.3) Ber. C 28.4 H 2.04 N 9.45 S 22.6  
Gef. C 29.2 H 2.20 N 9.40 S 22.4

**1,5-Diphenyl-3,4-bis(trifluormethylthio)pyrazol (7f) und 1,3-Diphenyl-2,3-bis(trifluormethylthio)-1-cyclopropen (5b):** 2.0 g (10 mmol) Benzophenonhydrazon werden mit 2.17 g (10 mmol) HgO in 15 ml Petrolether bei  $20^\circ\text{C}$  (10 h) gerührt. Das dunkelrote Filtrat wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Ether aufgenommen. Anschließend wird 1.0 g (4.4 mol) **1a** zugesetzt. Nach zweitägigem Stehenlassen wird durch Filtrieren und Eindampfen ein Isopyrazolderivat **7e** gewonnen, das sich bei  $20^\circ\text{C}$  (7 d) in **7f** umlagert bzw. zu **5b** zersetzt. Die Produkte können mittels präparativer Säulenchromatographie isoliert werden (Glassäule  $30\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ , Kieselgel, Korngröße  $0.063-0.2\text{ mm}$ ).

**7e:**  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -37.70$  (s, 3 F,  $\text{CF}_3$ ),  $-36.82$  (s, 3 F,  $\text{CF}_3$ ).

**7f:** Ausb. 0.49 g (25.5%), Schmp.  $146^\circ\text{C}$ . — IR:  $3062\text{ cm}^{-1}$  (m),  $1660$  (s),  $1498$  (s),  $1457$  (s),  $1318$  (s),  $1277$  (vs),  $1109$  (vs),  $1074$  (vs),  $777$  (s),  $762$  (s),  $697$  (vs). —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -44.1$  (s, 3 F,  $\text{CF}_3$ ),  $-41.7$  (s, 3 F,  $\text{CF}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 125.0-132.4$  (m, 12 C, Aromaten-C,  $\text{CF}_3$ ),  $138.8$  (s, C-4),  $150.1$  (s, C-3). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.26-7.85$  (m, 10H, Aromaten-H). — MS:  $m/z$  (%) = 420 (76,  $\text{M}^+$ ), 250 (100,  $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ , -  $\text{SCF}_3$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_2$  (420.4) Ber. C 48.6 H 2.4 N 6.7 S 15.3  
Gef. C 49.5 H 2.4 N 6.8 S 14.9

**5b:** Ausb. 0.23 g (13%). — IR:  $3072\text{ cm}^{-1}$  (m),  $1817$  (w),  $1594$  (m),  $1490$  (m),  $1136$  (vs),  $1114$  (vs),  $778$  (s),  $756$  (s),  $698$  (s). —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -41.8$  (s, 3 F,  $\text{CF}_3$ ),  $39.3$  (s, 3 F,  $\text{CF}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 54.3$  (s, C-2),  $141.7$  (s, 1 C, C=C),  $144.8$  (s, 1 C, C=C),  $122.7-132.0$  (m, 12 C, Aromaten-C,  $\text{CF}_3$ ). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.35-7.8$  (m, 10H, Aromaten-H). — MS:  $m/z$  (%) = 392 (18,  $\text{M}^+$ ), 291 (100,  $\text{M}^+ - \text{SCF}_3$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{S}_2$  (292.4) Ber. C 52.1 H 2.6 Gef. C 52.8 H 2.7

**2-Phenyl-5-pyrrolidino-3,4-bis(trifluormethylthio)furan (9a):** Gemäß der Reaktionsvorschrift von Gotthardt et al.<sup>12)</sup> wird **9a** aus 1.0 g (3.88 mmol) Phenylpyrrolidino(thiocarbonyl)oxyessigsäure und 1.0 g (4.4 mmol) **1a** dargestellt. Nach Umkristallisieren aus Methanol ergeben sich farblose Kristalle. Ausb. 0.56 g (36%), Schmp.  $119.5^\circ\text{C}$ . — IR:  $3077\text{ cm}^{-1}$  (w),  $2880$  (w),  $1599$  (vs),  $1164$  (vs),  $1137$  (vs),  $1100$  (vs),  $754$  (m),  $688$  (m). —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -47.4$  (s, 3 F,  $\text{CF}_3$ ),  $-42.7$  (s, 3 F,  $\text{CF}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 24.5-26.5$  (m, 2 C, 2  $\text{CH}_2$ ),  $45.9-48.2$  (m, 2 C, 2  $\text{NCH}_2$ ),  $125.0-130.1$  (m, 12 C, Aromaten-C,  $\text{CF}_3$ ;  $J$  nicht bestimmt). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.8-2.3$  (m, 4H, 2  $\text{CH}_2$ ),  $3.3-3.8$  (m, 4H, 2  $\text{NCH}_2$ ),  $7.2-7.6$  (m, 5H, Aromaten-H). — MS:  $m/z$  (%) = 413 (62,  $\text{M}^+$ ), 344 (100,  $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{NOS}_2$  (413.4) Ber. C 46.5 H 3.2 N 3.4 S 15.5  
Gef. C 46.2 H 3.3 N 3.3 S 15.9

**2-(Methylthio)-5-(trifluoracetyl)-3,4-bis(trifluormethylthio)furan (9b):** Zu einer Lösung von 1.0 g (4.1 mmol) 2-(Methylthio)-5-

(trifluoracetyl)-1,3-oxathiolium-4-olat in 10 ml absol. Benzol wird unter Rühren bei  $20^\circ\text{C}$  1.0 g (4.4 mmol) **1a** getropft und dann auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach 24 h wird das Gemisch im Rotationsverdampfer eingengt. Nach gaschromatographischer Trennung (siehe **5a**) werden 0.235 g (14%) **9b** erhalten. — IR:  $1714\text{ cm}^{-1}$  (s),  $1666$  (s),  $1436$  (s),  $1323$  (vs),  $1164$  (vs),  $1110$  (vs),  $908$  (s),  $880$  (s),  $758$  (s). —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -42.2$  (s, 3 F,  $\text{SCF}_3$ ),  $-40.8$  (s, 3 F,  $\text{SCF}_3$ ),  $-75.3$  (s, 3 F,  $\text{CF}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 29.7$  (q,  $J$  nicht bestimmt,  $\text{CH}_3$ ),  $114.3$  (s, 1 C, C=C),  $117.2$  (s, 1 C, C=C),  $124.4-128.1$  (m, 3 C, 3  $\text{CF}_3$ ),  $130.0$  (s, 1 C, C=C),  $145.1$  (s, 1 C, C=C),  $167.0$  (s, C=O). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.47$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). — MS:  $m/z$  (%) = 410 (100,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_9\text{H}_3\text{F}_9\text{O}_2\text{S}_3$  (410.3) Ber. C 26.3 H 0.7 S 23.3  
Gef. C 26.7 H 0.5 S 23.4

**6,7-Bis(trifluormethylthio)-1,3,4,5,2,4-trithiadiazepin (10):** In einen 100-ml-Kolben werden 3.5 g (19 mmol)  $\text{S}_4\text{N}_4$  in 60 ml Toluol gegeben. Nach Zugabe von 4.3 g (19 mmol) **1a** wird 36 h unter Rückfluß erhitzt. Dann werden 0.50 g (2.7 mmol)  $\text{S}_4\text{N}_4$  zugesetzt, und erneut wird 36 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Abkühlen werden die leichter flüchtigen Bestandteile bei 0.1 Torr entfernt. Der Rückstand wird gaschromatographisch aufgetrennt. Ausb. 2.4 g (36%), Schmp.  $11^\circ\text{C}$ . — IR:  $1151\text{ cm}^{-1}$  (vs),  $1093$  (vs),  $1000$  (s),  $839$  (s),  $754$  (vs),  $666$  (s),  $593$  (s),  $474$  (s). —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -45.0$  (s, 6 F,  $\text{CF}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 127.9$  (q,  $J = 312.8$  Hz; 2 C, 2  $\text{CF}_3$ ),  $133.0$  (s, 2 C, C=C). —  $^{15}\text{N-NMR}$ :  $\delta = 266.54$  (s, 2 N, NSN). — MS:  $m/z$  (%) = 350 (55,  $\text{M}^+$ ), 124 (100,  $\text{S}_3\text{N}_2^+$ ).

$\text{C}_4\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_5$  (350.4) Ber. C 13.7 N 8.0 Gef. C 13.9 N 8.3  
Gef. 349.8557 (MS)

**4,5,6,7-Tetrakis(trifluormethylthio)-1,3,2-dioxathiepin-2,2-dioxid (11):** In ein 20-ml-Glasbombenrohr werden 1.77 g (7.8 mmol) **1a** und 0.6 g (7.5 mmol)  $\text{SO}_3$  einkondensiert. Das Gefäß wird nun langsam in ein Kühlbad von  $-90$  auf  $+25^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach Abkondensieren der leichtflüchtigen Bestandteile bei 0.1 Torr bleiben 1.95 g (96%) **11** zurück. — IR:  $1534\text{ cm}^{-1}$  (m),  $1342$  (s),  $1170$  (vs),  $1105$  (vs),  $757$  (vs),  $568$  (m),  $530$  (m). —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -39.6$  (s, 3 F,  $\text{CF}_3$ ),  $-36.5$  (s, 3 F,  $\text{CF}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 115.8$  (s, 2 C, C=C),  $126.6$  (q,  $J = 314.9$  Hz; 2 C, 2  $\text{CF}_3$ ),  $127.1$  (q,  $J = 315.7$  Hz; 2 C, 2  $\text{CF}_3$ ),  $161.1$  (s, 2 C, C=C). —  $^{17}\text{O-NMR}$ :  $\delta = 197$  (s, O=S);  $\delta(\text{O}-\text{S})$  nicht meßbar. — MS:  $m/z$  (%) = 548 ( $\text{M}^+$ , <1), 82 (100,  $\text{C}_2\text{S}_2^+$ ).

$\text{C}_8\text{F}_{12}\text{O}_4\text{S}_5$  (548.4) Ber. 17.5 29.2 Gef. 17.3 29.0

**9,10-Bis(trifluormethylthio)anthracen:** Gemäß Vorschrift A werden 3.5 g (10.4 mmol) 9,10-Dibromanthracen und 12 g (72 mmol)  $\text{CuSCF}_3$  in *N*-Methylpyrrolidon bei  $115^\circ\text{C}$  (36 h) umgesetzt. Das Produktgemisch wird mit Ether extrahiert und anschließend die Lösung säulenchromatographisch (Länge  $30\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ , Kieselgel  $0.063-0.2\text{ mm}$  Korngröße) aufgetrennt. Nach Trocknen der Lösung mit  $\text{MgSO}_4$  wird zur Trockene eingedampft. Es werden gelbe Kristalle erhalten, Ausb. 2.02 g (51%), Schmp.  $126^\circ\text{C}$ . — IR:  $1474\text{ cm}^{-1}$  (m),  $1385$  (m),  $1253$  (m),  $1162$  (vs),  $1127$  (vs),  $1099$  (vs),  $765$  (vs),  $748$  (vs),  $467$  (m). —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -40.4$  (s, 6 F, 2  $\text{CF}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 136.4-140.2$  (m, 14 C, Aromaten-C),  $127.8$  (q,  $J = 313.2$  Hz;  $\text{CF}_3$ ). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.2-9.1$  (m, 8H, Aromaten-H). — MS:  $m/z$  (%) = 378 (87,  $\text{M}^+$ ), 309 (100,  $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{F}_6\text{S}_2$  (378.4) Ber. C 50.8 H 2.1 S 16.9  
Gef. C 50.8 H 2.3 S 16.9

#### CAS-Registry-Nummern

**1a:** 2069-87-6 / **1b:** 2002-89-3 / **1c:** 114861-62-0 / **1d:** 114861-63-1 / **1e:** 114861-64-2 / **2a:** 114861-65-3 / **2b:** 114861-66-4 / **3a:** 108932-67-8 / **3b:** 108932-65-6 / **3c:** 114885-68-6 / **4a:** 114861-67-5 / **4b:** 114861-68-6 / **4c:** 114861-69-7 / **4d:** 114861-70-0 / **4e:** 114861-

71-1 / **4f**: 114861-72-2 / **5a**: 114861-73-3 / **5b**: 114861-86-8 / **6a**: 114861-74-4 / **6b**: 114861-75-5 / **6c**: 114861-76-6 / **7a**: 114861-77-7 / **7b**: 114861-78-8 / **7c**: 114861-79-9 / **7d**: 114861-85-7 / **7f**: 114861-80-2 / **8b**: 82979-47-3 / **9a**: 114861-81-3 / **9b**: 114861-82-4 / **10**: 114861-83-5 / **11**: 114885-67-5 / (cis)-CF<sub>3</sub>SC(H)=C(H)SCF<sub>3</sub>: 13003-46-8 / (trans)-CF<sub>3</sub>SC(H)=C(H)SCF<sub>3</sub>: 13003-45-7 / PhC≡CBr: 932-87-6 / BrH<sub>2</sub>CC≡CBr: 627-16-7 / HC≡CCH<sub>2</sub>Br: 106-96-7 / CuSeCF<sub>3</sub>: 89567-92-0 / PhHgCBr<sub>3</sub>: 3294-60-8 / S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>: 28950-34-7 / SO<sub>3</sub>: 7446-11-9 / CuSCF<sub>3</sub>: 3872-23-9 / (cis)-H(Br)C=C(Br)H: 590-11-4 / (trans)-H(Br)C=C(Br)H: 590-12-5 / F<sub>3</sub>CSeSeCF<sub>3</sub>: 372-65-6 / CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: 334-88-3 / Bis(trifluormethyl)-disulfan: 372-64-5 / Dicyclopentadien: 77-73-6 / Hexachlorcyclopentadien: 77-47-4 / Anthracen: 120-12-7 / 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopentadien: 2207-27-4 / Tetraphenylcyclopentadienon: 479-33-4 / Benzphenylhydrazidchlorid: 15424-14-3 / Phenylazid: 622-37-7 / Acetonhydrazon: 5281-20-9 / Benzophenonhydrazon: 5350-57-2 / Phenyl[pyrrolidino(thiocarbonyl)oxy]jessigsäure: 54932-52-4 / 9,10-Bis(trifluormethylthio)anthracen: 114861-84-6 / 9,10-Dibromanthracen: 523-27-3

- <sup>1)</sup> G. Viehe, *Chemistry of Acetylenes*, M. Dekker, New York 1969.  
<sup>2)</sup> A. Haas, *Chemiker Ztg.* **106** (1982) 239.  
<sup>3)</sup> A. Haas, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **28** (1984) 167.  
<sup>4)</sup> A. Kolomeitsev, N. V. Kondratenko, I. V. Popov, L. M. Yagupolskii, *Zh. Org. Khim.* **19** (1983) 12, 2631.  
<sup>5)</sup> J. F. Harris, R. M. Joyce, USPat. 3062893 (1962) [*Chem. Abstr.* **58** (1963) 8907].  
<sup>6)</sup> J. F. Harris, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 2063.  
<sup>7)</sup> A. Haas, C. Klare, H.-U. Krächter, *J. Heterocycl. Chem.* **22** (1985) 1631.  
<sup>8a)</sup> L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis* Bd. 1, S. 236–241, J. Wiley and Sons, New York 1967. —  
<sup>8b)</sup> J. Sauer, *Angew. Chem.* **79** (1967) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 16.  
<sup>9a)</sup> S. W. Tobey, R. West, *Chem. Rev.* **64** (1964) 497. — <sup>9b)</sup> K. T. Potts, J. S. Baum, *Chem. Ber.* **74** (1974) 189.  
<sup>10)</sup> R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75** (1963) 604, 610, 745.

- <sup>11)</sup> K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, R. W. Strozier, J. K. George, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 7287, 7301.  
<sup>12)</sup> H. Gotthardt, M. C. Weissshuhn, K. Dörhofer, *Angew. Chem.* **87** (1975) 416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 422.  
<sup>13)</sup> H. Gotthardt, H. G. Kinzelmann, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2308, 2317.  
<sup>14)</sup> A. D. Josey, Abstracts of the 15th National Meeting of the American Chem. Soc., Org. Chem., S. 14, San Francisco 1968.  
<sup>15)</sup> S. Mataka, K. Takahashi, Y. Yamada, M. Tashiro, *J. Heterocycl. Chem.* **16** (1979) 1009.  
<sup>16)</sup> J. L. Morris, C. W. Rees, *Chem. Soc. Rev.* **15** (1986) 1.  
<sup>17)</sup> P. J. Dunn, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 59.  
<sup>18)</sup> T. Chivers, *Chem. Rev.* **85** (1985) 342.  
<sup>19)</sup> E. E. Gilbert, J. A. Otto, USPat. 2506417 [*Chem. Abstr.* **51**, 13466 (1957)].  
<sup>20)</sup> E. E. Gilbert, J. A. Otto, C. J. McGough, *Ind. Eng. Chem.* **51** (1959) 925.  
<sup>21)</sup> G. L. Nelson, E. A. Williams, *Prog. Phys. Org. Chem.* **12** (1976) 229.  
<sup>22)</sup> R. J. Pugmire, D. M. Grant, M. J. Robins, R. K. Robins, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 6381.  
<sup>23)</sup> U. Jäger in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben, Weyl, Hrsg.), Bd. 5/2a, Kap. Alkine, Thieme Verlag, Stuttgart 1965.  
<sup>24)</sup> E. Barnett, M. A. Mathews, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59** (1926) 1436.  
<sup>25)</sup> J. S. Newcomer, E. T. McBee, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 946.  
<sup>26)</sup> N. Gold in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben, Weyl, Hrsg.), Bd. 10/3, S. 807, Thieme Verlag, Stuttgart 1965.  
<sup>27)</sup> R. Huisgen, H. Knüpfer, R. Sustmann, G. Wallbillich, V. Weberndörfer, *Chem. Ber.* **100** (1967) 1580.  
<sup>28)</sup> C. Grundmann, J. M. Dear in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben, Weyl, Hrsg.), Bd. 10/3, S. 846, Thieme Verlag, Stuttgart 1965.  
<sup>29)</sup> *Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, 3. Aufl., VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.  
<sup>30)</sup> D. E. Applequist, H. Babad, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 289.  
<sup>31)</sup> H. Staudinger, E. Anthes, F. Pfenninger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **49** (1916) 1928, 1952.  
<sup>32)</sup> M. Becke-Göhring, *Inorg. Synth.* **6** (1960) 124/5.

[92/88]