

Chlor(trifluormethyl)sulfin, $\text{CF}_3\text{ClC}=\text{SO}$: Synthesen und typische Reaktionen

Helmut Fritz und Wolfgang Sundermeyer*

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

Eingegangen am 15. März 1989

Key Words: Chloro(trifluoromethyl)sulfine / Chloro(trifluoromethyl)thione S-oxide / Ethanethial, 1-chloro-2,2,2-trifluoro-

Chlor(trifluormethyl)sulfin [Chlor(trifluormethyl)methylensulf-oxid, 7] wurde in Form zweier Isomere durch Dechlorierung des Sulfinylchlorids 5 erhalten. Das reine (Z)-Isomere wurde durch Hydrolyse des Sulfenylchlorids 3 dargestellt, in besonders hoher Ausbeute über eine intermediäre Adduktbildung von 7b an Anthracen und nachfolgende Retro-Diels-Alder-Reaktion. 7b reagiert rasch mit Halogenen und Halogenwasserstoffen zu den Sulfinylhalogeniden 5, 8 bzw. Sulfenylhalogeniden 3, 9. Mit Wasser, Alkoholen und sekundären Aminen werden Derivate der Sulfin-säure 11–15 erhalten, oder Trifluoressigsäurechlorid und seine Derivate 16–18 werden unter gleichzeitiger Ausscheidung elementaren Schwefels gebildet. Das Chlor-Atom in 7b kann substituiert werden, mit Thiolen erhält man z.B. die Sulfine 19 und 20. Diese können ebenso wie 7b durch Bildung von Cycloaddukten mit 2,3-Dimethylbutadien oder Cyclopentadien 21–25 stabilisiert werden, die weiter zu den cyclischen Sulfonen 26–28 oxidiert wurden.

Perhalogenierte und insbesondere Fluor-substituierte Sulfine (Thionoxide, $\text{R}_2\text{C}=\text{SO}$) wurden in letzter Zeit intensiver bearbeitet¹⁾. Sie ermöglichen vielseitige Reaktionen, vor allem auch die Einführung von halogenierten Gruppen in Heterocyclen und nichtcyclische Verbindungen. Während Fluor(trifluormethyl)sulfin, $\text{CF}_3\text{FC}=\text{SO}$ ²⁾, und Dichlorsulfin, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{SO}$ ³⁾, sich bei Raumtemperatur langsam zersetzen, zeigt das Bis(trifluormethyl)sulfin, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{SO}$ ⁴⁾, eine außergewöhnlich große Stabilität. Über dessen zahlreiche Reaktionen haben wir früher bereits berichtet (Übersicht Lit.¹⁾). Als ein durch seine stabilisierende Trifluormethyl-Gruppe einerseits und durch ein leicht substituierbares Chlor-Atom andererseits besonders interessantes Sulfin wird im folgenden das Chlor(trifluormethyl)sulfin, $\text{CF}_3\text{ClC}=\text{SO}$, seine Herstellung und sein Synthesepotential beschrieben.

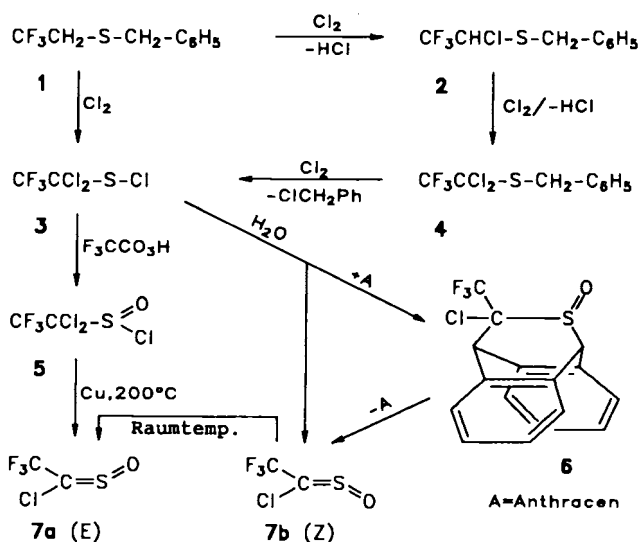
Synthesen von Chlor(trifluormethyl)sulfin (7)

Ausgehend vom leicht zugänglichen Benzyl(2,2,2-trifluorethyl)sulfan⁵⁾ (1) erhält man durch Chlorierung auf wesentlich einfachere Weise als bisher⁶⁾ 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethansulfinylchlorid (3) als gemeinsame Vorstufe für alle Darstellungsverfahren von 7. Die Reaktion verläuft dabei stufenweise über Benzyl(1-chlor-2,2,2-trifluorethyl)sulfan (2) und Benzyl(1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethyl)sulfan (4), die beide isoliert und charakterisiert werden konnten. Durch Oxidation von 3 mit Trifluorperessigsäure wurde das Sulfinylchlorid 5 erhalten. Wird dieses im Vakuum bei 200°C

Chloro(trifluoromethyl)sulfine, $\text{CF}_3\text{ClC}=\text{SO}$: Syntheses and Typical Reactions

Chloro(trifluoromethyl)sulfine [(Chlorotrifluoromethyl)methylene sulfoxide, 7] was obtained in two isomeric species by dechlorination of the sulfinyl chloride 5. The pure (Z) isomer was prepared by hydrolysis of the sulfenyl chloride 3, and in especially high yields via an intermediate adduct formation of 7b with anthracene and subsequent retro Diels-Alder reaction. 7b reacts readily with halogens as well as with hydrogen halides under formation of the sulfinyl halides 5, 8 and sulfenyl halides 3, 9, respectively. With water, alcohols, and secondary amines the derivatives of sulfenic acid 11–15 were obtained, or trifluoroacetyl chloride and its derivatives 16–18 are formed under simultaneous extrusion of elemental sulfur. The chlorine atom in 7b can be substituted, e.g. by thiols yielding the sulfines 19 and 20. These as well as 7b could be stabilized by formation of cycloadducts with 2,3-dimethylbutadiene or cyclopentadiene 21–25, which could further be oxidized to give the cyclic sulfones 26–28.

über feine Kupfer-Späne geleitet, so erhält man das Sulfin 7, das als ein Gemisch der (E)- und (Z)-Isomeren 7a bzw. 7b im Verhältnis 1.0:1.7 anfällt⁷⁾. Analog wurden aus den entsprechenden α -Chlorsulfinylchloriden auch Bis(trifluormethyl)sulfin⁴⁾ und Fluor(trifluormethyl)sulfin²⁾ erhalten. 7a konnte nicht in reiner Form isoliert werden, da es sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden in das stabilere (Z)-Isomere 7b umwandelt. Beide Isomere konnten jedoch durch GC-MS-Kopplung getrennt und charakterisiert sowie ihre ¹⁹F-NMR-Spektren vermessen werden.



Bei der Hydrolyse von **3** im Zweiphasensystem Wasser/Dichlormethan erhält man nur reines **7b**. Die Reaktion verläuft dabei über die instabile 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluoethansulfensäure, die sofort Chlorwasserstoff abspaltet. Die geringe Ausbeute erklärt sich wie bei der entsprechenden Dichlorsulfon-Darstellung³⁾ aus der Hydrolyseempfindlichkeit der Sulfine. Setzt man bei dieser Reaktion jedoch gleichzeitig Anthracen zu, so wird **7** rasch als stabiles Diels-Alder-Addukt **6** abgefangen, wobei die Temperatur und Dauer der Hydrolyse erhöht werden dürfen und dadurch **7b** mit einer Ausbeute von 67% beim späteren Erhitzen von **6** (190°C/30 mbar) in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion erhalten werden kann.

Die farblose, nach Zwiebeln riechende, zu Tränen reizende und bei 79°C siedende Flüssigkeit **7b** ist bei Raumtemperatur stabil, färbt sich jedoch am Licht gelb durch langsame Zersetzung zu Trifluoacetylchlorid und Schwefel. Die Hydrolyse von **7b** mit einem kleinen Überschuß Wasser in [D₆]Aceton führt in ca. 10 Stunden bei Raumtemperatur vollständig zur instabilen Sulfinsäure **13**, die nur anhand des ¹⁹F-NMR- ($\delta = -67.4$, d, $J = 7.4$ Hz) und ¹H-NMR-Spektrums ($\delta = 5.22$, q, $J = 7.4$ Hz) nachgewiesen werden konnte.

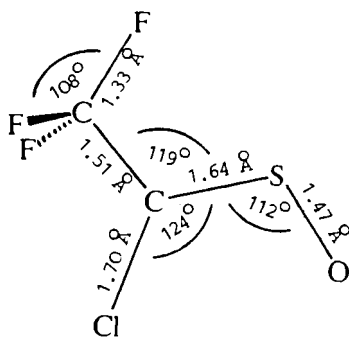


Abb. 1. Strukturdaten des (Z)-CF₃ClC=SO (**7b**) gemäß Elektronenbeugungsanalyse⁸⁾

Die Vermutung, daß den gemessenen ¹⁹F-NMR-Signalen bei $\delta = -63.6$ bzw. -65.9 die Isomeren **7a** (E) bzw. **7b** (Z) entsprechen⁷⁾, wurde durch die Ermittlung der Molekülstruktur von reinem **7b** mittels Elektronenbeugung bestätigt⁸⁾. Danach steht eine der C-F-Bindungen auf Deckung

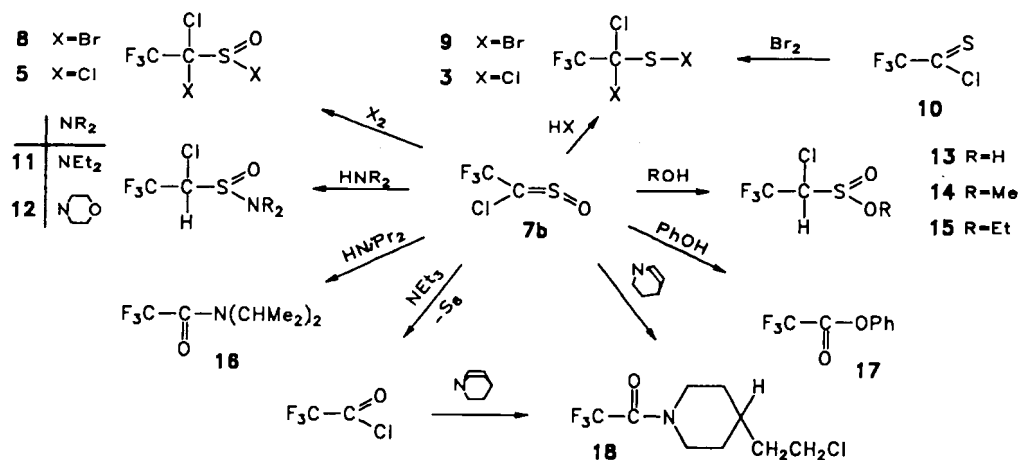
zur C=S-Bindung, die anderen beiden auf Lücke zur C-Cl-Bindung. Der S=O-Abstand von 1.47 Å entspricht der Bindungslänge im Dimethylsulfoxid⁹⁾. Der C=S-Abstand ist im unsubstituierten H₂C=SO¹⁰⁾ mit 1.61 Å kürzer, der CSO-Winkel mit 114.7° größer. In seinen Eigenschaften ähnelt **7b** stärker dem Bis(trifluormethyl)sulfon¹¹⁾ als dem Dichlorsulfon¹²⁾ oder Sulfinen mit weniger elektronegativen Substituenten¹³⁾.

Nucleophile Reagenzien können Sulfine an zwei verschiedenen Stellen angreifen: bei allen Sulfinen den eine positive Partialladung aufweisenden Schwefel, zum anderen aber am Kohlenstoff-Atom, das je nach Art seiner Substituenten eine schwach positive als auch negative Partialladung tragen kann. Letzterer Angriff führt entweder zu einem C-substituierten Sulfin oder unter einem gleichzeitigen Schwefelaustritt zum entsprechenden Keton¹⁴⁾. Chlor(trifluormethyl)sulfon (**7b**) zeigt unerwarteterweise alle drei genannten Reaktionswege.

Reaktion mit Halogenen und Halogenwasserstoffen

Die Addition von Chlor an **7b** in Tetrachlorethan bei Raumtemperatur führt in Umkehrung einer der Bildungsreaktionen zu **5**, während Brom – wie auch analog beim Bis(trifluormethyl)sulfon gefunden¹¹⁾ – zum entsprechenden Sulfinylbromid **8** addiert. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum von **8** erkennt man zwei Singulets mit fast gleicher Intensität. Sie gehören zu den beiden Diastereomeren, die durch zwei Chiralitätszentren verursacht werden. Wie **5** läßt sich auch **8** an Kupfer-Spänen dehalogenieren, wobei **7a** und **7b** im Verhältnis 1.0:3.4 entstehen. Mit Iod konnte keine Reaktion von **7b** festgestellt werden.

Während organische Sulfine allgemein Halogenwasserstoffe nicht addieren¹⁴⁾, führt die Reaktion von Chlorwasserstoff mit (CF₃)₂C=SO zum entsprechenden α -H-Sulfinylchlorid¹⁵⁾. **7b** addiert dagegen Chlorwasserstoff bei 0°C in Diethylether unter Bildung der instabilen 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluormethansulfensäure (¹⁹F-NMR: $\delta = -77.1$, s), die schließlich mit einem Überschuß an Chlorwasserstoff zum Sulfonylchlorid **3** (Ausbeute 90%) weiterreagiert (vgl. Lit.¹⁶⁾). Mit Bromwasserstoff reagiert **7b** bei 0°C in Methylenechlorid einheitlich zum Sulfinylbromid **9**, ohne daß hier die zwischenzeitliche Bildung der entsprechenden Sulfensäure



nachweisbar war. **9** konnte zum Vergleich auch aus Trifluor-thioacetylchlorid (**10**) und Brom dargestellt werden.

Reaktion mit Aminen

Gegen Amine sind Sulfine unerwartet stabil und reagieren nicht¹⁴. Auch hier zeigen Halogen-substituierte Sulfine ein überraschend abweichendes Verhalten. So konnten aus $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{SO}$ verschiedene stabile Sulfinsäureamide erhalten werden¹⁵. Das bei der Reaktion von **7b** mit Diethylamin entstehende Sulfinsäureamid **11** ist zwar bei Raumtemperatur nur kurze Zeit stabil, und es lassen sich nur spektroskopische Nachweise führen. Mit Morpholin gelingt aber die Isolierung des entsprechenden 1-Chlor-2,2,2-trifluoethansulfinsäuremorpholids (**12**). Bei der Reaktion von Diisopropylamin mit **7b** in Dichlormethan beobachtet man bereits bei -12°C eine rasche Reaktion zum Trifluoressigsäureamid **16**¹⁷, Schwefel und dem Aminhydrochlorid. Da Anilin völlig analog reagiert, muß angenommen werden, daß diese Amine zunächst die Zersetzung von **7b** zum Trifluoeracetylchlorid und Schwefel bewirken und dann erst die Säureamide gebildet werden. Die Beobachtung, daß sich **7b** auch in Gegenwart von Triethylamin vornehmlich zu Trifluoeracetylchlorid und Schwefel umsetzt, stützt diese Annahme ebenso wie die Isolierung von Hexafluoracetone bei der Einwirkung von Triethylamin auf $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{SO}$ ¹⁸. So ist es nicht weiter erstaunlich, daß Chinuclidin als tertiäres Amin mit **7b** unter Ringöffnung zu Schwefel und dem Trifluoressigsäurepiperidid **18** reagiert, das auch direkt aus Chinuclidin und Trifluoressigsäurechlorid synthetisiert werden konnte.

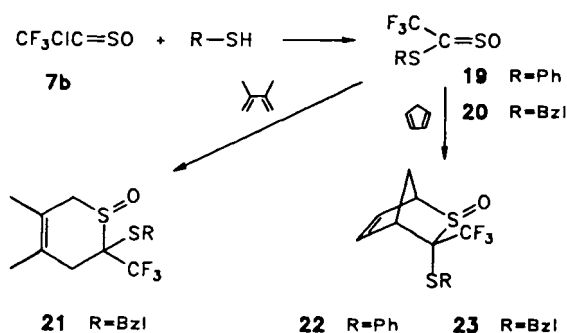
Reaktion mit Wasser und Alkoholen

Die bereits erwähnte Hydrolyse von **7b** in $[\text{D}_6]$ Aceton verläuft bei 20°C innerhalb 90 Minuten mit 70proz. Umsatz zur Sulfinsäure **13**, deren ^{19}F -NMR-Signale bei vollständigem Umsatz nach ca. 10 Stunden wegen Zersetzung ständig schwächer werden. Auch $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{SO}$ ergibt bei der Hydrolyse die entsprechende Sulfinsäure, während $\text{CF}_3\text{FC}=\text{SO}$ direkt zur Trifluoressigsäure reagiert²¹.

Auch mit Alkoholen reagieren die beiden letztgenannten Sulfine rasch und exotherm analog zu Sulfinsäure- bzw. Trifluoressigsäureestern. Aus **7b** erhält man mit Methanol und Ethanol die bei Raumtemperatur über Wochen stabilen Sulfinsäureester **14** und **15**, die zwei Chiralitätszentren besitzen. Mit Phenol reagiert **7b** erst im Laufe von zwei Wochen zum Trifluoressigsäure-phenylester (**17**) neben Schwefel und Chlorwasserstoff.

Reaktion mit Thiolen

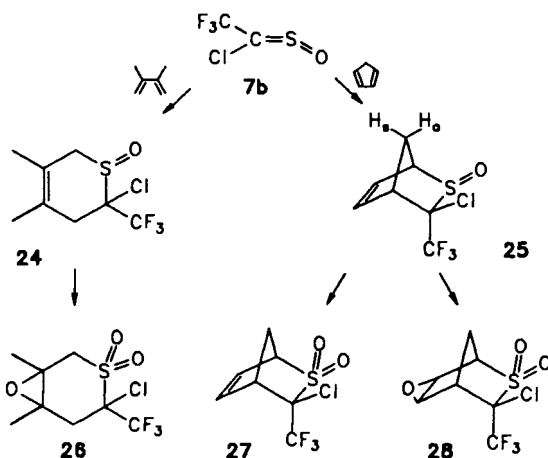
Das Chlor-Atom läßt sich in Sulfinen leicht durch Thiolgruppen ersetzen^{19,20}. Auch **7b** reagiert bereits bei tiefen Temperaturen mit Thiophenol und Benzylmercaptan unter Zusatz von Triethylamin als Hilfsbase zu den Sulfinen **19** und **20**. Die Ausbeuten sind mit ca. 20% mäßig, da **7b** – wie oben beschrieben – selbst mit Triethylamin reagiert und ebenso die oxidationsempfindlichen Thiolate zu den symmetrischen Disulfanen umsetzt.



Die Spektren von **20** liefern keinen Hinweis auf Konfigurationsisomere, während **19** zwei Singulets sehr unterschiedlicher Intensität im ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt. Bei bereits beschriebenen vergleichbaren Substitutionen²⁰ war die Erhaltung der Konfigurationen der Ausgangs-Sulfine stark bevorzugt. Es darf daher angenommen werden, daß die (*Z*)-Konfiguration von **7b** auch in **19** und **20** erhalten blieb. Die beiden Sulfine sind bei Raumtemperatur nur wenige Tage stabil. Sie wurden daher zur weiteren Identifizierung über Diels-Alder-Cycloadditionen mit 2,3-Dimethylbutadien bzw. Cyclopentadien in die beständigeren Heterocyclen **21**, **22** und **23** übergeführt. Nur das Produkt aus **19** mit Dimethylbutadien zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam.

[4 + 2]-Cycloadditionen

Als sehr elektronenarmes Dienophil reagiert **7b** ebenso wie $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{SO}$ ¹⁵ bei 0°C viel schneller mit 2,3-Dimethylbutadien und Cyclopentadien als **19** und **20**. Das Cycloaddukt **24** fällt analysenrein als farbloses Öl an und läßt sich leicht mit *m*-Chlorperbenzoesäure zum Sulfon **26** oxidieren, wobei aber zugleich auch die im Ring vorhandene Doppelbindung in das Epoxid übergeführt wird. Die rasche Reaktion bei 0°C mit Cyclopentadien ergibt – im Gegensatz zum Dichlorsulfin – stabile Kristalle des Cycloaddukts **25**, das sich mit *m*-Chlorperbenzoesäure selektiv zum Sulfon **27**, einer kristallinen, stabilen Verbindung oxidieren läßt. Erst ein Überschuß des Oxidationsmittels epoxidiert die Doppelbindung in **27** zu **28**. Bei allen [4 + 2]-Cycloadditionen von **7b** konnte jeweils nur ein Diastereomer erhalten werden. Die Nutzung der Addition von in situ erzeugtem **7b** an Anthracen für die Synthese wurde eingangs beschrieben.



Herrn Dr. R. Geist danken wir für die massenspektrometrischen, Herrn Dr. U. Jäger für die NMR-Messungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie stellen Sachmittel, die BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG Chemikalien dankenswerterweise zur Verfügung.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren: Jeol FX-90 Q, TMS bzw. CFC₃ als interner Standard, δ-Werte (in ppm) mit negativem Vorzeichen nach hohem Feld hin verschoben. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 457; vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, br = breit. — Massenspektren: 7070 VG. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — Schmelz- und Siedepunkte unkorrigiert.

Benzyl(1-chlor-2,2,2-trifluorethyl)sulfan (2): 35.5 g (170 mmol) **1** werden in 160 ml 1,2-Dichlorethan vorgelegt. In diese Lösung leitet man bei Raumtemp. 12.1 g (170 mmol) Cl₂ ein. Der Verlauf der Reaktion wird durch ¹⁹F-NMR-Messungen verfolgt. Danach entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und destilliert über eine Drehbandkolonne. Farbloses **2** geht bei 106°C/20 mbar über; Ausb. 26.4 g (65%). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3026 cm⁻¹ m, 2951 m, 1490 m, 1450 m, 1310 vs, 1250 s, 1165 s, 1115 vs, 803 s, 700 s. — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -72.3 (d, J_{FH} = 6.5 Hz). — ¹H-NMR (CDCl₃): 3 Signale im Verhältnis 2:1:5 bei δ = 3.98 (s), 4.93 (q, J_{HF} = 6.5 Hz), 7.32 (s). — MS (70 eV): m/z (%) = 240 (15) [M⁺], 91 (100).



Ber. C 44.91 H 3.35 Cl 14.73 F 23.68 S 13.32

Gef. C 45.01 H 3.49 Cl 14.76 F 23.5 S 13.32

1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethansulfonylchlorid⁶⁾ (3): In eine Mischung von 239.4 g (1.14 mmol) **1** mit 250 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan wird bei 5°C Cl₂ so schnell eingeleitet, wie es abreagiert (nach Zugabe von 2/3 der erforderlichen Cl₂-Menge hört die HCl-Entwicklung auf). Wird kein Cl₂ mehr aufgenommen, rührt man 30 min weiter. Die Destillation über eine Füllkörperkolonne liefert bei 65°C/200 mbar zitronengelbes **3**; Ausb. 226.8 g (91%), Sdp. 109°C.

Benzyl(1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethyl)sulfan (4): In eine Mischung von 25 g (121 mmol) **1** und 95 ml 1,2-Dichlorethan wird bei Raumtemp. so lange Cl₂ eingeleitet, bis die HCl-Entwicklung aufhört. Man befreit vom Lösungsmittel und erhält nach Destillation über eine Drehbandkolonne bei 119°C/20 mbar farbloses **4**; Ausb. 22.7 g (68%). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3025 cm⁻¹ m, 1490 m, 1450 m, 1240 vs, 1195 vs, 900 s, 844 vs, 800 s, 700 s. — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -77.8 (s). — ¹H-NMR (CDCl₃): 2 Signale im Verhältnis 2:5 bei δ = 4.23 (s), 7.32 (s). — MS (70 eV): m/z (%) = 274 (8) [M⁺], 91 (100).



Ber. C 39.29 H 2.56 Cl 25.77 F 20.72 S 11.66

Gef. C 39.21 H 2.55 Cl 25.60 F 21.0 S 11.50

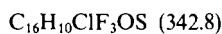
1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethansulfonylchlorid (5): (Die verwendeten Glasgeräte werden mit konz. H₂SO₄ vorbehandelt.) Aus 7 g (175 mmol) 85proz. H₂O₂ und 52.5 g (250 mmol) Trifluoressigsäure wird bei 0°C Trifluorperessigsäure bereitet. Dazu tropft man 33.3 g (152 mmol) **3** und rührt noch 1 h bei gleicher Temp. Man gießt die Mischung auf Eis, extrahiert mit 50 ml CH₂Cl₂, trocknet mit Na₂SO₄ und destilliert farbloses **5** über eine Drehbandkolonne bei 49°C/25 mbar; Ausb. 25.7 g (72%), Sdp. 116°C. — IR (Gas): $\tilde{\nu}$ = 1249 cm⁻¹ vs, 1208 s, 900 m, 498 m, 455 m. — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -71.5 (s). — MS (70 eV): m/z (%) = 234 (0.1) [M⁺], 199 (11) [C₂Cl₂F₃OS⁺], 151 (100).



Ber. C 10.20 Cl 45.17 F 24.21 S 13.62

Gef. C 10.43 Cl 45.02 F 24.3 S 13.71

16-Chlor-16-trifluormethyl-15-thiatetracyclo[6.6.2.0^{2,7}.0^{9,14}]tetradecca-2,4,6,9,11,13-hexaen-15-oxid (6): 1.78 g (10 mmol) Anthracen werden mit 60 ml Toluol und 1.65 g (10 mmol) **7b** bei 60°C 4 h gerührt und anschließend auf 20 ml eingengt. Bei 0°C fällt ein Rohprodukt aus, das man zweimal aus Ether/1,4-Dioxan umkristallisiert; farblose Blättchen, Ausb. 2.7 g (79%), Schmp. 182 bis 185°C unter Gasentwicklung. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2962 cm⁻¹ m, 1460 s, 1260 s, 1170 vs, 1100 vs, 760 s, 636 s. — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -65.4 (s). — ¹H-NMR (CDCl₃): 3 Signale im Verhältnis 1:1:8 bei δ = 4.97 (s), 5.65 (s), 7.38 (m). — MS (70 eV): m/z (%) = 342 (1.2) [M⁺], 178 (100).



Ber. C 56.07 H 2.94 Cl 10.34 F 16.63 S 9.35

Gef. C 56.13 H 3.01 Cl 10.48 F 16.3 S 9.35

Chlor(trifluormethyl)sulfin (7a, 7b): Pyrolyseapparatur: Kolben mit Teflon-Hahn, Duran-Glasrohr von 24 cm Länge und 6 mm Innendurchmesser, Rohrofen mit 16 cm Heizzone, 2 Kühlfallen und Vakuumpumpe (10⁻² mbar). Man füllt das Glasrohr mit feinen Kupfer-Spänen, die mit konz. Salzsäure ausgekocht, mit H₂O und Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden. 2 g (8.5 mmol) **5** werden innerhalb 30 min bei 200°C über das Kupfer geleitet. Gaschromatographische Trennung des Rohproduktes: Stahlsäule 400 × 0.2 cm, Füllung: 20% SE 30 auf Volaspher A 2 80-100 mesh. Ergebnis der GC-MS-Kopplung: 62% Isomere **7a**, **7b** im Verhältnis 1.0:1.7.

Chlor(trifluormethyl)sulfin (7b)

a) 73 g (333 mmol) **3**, 50 ml CH₂Cl₂ und 120 ml H₂O werden bei 45°C 48 h lang intensiv gerührt. Durch ¹⁹F-NMR-Messungen beobachtet man den Verlauf der Reaktion. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, mit wenig CH₂Cl₂ extrahiert und gemeinsam mit der organischen Phase mit Na₂SO₄ getrocknet. Die Destillation über eine Drehbandkolonne liefert bei 45°C/300 mbar farbloses **7b**; Ausb. 14.2 g (26%), Sdp. 79°C. — IR (Gas): $\tilde{\nu}$ = 1323 cm⁻¹ m, 1290 vs, 1212 s, 1185 vs, 1095 s, 988 m, 730 w, 520 w. — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): **7a**: δ = -63.6 (s); **7b**: δ = -65.9 (s). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 122 (q, J_{CF} = 275 Hz), δ = 168 (q, J_{CF} = 36 Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 164 (70) [M⁺], 69 (100).



Ber. C 14.60 Cl 21.55 F 34.64 S 19.49

Gef. C 14.75 Cl 21.55 F 34.9 S 19.43

b) 100 g (455 mmol) **3** werden mit 200 ml H₂O, 200 ml CH₂Cl₂ und 82 g (460 mmol) Anthracen unter Rückfluß heftig verrührt. Nach etwa 5 d bei 60°C Badtemp. hat der ¹⁹F-NMR-Peak des Cycloadduktes **6** etwa 85% der Gesamtintensität aller Peaks erreicht. Danach wird die wäßrige Phase abgetrennt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase verdünnt man mit dem gleichen Lösungsmittel bis sich die Feststoffe gelöst haben, trocknet mit Na₂SO₄ und dampft i. Vak. zur Trockne ein, ohne über Raumtemp. zu erwärmen. Der Rückstand wird bei 30 mbar im Laufe von 2 h auf 190°C erhitzt. Das gasförmige Sulfin (**7b**) wird über ein 20 cm langes aufgesetztes Glasrohr in eine Kühlfalle von -196°C übergeführt. Das Rohprodukt wird wie bei a) destilliert; Ausb. 50 g (67%).

1-Brom-1-chlor-2,2,2-trifluorethansulfinylbromid (8): Zu 3.9 g (23.7 mmol) **7b** werden unter Rühren im Laufe von 30 min 3.78 g (23.7 mmol) Br₂ bei 0°C getropft. Man läßt langsam auf Raumtemp. kommen und rührt 2 h weiter. In einer trap-to-trap-Destillationsanlage (Falltemperatur 0, -25, -78°C) trennt man das Rohprodukt bei 10⁻² mbar auf und erhält in der Kühlfalle von -25°C das Produkt als schwach gelbes Öl; Ausb. 6.6 g (86%). — IR (Gas): $\tilde{\nu}$ = 1234 cm⁻¹ s, 1195 m, 720 m. — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): 2 Signale

im Verhältnis 48:52 bei $\delta = -69.0$ (s), -69.2 (s). — MS (70 eV): m/z (%) = 324 (1) [M^+], 197 (100).

$\text{C}_2\text{Br}_2\text{ClF}_3\text{OS}$ (324.3)

Ber. C 7.41 Br 49.27 Cl 10.93 F 17.57 S 9.89

Gef. C 7.48 Br 49.44 Cl 10.77 F 17.7 S 9.93

1-Brom-1-chlor-2,2,2-trifluoethansulfenylbromid (9)

a) 17.3 g (58.2 mmol) 2,4-Dichlor-2,4-bis(trifluormethyl)-1,3-dithietan²¹⁾ werden in einer Pyrolyseapparatur (s. Darstellung von **7a**, **7b**) mit Quarzrohr bei 700°C in Trifluorthioessigsäurechlorid (**10**) gespalten und in einer Kühlfalle bei -196°C aufgefangen. Darauf kondensiert man 18.6 g (116.5 mmol) Br_2 und 20 ml CH_2Cl_2 . Man stellt die Falle in ein Methanol/Trockeneis-Kältebad von -78°C und dunkelt mit Aluminium-Folie ab. Im Laufe von 9 h läßt man auf -25°C kommen und schwenkt öfters, um oben angefrorenes Brom in der flüssigen Phase zu lösen. Dann läßt man ca. 12 h bei -20°C stehen und dampft bei gleicher Temp. und 10 mbar Lösungsmittel und überschüssiges Brom ab. Die Destillation über eine Drehbandkolonne liefert rotbraunes **9** vom Sdp. 49°C bei 20 mbar; Ausb. 22.7 g (63%).

b) 1.01 g (6.1 mmol) **7b** werden in 15 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. Bei 0°C leitet man unter starkem Rühren trockenen, Brom-freien Bromwasserstoff ein. Zu Beginn wird das Gas schnell absorbiert, während sich die Lösung tief gelb färbt. Wenn ein deutlicher Überschuß an Bromwasserstoff eingeleitet ist, läßt man auf Raumtemp. kommen und trocknet mit Na_2SO_4 . Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit. Zurück bleibt 99proz. Produkt; Ausb. 1.8 g (95%). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1240$ cm^{-1} s, 1190 s, 999 m, 849 m, 804 w, 770 m, 703 m, 426 w. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): 1 Signal bei $\delta = -75.0$ (s). — MS (70 eV): m/z (%) = 308 (22) [M^+], 229 (100).

$\text{C}_2\text{Br}_2\text{ClF}_3\text{S}$ (308.3)

Ber. C 7.79 Br 51.83 Cl 11.50 F 18.48 S 10.40

Gef. C 7.93 Br 51.47 Cl 11.47 F 18.8 S 10.53

1-Chlor-2,2,2-trifluoethansulfinsäurediethylamid (11): 1.18 g (7.2 mmol) **7b** und 2 ml CH_2Cl_2 werden bei -12°C vorgelegt und im Laufe von 30 min mit einer Mischung aus 2 ml CH_2Cl_2 und 0.53 g (7.2 mmol) Diethylamin versetzt. Die Lösung färbt sich schwach gelb. Man dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab und läßt nicht über Raumtemp. kommen. Eine sofortige Sublimation i. Ölpumpenvak. bei 20°C , wobei der Kühlfinger auf -17°C gehalten wird, liefert einen bläßgelben Feststoff, der bei Raumtemp. zu einem gelben Öl zerfließt. Dieses zeigt im NMR-Spektrum 95% Gehalt an Produkt. Das Amid **11** kann nicht weiter gereinigt werden, da es sich bei 20°C im Laufe von Stunden merklich zersetzt; Ausb. 0.82 g (3.5 mmol ca. 95proz. Produkt). — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -67.6$ (d, $J_{\text{FH}} = 7.3$ Hz). — ^1H -NMR (CDCl_3): 3 Signale im Verhältnis 6:4:1 bei $\delta = 1.24$ (m), 3.3 (m), 4.55 (q, $J_{\text{HF}} = 7.3$ Hz).

1-Chlor-2,2,2-trifluoethansulfinsäuremorpholid (12): 1.9 g (11.5 mmol) **7b** werden in 6 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. Bei 0°C tropft man 1.01 g (11.5 mmol) Morpholin in 6 ml CH_2Cl_2 innerhalb 1 h zu. Die schwachgelbe Mischung läßt man auf Raumtemp. kommen, rührt noch 2 h und entfernt das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. Man sublimiert den Rückstand bei $70^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar, kristallisiert den mit einem gelben Öl behafteten Feststoff aus 6 ml CHCl_3 um und erhält farblose Quader, die aber nach einigen Monaten bei Raumtemp. zu einem gelben Öl zerfließen; Ausb. 0.98 g (34%), Schmp. $82-84^\circ\text{C}$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2975$ cm^{-1} m, 2940 vs, 2875 m, 1451 s, 1310 s, 1262 s, 1249 vs, 1154 s, 1130 s, 1108 vs, 1068 vs. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -67.9$ (d, $J_{\text{FH}} = 7.3$ Hz). — ^1H -NMR (CDCl_3): 3 Signale im Verhältnis 4:4:1 bei $\delta = 3.36$ (m), 3.75 (m),

4.68 (q, $J_{\text{HF}} = 7.3$ Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 134 (100), 117 (2). $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClF}_3\text{NO}_2\text{S}$ (251.7)

Ber. C 28.64 H 3.60 Cl 14.09 F 22.65 N 5.57 S 12.74

Gef. C 28.82 H 3.67 Cl 14.10 F 22.3 N 5.64 S 12.73

1-Chlor-2,2,2-trifluoethansulfinsäure-methylester (14): 9.5 g (56 mmol) **7b** und 1.8 g (56 mmol) Methanol werden 5 h bei 45°C gerührt. Danach destilliert man das Gemisch über eine Drehbandkolonne. Bei 48 mbar und 60°C erhält man eine farblose, analysenreine Fraktion; Ausb. 4.64 g (43%), Sdp. 151°C . — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2960$ cm^{-1} m, 1300 s, 1240 s, 1160 s, 1100 s, 965 s, 868 m, 705 m, 675 m. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): 2 Signale im Verhältnis 65:35 bei $\delta = -67.8$ (d, $J_{\text{FH}} = 7.2$ Hz), $\delta = -68.5$ (d, $J_{\text{FH}} = 7.2$ Hz). — ^1H -NMR (CDCl_3): 2 Signalgruppen im Verhältnis 65:35; 65%: 2 Signale im Verhältnis 3:1 bei $\delta = 3.9$ (s), 4.78 (q, $J_{\text{HF}} = 7.2$ Hz); 35%: 2 Signale im Verhältnis 3:1 bei $\delta = 3.92$ (s), 4.65 (q, $J_{\text{HF}} = 7.2$ Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 196 (1) [M^+], 79 (100).

$\text{C}_3\text{H}_4\text{ClF}_3\text{O}_2\text{S}$ (196.6)

Ber. C 18.33 H 2.05 Cl 18.04 F 28.99 S 16.31

Gef. C 18.50 H 2.08 Cl 18.00 F 28.8 S 16.44

1-Chlor-2,2,2-trifluoethansulfinsäure-ethylester (15): Bei 40°C werden 4.50 g (27.3 mmol) **7b** und 1.26 g (27.3 mmol) Ethanol 24 h gerührt. Das durch Umkondensieren von schwerflüchtigen Bestandteilen befreite Produkt wird im präparativen Gaschromatographen gereinigt: Glas-Säule 800×0.7 cm, FS 1265, 30% auf Chromosorb P-AW, 80–100 mesh, Trägergasstrom 130 ml/min, Säulenofentemperatur 160°C . Man erhält eine reine Fraktion des farblosen **15**; Ausb. 2.1 g (37%), Sdp. 164°C . — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2960$ cm^{-1} m, 1307 s, 1242 s, 1200 vs, 1146 vs, 1108 s, 1004 s, 895 s. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): 2 Signale im Verhältnis 70:30 bei $\delta = -67.7$ (d, $J_{\text{FH}} = 7.3$ Hz), -68.3 (d, $J_{\text{FH}} = 7.3$ Hz). — ^1H -NMR (CDCl_3): 2 Signalgruppen im Verhältnis 70:30; 70%: 3 Signale im Verhältnis 3:2:1 bei $\delta = 1.42$ (t, $J = 7.1$ Hz), 4.28 (q, $J = 7.1$ Hz), 4.7 (q, $J_{\text{HF}} = 7.3$ Hz); 30%: 3 Signale im Verhältnis 3:2:1 bei $\delta = 1.42$ (t, $J = 7.1$ Hz), 4.25 (q, $J = 7.1$ Hz), 4.82 (q, $J_{\text{HF}} = 7.3$ Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 210 (1) [M^+], 29 (100).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{ClF}_3\text{O}_2\text{S}$ (210.6)

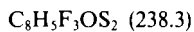
Ber. C 22.81 H 2.87 Cl 16.83 F 27.06 S 15.23

Gef. C 22.97 H 2.87 Cl 16.92 F 27.4 S 15.38

Trifluoressigsäure[4-(2-chlorethyl)piperidid] (18): Zu 1.65 g (10 mmol) **7b** in 5 ml CH_2Cl_2 werden bei -10°C 1.12 g (10 mmol) frisch sublimiertes Chinuclidin in 5 ml CH_2Cl_2 im Laufe von 30 min zugetropft. Man erwärmt im Laufe von weiteren 30 min auf Raumtemp., schüttelt mit verd. Salzsäure aus, trocknet die organische Phase mit Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Man löst das Öl in 50 ml Methanol, um den Schwefel zum Klumpen zu bringen, rührt 30 min bei Raumtemp. und filtriert. Das klare Filtrat befreit man i. Ölpumpenvak. vom Lösungsmittel. Zurück bleiben 1.85 g eines farblosen Öles, das zu etwa 95% **18** enthält. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2930$ cm^{-1} m, 1704 sh, 1689 vs, 1465 s, 1224 s, 1208 s, 1192 s, 1170 s, 1150 s. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -69.4$ s. — ^1H -NMR (CDCl_3): 9 Signale im Verhältnis 2:2:2:1:1:1:2:1:1 bei $\delta = 1.25$ (t), 1.78 (m), 1.79 (t), 1.81 (m), 2.8 (t), 3.1 (t), 3.6 (t), 4.0 (d), 4.5 (d). — ^{13}C -NMR (CDCl_3 , ^1H -entkoppelt): $\delta = 30.8$ (s), 31.7 (s), 32.6 (s), 38.1 (s), 41.8 (s), 43.4 (s), 45.5 (s), 45.6 (s), 116.4 (q), 154.9 (q). — MS (70 eV): m/z (%) = 243 (69) [M^+], 208 (100).

Phenylthio(trifluormethyl)sulfin (19): 1.95 g (21 mmol) Thiophenol und 4 ml CH_2Cl_2 werden bei -40°C vorgelegt. Unter N_2 gibt man bei dieser Temp. 3.41 g (21 mmol) **7b** in 3 ml CH_2Cl_2 schnell zu. Danach werden unter starkem Rühren 2.13 g (21 mmol) Triethylamin in 5 ml CH_2Cl_2 im Laufe von 5 min zugetropft. Die Mischung nimmt dabei eine orangefarbene Farbe an und scheidet festes

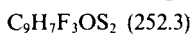
Triethylammoniumchlorid ab. Man läßt im Laufe von 2 h auf Raumtemp. kommen, schickt die Mischung über eine kurze Säule, die mit ca. 7 cm Kieselgel gefüllt ist, und eluiert mit CH_2Cl_2 , das orangegelbe Rohprodukt. Nach dem Einengen kristallisiert innerhalb ca. 12 h Diphenyldisulfan in farblosen Nadeln bei ca. 4°C (Kühlschrank) aus. Mit einer Pipette trennt man 2.8 g eines dünnflüssigen Öles ab. Dieses wird in einer 50 cm langen, mit Kieselgel 60 (70–230 mesh) beschickten Säule aufgetrennt. Zuerst eluiert man mit dem doppelten Säulenvolumen CCl_4 , dann mit CH_2Cl_2 . Man erhält ein dottergelbes Öl; Ausb. 1.1 g (22%). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3055 \text{ cm}^{-1}$ w, 1280 vs, 1269 s, 1158 sh, 1144 s, 1038 vs. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): 2 Signale im Verhältnis 95:5 bei $\delta = -59.4$ (s), -60.2 (s). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.46$ (m). — MS (70 eV): m/z (%) = 238 (19) [M^+], 205 (100).



Ber. C 40.33 H 2.12 F 23.92 S 26.92

Gef. C 40.48 H 2.22 F 23.4 S 26.60

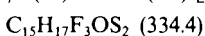
Benzylthio(trifluormethyl)sulfon (20): Zu 30 ml CH_2Cl_2 , 3.8 g (23.1 mmol) **7b** und 2.87 g (23.1 mmol) Phenylmethanthiol wird unter N_2 bei -10°C eine Mischung von 2.53 g (25 mmol) Triethylamin mit 20 ml CH_2Cl_2 im Laufe von 15 min zugetropft. Danach läßt man die gelborange Mischung auf Raumtemp. kommen und gibt sie auf eine kurze Säule mit Kieselgel (ca. 7 cm Schichtdicke) um Salze und Thiol abzutrennen. Es wird mit CH_2Cl_2 eluiert, bis das Lösungsmittel fast farblos ist und dieses dann i. Vak. entfernt. Das orangefarbene Öl wird über eine mit Kieselgel gefüllte Säule geschickt und mit CCl_4 eluiert. Man erhält ein gelbes Öl; Ausb. 1.2 g (20.6%). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3027 \text{ cm}^{-1}$ w, 1290 vs, 1266 vs, 1142 vs, 1050 vs. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -61.3$ (s). — ^1H -NMR (CDCl_3): 2 Signale im Verhältnis 2:5 bei $\delta = 4.58$ (s), 7.33 (s). — MS (70 eV): m/z (%) = 252 (0.4) [M^+], 91 (100).



Ber. C 42.85 H 2.80 F 22.59 S 25.42

Gef. C 42.93 H 2.91 F 23.1 S 24.96

3,6-Dihydro-4,5-dimethyl-2-benzylthio-2-trifluormethyl-2H-thiin-1-oxid (21): In 10 ml CH_2Cl_2 werden 2.0 g frisch hergestelltes **20**, das mit Dibenzylsulfan verunreinigt ist (Gehalt an **20** nach NMR ca. 60%, das entspricht 47 mmol) gelöst. Man tropft bei 20°C 0.73 g (80 mmol) 2,3-Dimethylbutadien in 8 ml CH_2Cl_2 im Laufe von 10 min zu. Nach 4 h wird die Lösung im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel getrennt und i. Ölpumpenvak. von flüchtigen Verbindungen befreit. Das gelbe Öl wird mit 5 ml Petrolether (40°C) gemischt und bei 0°C 24 h aufbewahrt. Ein amorpher Niederschlag wird zweimal aus Petrolether ($40-65^\circ\text{C}$) umkristallisiert. Man erhält farblose Nadeln; Ausb. 1.05 g (67% bezogen auf 47 mmol **20**), Schmp. $88-89^\circ\text{C}$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3020 \text{ cm}^{-1}$ m, 2916 m, 1445 m, 1430 m, 1270 vs, 1242 vs, 1180 vs, 1143 vs, 1055 vs, 710 s, 697 s. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -67.8$ (s). — ^1H -NMR (CDCl_3): 9 Signale im Verhältnis 3:3:1:1:1:1:1:1:5 bei $\delta = 1.63$ (s), 1.74 (s), 2.36 (d, $J = 19$ Hz), 2.78 (d, $J = 19$ Hz), 3.58 (d, $J = 16$ Hz), 3.94 (d, $J = 16$ Hz), 4.11 (d, $J = 10$ Hz), 4.7 (d, $J = 10$ Hz), 7.34 (m). — MS (70 eV): m/z (%) = 334 (0.4) [M^+], 91 (100).

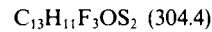


Ber. C 53.87 H 5.12 F 17.04 S 19.18

Gef. C 53.96 H 5.28 F 17.1 S 19.25

3-Phenylthio-3-trifluormethyl-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-oxid (22): In einer Kühlfalle werden 0.5 g (2.1 mmol) **19** und 2 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. Bei -196°C kondensiert man 0.2 g (3 mmol) Cyclopentadien auf, läßt unter Rühren auf Raumtemp. kommen und belüftet dann die Kühlfalle. Nach 24 h bei 20°C dampft man zur Trockne ein, entfernt an der Ölpumpe die flüchtigen Bestand-

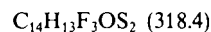
teile und kristallisiert zweimal aus Petrolether ($60-70^\circ\text{C}$) um. Man erhält farblose Quader; Ausb. 0.33 g (52%), Schmp. 111 bis 112°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3070 \text{ cm}^{-1}$ w, 2980 w, 1246 vs, 1163 vs, 1143 vs, 1086 vs, 752 s. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -56.9$ (s). — ^1H -NMR (CDCl_3): 8 Signale im Verhältnis 1:1:1:1:1:1:3:2 bei $\delta = 2.29$ (d, $J = 11$ Hz), 3.09 (s), 3.17 (d, $J = 11$ Hz), 4.2 (s), 6.03 (m), 6.2 (m), 7.44 (m), 7.67 (m). — MS (70 eV): m/z (%) = 304 (5) [M^+], 110 (100).



Ber. C 51.30 H 3.64 F 18.73 S 21.07

Gef. C 51.26 H 3.70 F 18.5 S 21.09

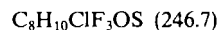
3-Benzylthio-3-trifluormethyl-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-oxid (23): In 10 ml CH_2Cl_2 werden 2.0 g des frisch hergestellten **20**, das mit Dibenzylsulfan verunreinigt ist (Gehalt an **20** nach NMR ca. 60%, das entspricht 47 mmol) gelöst. Dazu tropft man im Laufe von 5 min bei Raumtemp. eine Mischung von 4 ml CH_2Cl_2 und 0.53 g (80 mmol) Cyclopentadien. Nach 4 h werden Lösungsmittel und die flüchtigen Verbindungen im Rotationsverdampfer mit einer Ölpumpe entfernt. Die Kristalle werden zweimal aus 8 ml Petrolether ($60-70^\circ\text{C}$) umkristallisiert. Man erhält mehrere Millimeter lange, farblose Quader; Ausb. 1.12 g (75%, bezogen auf 47 mmol **20**), Schmp. $91-92^\circ\text{C}$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3058 \text{ cm}^{-1}$ m, 2978 m, 1276 vs, 1242 vs, 1158 vs, 1143 vs, 1098 vs, 1070 vs, 700 s. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -57.2$ (s). — ^1H -NMR (CDCl_3): 9 Signale im Verhältnis 1:1:1:1:1:1:1:1:5 bei $\delta = 2.29$ (d, $J = 12$ Hz), 3.15 (d, $J = 12$ Hz), 3.2 (s), 4.02 (d, $J = 11$ Hz), 4.21 (s), 4.32 (d, $J = 11$ Hz), 6.03 (m), 6.33 (m), 7.33 (m). — MS (70 eV): m/z (%) = 318 (0.6) [M^+], 91 (100).



Ber. C 52.81 H 4.12 F 17.90 S 20.14

Gef. C 52.75 H 4.10 F 17.9 S 20.25

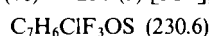
2-Chlor-3,6-dihydro-4,5-dimethyl-2-trifluormethyl-2H-thiin-1-oxid (24): Zu einer Mischung von 3.5 g (21 mmol) **7b** und 10 ml CH_2Cl_2 werden bei 0°C 1.73 g (21 mmol) 2,3-Dimethylbutadien in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 30 min ist das Zutropfen beendet. Man läßt auf Raumtemp. kommen, rührt 2 h und entfernt die flüchtigen Verbindungen i. Ölpumpenvak. Zurück bleibt das reine Produkt als farbloses Öl; Ausb. 5.2 g (99%). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2915 \text{ cm}^{-1}$ m, 1273 vs, 1240 s, 1175 s, 1083 s, 952 m. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -73.3$ (s). — ^1H -NMR (CDCl_3): 3 Signale im Verhältnis 3:1:1 bei $\delta = 1.74$ (m), 2.88 (s), 3.61 (s). — MS (70 eV): m/z (%) = 246 (13) [M^+], 211 (100).



Ber. C 38.95 H 4.09 Cl 14.37 F 23.10 S 13.00

Gef. C 39.03 H 4.10 Cl 14.40 F 23.4 S 12.98

3-Chlor-3-trifluormethyl-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-oxid (25): Zu 5 g (30.5 mmol) **7b** in 10 ml CH_2Cl_2 wird bei -5°C bis 0°C eine Lösung von 2.02 g (30.5 mmol) Cyclopentadien in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 30 min ist das Zutropfen beendet und es wird noch 2 h bei 20°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird aus Petrolether ($60-70^\circ\text{C}$), dann aus CCl_4 umkristallisiert (nicht über 60°C erwärmen!) und bei 10^{-3} Torr/ 50°C sublimiert; farblose Kristalle, Ausb. 4.4 g (62%), Schmp. 106°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2985 \text{ cm}^{-1}$ w, 1276 s, 1250 s, 1172 vs, 1084 vs, 763 s. — ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -63.6$ (s). — ^1H -NMR (CDCl_3): 6 Signale im Verhältnis 1:1:1:1:1:1 bei $\delta = 2.51$ (d, $J = 11.5$ Hz), 2.91 (d, $J = 11.5$ Hz), 3.49 (s), 4.17 (s), 6.11 (m), 6.32 (m). — MS (70 eV): m/z (%) = 230 (3) [M^+], 181 (100).



Ber. C 36.45 H 2.62 Cl 15.37 F 24.71 S 13.90

Gef. C 36.42 H 2.54 Cl 15.44 F 24.9 S 13.83

4-Chlor-1,6-dimethyl-4-trifluormethyl-7-oxa-3-thiabicyclo[4.1.0]heptan-3,3-dioxid (26): In 20 ml CHCl₃ werden 1.4 g (5.7 mmol) **24** und 2.54 g 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure (entspricht 14 mmol reiner Persäure) 24 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. extrahiert man den Rückstand mit drei Portionen von je 10 ml CH₂Cl₂. Die Lösung wird über eine kurze, mit Kieselgel gefüllte Säule geschickt und das Produkt mit CH₂Cl₂ eluiert. Man dampft zur Trockne ein und sublimiert bei 50°C/10⁻² mbar. Danach kristallisiert man aus einem Gemisch aus Petrolether (60–70°C) und CCl₄ und erhält farblose Nadeln; Ausb. 0.61 g (41%), Schmp. 101–102°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2986 cm⁻¹ m, 2923 m, 1340 vs, 1252 vs, 1205 vs, 1135 vs, 507 s, 492 s. — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -70.4 (s). — ¹H-NMR (CDCl₃): 6 Signale im Verhältnis 3:3:1:1:1:1 bei δ = 1.48 (s), 1.50 (s), 2.68 (d, *J* = 15 Hz), 3.31 (d, *J* = 15 Hz), 3.53 (d, *J* = 16 Hz), 3.92 (d, *J* = 16 Hz). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 221 (15), 43 (100).

C₈H₁₀ClF₃O₂S (278.7)

Ber. C 34.48 H 3.62 Cl 12.72 F 20.45 S 11.51

Gef. C 34.60 H 3.65 Cl 12.86 F 20.5 S 11.72

3-Chlor-3-trifluormethyl-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dioxid (27): 1 g (4.3 mmol) **25** wird mit 1.02 g 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure (5 mmol reine Persäure) in 30 ml CH₂Cl₂ 5 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen schüttelt man die Lösung mit wäßrigem Na₂CO₃, wäscht mit Wasser und trocknet mit Na₂SO₄. Nach Entfernen des CH₂Cl₂ i. Vak. wird zweimal aus CCl₄/Petrolether (60–70°C) umkristallisiert. Die Sublimation bei 10⁻³ Torr/60°C liefert farblose Kristalle; Ausb. 0.65 g (61%), Schmp. 168°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3022 cm⁻¹ m, 1332 s, 1256 vs, 1239 vs, 1175 s, 920 s, 762 s. — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -66.9 (s). — ¹H-NMR (CDCl₃): 5 Signale im Verhältnis 1:1:1:1:2 bei δ = 2.54 (d, *J* = 12 Hz), 2.81 (d, *J* = 12 Hz), 3.55 (s), 4.16 (s), 6.42 (m). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 182 (1) [M⁺ - SO₂], 147 (100).

C₇H₆ClF₃O₂S (246.6)

Ber. C 34.09 H 2.45 Cl 14.37 F 23.11 S 13.00

Gef. C 34.02 H 2.48 Cl 14.38 F 23.3 S 13.04

3-Chlor-3-trifluormethyl-6-oxa-2-thiatriacyclo[3.2.1.0^{5,7}]octan-2,2-dioxid (28): 3.0 g (0.013 mol) **25** und 13.2 g 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure (entspricht 0.065 mol Persäure) werden in 70 ml CHCl₃ zum Rückfluß erhitzt. Nach 3 d wird die ausgefallene *m*-Chlorperbenzoesäure bei Raumtemp. abfiltriert und das Filtrat mit ges. NaHCO₃-Lösung mehrfach ausgeschüttelt. Man wäscht mit Wasser nach, bis das Waschwasser alkalisch bleibt, trocknet mit Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird bei 10⁻³/50°C mbar sublimiert und danach aus CCl₄ umkristallisiert; Ausb. 1.6 g (47%), Schmp. 185–186°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3012 cm⁻¹ m, 1340 s, 1270 s, 1255 vs, 1188 vs, 852

vs, 563 s, 526 s, 501 s. — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -64.6 (s). — ¹H-NMR (CDCl₃): 4 Signale im Verhältnis 2:1:2:1 bei δ = 2.22 (s), 3.30 (s), 3.81 (s), 3.93 (s). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 262 (1) [M⁺], 39 (100).

C₇H₆ClF₃O₂S (262.6)

Ber. C 32.01 H 2.30 Cl 13.50 F 21.70 S 12.21

Gef. C 32.09 H 2.35 Cl 13.56 F 22.0 S 12.14

CAS-Registry-Nummern

1: 77745-03-0 / 2: 103624-50-6 / 3: 57159-99-6 / 4: 103624-51-7 / 5: 103624-52-8 6: 120497-84-9 / 7a: 103624-54-0 / 7b: 103624-53-9 / 8: 120497-85-0 / 9: 120497-86-1 / 10: 2375-37-3 / 11: 120497-99-6 / 12: 120497-87-2 / 14: 120497-88-3 / 15: 120497-89-4 / 18: 120497-90-7 / 19: 120497-91-8 / 20: 120523-86-6 / 21: 120497-92-9 / 22: 120497-93-0 / 23: 120497-94-1 / 24: 120497-95-2 / 25: 120497-96-3 / 26: 120497-97-4 / 27: 120523-87-7 / 28: 120497-98-5 / Ph-SH: 108-98-5 / Bzl-SH: 100-53-8 / Anthracen: 120-12-7 / 2,4-Dichlor-2,4-bis(trifluormethyl)-1,3-dithietan: 1588-23-4 / Chinuclidin: 100-76-5 / 2,3-Dimethylbutadien: 513-81-5 / Cyclopentadien: 542-92-7

- ¹¹ W. Sundermeyer, *Synthesis* **1988**, 349.
- ¹² S. Saneyama, *Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd.* **33** (1983) 1.
- ¹³ J. Silhanek, M. Zibrowsky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 878.
- ¹⁴ A. Elsäßer, W. Sundermeyer, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2141.
- ¹⁵ C. Bunyagidj, H. Piotrowska, M. H. Aldridge, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 3335.
- ¹⁶ R. L. Kirchmeier, G. H. Sprenger, J. M. Shreeve, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **11** (1975) 699.
- ¹⁷ H. Fritz, W. Sundermeyer, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5505.
- ¹⁸ S. Liedle, H. Oberhammer, H. Fritz, W. Sundermeyer, *J. Mol. Struct.*, in Vorbereitung.
- ¹⁹ P. W. Allen, L. E. Sutton, *Acta Cryst.* **3** (1950) 46.
- ²⁰ R. E. Penn et al., *J. Mol. Spectr.* **61** (1976) 21.
- ²¹ A. Elsäßer, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4553.
- ²² B. Zwanenburg, L. Thijs, J. Strating, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4461.
- ²³ G. E. Veenstra, B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **95** (1976) 195.
- ²⁴ B. Zwanenburg, B. Lenz in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.) 4. Aufl., Bd. E 11, S. 911, Thieme, Stuttgart 1985.
- ²⁵ M. Schwab, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2458.
- ²⁶ K. Fries, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **45** (1912) 2965.
- ²⁷ J. H. Robson, J. Reinhart, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 498.
- ²⁸ M. Schwab, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 75.
- ²⁹ Lit.¹³⁾ S. 28.
- ³⁰ B. Zwanenburg, L. Thijs, J. Strating, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **89** (1970) 687.
- ³¹ W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1375.

[85/89]