

Halogen – Kohlenstoff – Schwefel-Verbindungen: Synthese und Reaktionsverhalten von 4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-Derivaten

Christian Maletzko^a, Wolfgang Sundermeyer^{*a}, Hans Pritzkow^{1)a}, Hermann Irgartinger^b und Ursula Huber-Patz^{1)b}

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^a,
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg 1

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^b,
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 6. Februar 1991

Key Words: 1,3-Dithioles / Thione oxides / Ketazines / Tetrazenes

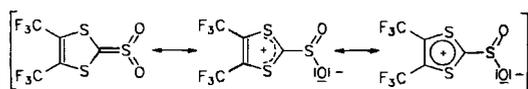
Halogen – Carbon – Sulfur Compounds: Synthesis and Modes of Reactions of 4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiole Derivatives

The chemistry of the bis(trifluoromethyl)-1,3-dithiole system is thoroughly investigated starting from the 2-thione **6**. By its oxidation the sulfine **2** and the ketone **7** are obtained. Further oxidation of **2** leads to the spiro compound **3**. By chlorination of **6** the 2-sulfonyl chloride **5** is obtained, which can be desulfurized by PCl_3 to the 2,2-dichloro compound **10**. The best method for the preparation of the latter is the reaction of **6** with PCl_5 . Hydrolysis of **10** yields again the ketone **7**. By reaction of 1,2-ethanedithiol with **10** the spiro compound **11** is obtained, the reaction of which with hexafluoro-2-butyne also

affords **3**. **10** reacts with primary amines to the 2-imines **9a** and **9b**, whereas **5** under similar conditions reacts via the thione *S*-imides **4a** and **4b** to **9a** (with sulfur extrusion) or in a rearrangement reaction to the 1,2,4-trithiine **1**. The preparation of the tosyl hydrazone **12** does not open an access to the diazo compound **16**, neither does the reaction of **10** with hydrazine, which yields the ketazine **14**. The homogeneous reaction of disilylhydrazine and **10** produced the tetrazine **17**, which is a dimer of **16** and decomposes at its high melting point to the ketazine **14**.

Ein Sulfen (Thion-*S,S*-dioxid; $\text{R}_2\text{C}=\text{SO}_2$) in Substanz darzustellen, gelang bisher nicht²⁾. Lediglich einige Amin-stabilisierte Sulfene konnten isoliert und strukturell aufgeklärt werden. Dabei wurden sowohl normale *S,N*-Addukte^{3–6)} nach Art der Stabilisierung des SO_3 durch ein Amin-Donormolekül wie z. B. im $\text{HC}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} \rightarrow \text{SO}_3$ ⁷⁾, als auch „invers“ *C,N*-stabilisierte Sulfene in Form von Ammoniummethansulfonaten, $\left[\text{N}^+ - \text{C} - \text{SO}_2^- \right]$ ^{4,8–10)}, erhalten. Letztere

verlieren allerdings jegliche Sulfen-ähnliche Reaktivität^{10a)}. Auch in den Thioharnstoff-*S,S*-dioxiden wird ein Anteil einer Sulfen-Grenzform angenommen, doch herrscht offenbar die Betain-artige Struktur vor¹¹⁾. Da 1,3-Dithiole in der Lage sind, im Fünfring eine positive Ladung aromatisch zu delokalisieren, sollte versucht werden, ausgehend vom 2-Thion **6**^{12,13)}, ein stabiles Sulfen zu erhalten. Zugleich wird ausführlich über die Reaktionen von **6** und dessen Folgeprodukte berichtet.



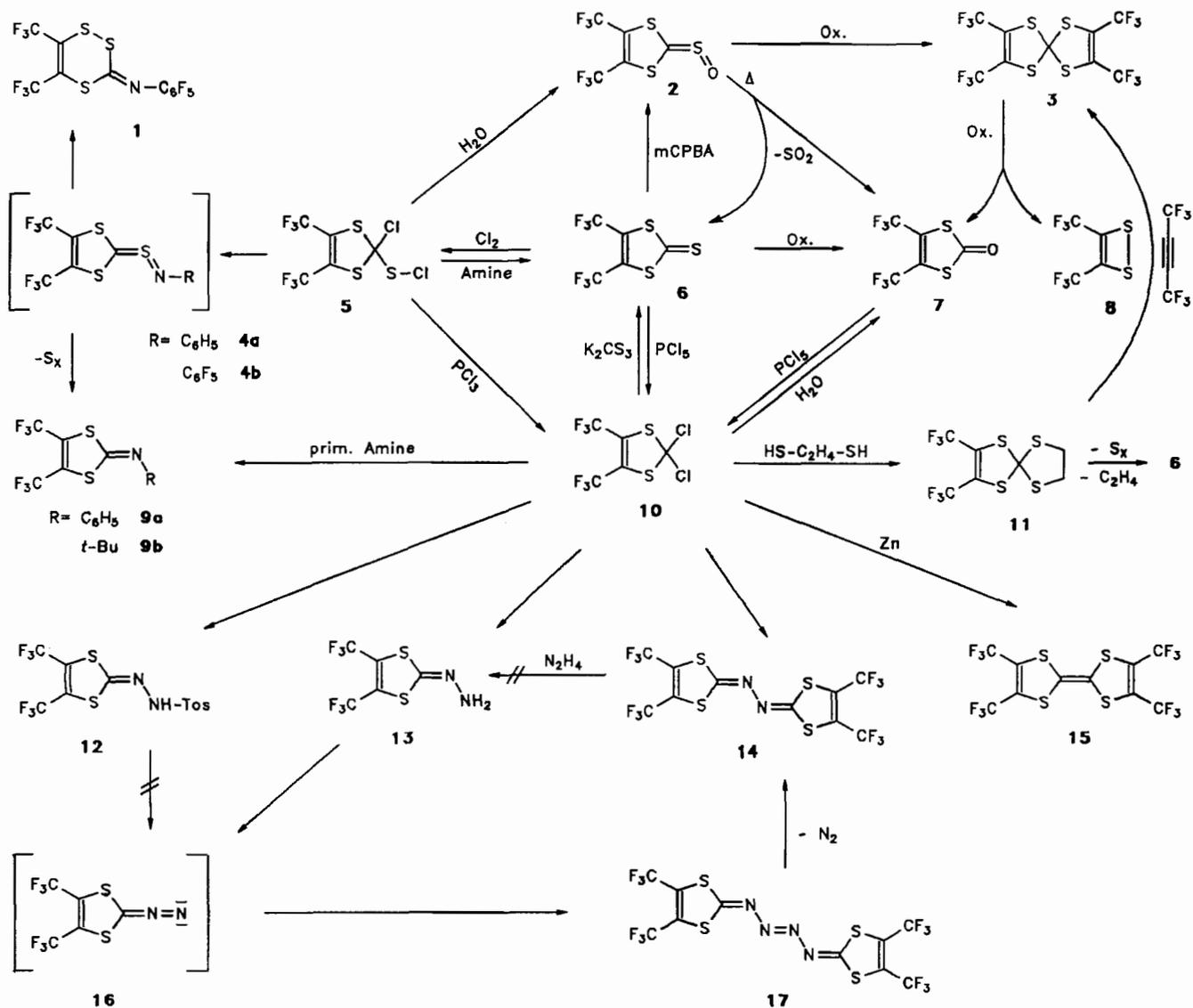
Oxidation des 2-Thions **6**

Wird das 2-Thion **6** – dargestellt aus 1,3-Dithiolan-2-thion und Hexafluor-2-butin im Autoklaven bei 120 bis 160 °C^{12,13)} – mit *m*-Chlorbenzoesäure (*m*CPBA) bei 0 °C in Dichlormethan oxidiert, so erhält man mit 86% Ausbeute

das Sulfin **2** in Form leuchtend gelber Kristalle. Ein zweiter, häufig für Sulfin-Synthesen begangener Weg, die Hydrolyse von α -Chlorsulfonylchloriden, führt ebenfalls zu **2**, nachdem uns durch Chlor-Addition die Darstellung des äußerst feuchtigkeitsempfindlichen 2-Sulfonylchlorids **5** gelungen ist (siehe unten). **2** kann durch Sublimation gereinigt werden und schmilzt bei 79 °C. Es geht weder die üblichen [2 + 4]-Cycloadditionen, noch Additionen mit Alkoholen und Aminen ein.

Die thermische Zersetzung von **2** ist ungewöhnlich. Während Sulfine im allgemeinen photo- oder thermolytisch über ein angenommenes Oxathiiran in das entsprechende Keton und Schwefel zerfallen²⁾, entstehen hier neben dem Keton **7** auch das 2-Thion **6** und SO_2 im exakten Verhältnis 1:2:1. Eingedenk der starken Oxidationskraft von Sulfinen kann hier als Zerfallsmechanismus nur die Selbstoxidation zum Oxathiiran-*S*-oxid (vgl. Lit.¹⁴⁾) und weiter zum -*S,S*-dioxid (unter jeweiligem Freisetzen eines Äquivalents **6**) und schließlich dessen Zerfall zum Keton **7** und SO_2 diskutiert werden¹⁵⁾.

Wie eingangs erwähnt, könnte man analog zu den Thioharnstoff-*S,S*-dioxiden an eine weitere Oxidation von **2** zum 4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-2-thion-*S,S*-dioxid, dem gesuchten Sulfen bzw. Sulfinat denken. Dieses konnte jedoch unter noch so verschiedenen Reaktionsbedingungen bisher nicht nachgewiesen werden. Vielmehr erhält man aus **6** mit zwei Äquivalenten *m*CPBA mit ca. 50% Ausbeute das Keton **7**, ganz offensichtlich über das Sulfin **2**, da auch dieses mit der Hälfte des Oxidationsmittels **7** ergibt. Die Oxidation



von 2 mit Chinuclidin-*N*-oxid verläuft ähnlich, obgleich das Chinuclidin – analog zur Darstellung von Sulfimiden aus *N*-Sulfonylimiden¹⁶⁾ – eventuell entstandenes Sulfen als S₂N-Addukt stabilisieren könnte.

Bis zu 45% tritt bei der Oxidation mit *m*CPBA, insbesondere wenn man 6 oder 2 rasch mit hochkonzentrierten Lösungen umsetzte, als Nebenprodukt die Spiro-Verbindung 3 auf, deren Bildung gemäß Lit.^{17,18)} aus einem Dithiolium-Ion oder dem entsprechenden Ester der gebildeten *m*-Chlorbenzoesäure denkbar ist. Die Spektren {z. B. MS: *m/z* (%) = 464 (96) [M⁺]} und die Analyse brachten zwar Hinweise auf die Struktur von 3, doch konnten wegen des niedrigen Schmelzpunktes (45°C) noch keine röntgenstrukturanalytisch brauchbaren Kristalle erhalten werden. Wir untersuchten daher die gezielte Synthese von 3. Setzt man das 2,2-Dichlorid 10 (Darstellung siehe weiter unten) mit 1,2-Ethandithiol um, so erhält man in guter Ausbeute die Spiro-Verbindung 11. Analog zur Synthese von 6 wurde 10 schließlich mit Hexafluor-2-butin bei 160°C im Bombenrohr umgesetzt. Neben 85% 6, das bei dieser mindestens nötigen

Reaktionstemperatur eindeutig durch S₈- und C₂H₄-Abspaltung aus 11 entsteht, kann die Bildung von ca. 10% 3 NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Oxidation von 3 mit *m*CPBA bei Raumtemperatur führt zu zwei Produkten, die gemäß ¹⁹F-NMR-Spektrum im Verhältnis 1:1 entstehen. Durch Spektrenvergleich und GC/MS-Kopplung wurden sie als das Keton 7 und das 3,4-Bis(trifluormethyl)-1,2-dithiet identifiziert [¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -62.5; Lit.¹⁹⁾: δ = -62.6; zum vermuteten Mechanismus siehe Lit.¹⁵⁾].

Chlorierung des 2-Thions 6

Durch Einleiten von trockenem Chlor bei 0°C in eine Lösung von 6 in Dichlormethan erhält man mit quantitativer Ausbeute das 2-Sulfonylchlorid 5 als hellgelbe, dünne Plättchen. Es ist äußerst hydrolyseempfindlich und zeigt nach wenigen Sekunden an der Luft bereits das leuchtende Gelb des Sulfin 2, dessen Darstellung auf diesem Wege mit guter Ausbeute gelingt. Bringt man 6 mit PCl₅ zur Reaktion, so erhält man neben dem 2,2-Dichlor-1,3-dithiol 10 stets

auch geringe Mengen an **5**, was die Vermutung nahelegt, daß dieser günstigste aller Synthesewege zu **10** über eine Chlor-Addition und anschließende Desulfurierung verläuft. In der Tat reagiert auch **5** mit PCl_3 quantitativ zu **10**. Ein analoger Mechanismus läßt sich bei der Reaktion des Ketons **7** mit PCl_5 nicht formulieren, so daß diese Reaktion erst unter viel drastischeren Bedingungen (160°C ; Bombenrohr) zu **10** führt.

Das geminale Dichlorid **10**, eine hellgelbe Flüssigkeit, stellt einen besonders reaktiven Synthesebaustein dar, insbesondere für nucleophile Substitutionen. Seine Hydrolyse mit kalter NaHCO_3 -Lösung führt in Umkehrung seiner Bildung (aus **7** mit PCl_5) zum Keton **7**, das auch bei den oben beschriebenen Oxidationen von **6** und **2** stets anfällt. Die Reaktion von **10** mit 1,2-Ethandithiol zur Spiro-Verbindung **11** wurde bereits erwähnt. Eine bei der Reaktion von **10** mit Kaliumtrithiocarbonat zu erwartende Spiro-Verbindung zerfällt – analog wie in Lit.²⁰ beschrieben – sofort in CS_2 und **6**. Mit primären Aminen wurden als Beispiele die beiden 2-Imine **9a** und **9b** in guter Ausbeute erhalten. Wird **10** bei 0°C in Acetonitril mit Zink-Staub enthalogeniert, so erhält man das Tetrakis(trifluormethyl)tetrathiafulvalen **15**, das auch durch Entschwefelung von **6** mit Triphenylphosphan entsteht²¹.

Sulfimide

Auch das zum Sulfin **2** isoelektronische Sulfimid (Thion-S-imid) beabsichtigten wir darzustellen. Der 1,3-dipolare Charakter der Sulfimide bedingt gemeinhin ihre leichte Zersetzung über die Stufe eines Thiaziridins unter Schwefel-Abscheidung und Imin-Bildung²². Durch sterisch anspruchsvolle Reste kann die Bildung dieser Zwischenstufe behindert sowie durch elektronegative Substituenten am Stickstoff-Atom das Sulfimid stabilisiert werden²³. Eine gute Darstellungsmöglichkeit besteht in der Reaktion von primären Aminen mit α -Chlorsulfonylchloriden²⁴, wie z. B. **5**. Dessen Umsetzung mit *tert*-Butylamin oder 2,4,6-Tris(*tert*-butyl)anilin führt außer zu **6** zu keinen definierten Produkten. Dagegen reagiert Anilin mit **5** zum Sulfimin **4a**, das allerdings nach bekanntem Mechanismus unter Schwefel-Abscheidung zum bereits aus **10** und Anilin erhaltenen *N*-Phenylimin **9a** zerfällt. Im 4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-System scheinen also für die Thion-S-imid-Stabilität elektronische Effekte von größerer Bedeutung zu sein als rein sterische. Daher wurde als weiteres Amin mit elektronenziehendem Rest Pentafluoranilin mit **5** zur Reaktion gebracht. Die erhaltenen hellgelben Kristalle, die bei 38°C schmelzen, sind luft- und hydrolysestabil. Massenspektrum und Elementaranalyse entsprechen den Erwartungen. Überraschenderweise zeigte jedoch eine Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse, daß es sich bei dieser Substanz nicht um das Thion-S-imid **4b**, sondern um das Imin **1** handelt. Unter Ringerweiterung ist das Schwefel-Atom der Sulfonylchlorid- bzw. der Thion-S-imid-Funktion in den Fünfring gewandert, ein Vorgang, der unseres Wissens in diesem Zusammenhang noch nicht beobachtet wurde. Der heterocyclische Sechsring nimmt eine stark verzerrte Halbsesselform ein (Abb. 1; Tab. 2). Es besteht auch eine starke nichtbindende Wech-

selwirkung des Heterocyclus zur Pentafluorphenyl-Gruppe. Der Kontakt $\text{F18}\cdots\text{S1}$ ist mit $2.880(1)$ Å deutlich kürzer als der van-der-Waals-Abstand von 3.21 Å. Der Pentafluorphenyl-Ring ist um 53.6° gegenüber der $\text{S1}-\text{S5}-\text{C6}=\text{N7}$ -Gruppe geneigt.

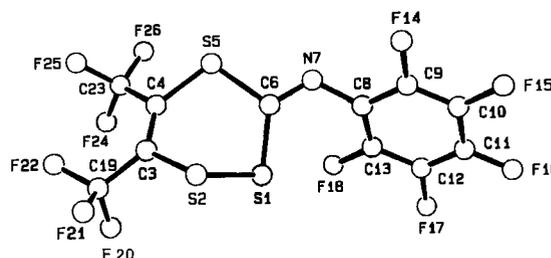


Abb. 1. ORTEP-Plot des 1,2,4-Trithiins **1**

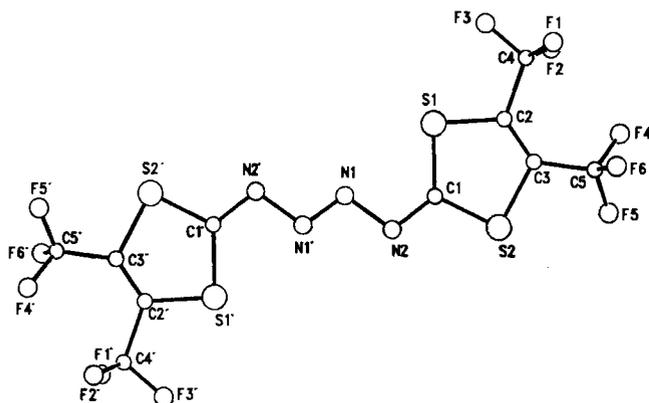
Diazo-Verbindung **16** und Folgeprodukte

Ein weiterer denkbarer Syntheseweg für Sulfene (Thion-S,S-dioxide) ist die Reaktion von Diazo-Verbindungen mit SO_2 ²⁵, wobei das Produkt mit überschüssiger Diazo-Verbindung jedoch sofort Folgereaktionen eingeht²⁵. Aus dem 2,2-Dichlorid **10** wird in einem ersten Schritt mit Tosylhydrazid das Tosylhydrazon **12** mit guter Ausbeute dargestellt. Allerdings führt dessen Reaktion zum gewünschten Alkalisalz²⁶ nur zu Zersetzungen, nicht jedoch zur Diazo-Verbindung **16**.

Die Synthese des Hydrazons **13** stieß anfänglich auf Schwierigkeiten, da kein gemeinsames Reaktionsmedium für **10** und Hydrazin gefunden werden konnte. Alkohole reagieren mit **10**, andererseits führt das Arbeiten mit Hydrazinhydrat im heterogenen System unter Hydrolyse von **10** zum Keton **7**. Setzt man dagegen wasserfreies Hydrazin ein, dann reagiert gebildetes Hydrazon **13** in der organischen Phase mit weiterem **10**, wobei in guter Ausbeute das Ketazin **14** erhalten wird. Aber auch dessen Hydrazinolyse mit wasserfreiem Hydrazin²⁷ zu **13** blieb ohne Erfolg, da beide Produkte bei den aufzuwendenden Reaktionstemperaturen (160°C , Bombenrohr)²⁷ sich als nicht stabil erwiesen. Erst durch den Einsatz von Bis(trimethylsilyl)hydrazin²⁸, das in Dichlormethan ebenso gut löslich ist wie **10**, konnte die Umsetzung zu **13** erzielt werden, wobei zum Teil vorhandenes silyliertes **13** beim Aufarbeiten mit Eisessig und Wasser sofort hydrolysiert wird.

Schließlich wurde zur Darstellung der Diazo-Verbindung **16** eine Dehydrierung von **13** mit Bleitetraacetat bei 0°C in Acetonitril durchgeführt. Das aus dieser Reaktion gewonnene Produkt ist ein bei Raumtemperatur stabiles orangefarbenes Kristallpulver mit einem Schmelzpunkt von $148-149^\circ\text{C}$ (Zers.). Statt der für **16** erwarteten Bande $\tilde{\nu} = 2100\text{ cm}^{-1}$ wird im IR-Spektrum jedoch eine solche bei $\tilde{\nu} = 1480-1470\text{ cm}^{-1}$ gefunden. Auch das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt zwei Multipletts bei $\delta = -55.5$ und -56.1 statt eines Singulets. Bei korrekter Elementaranalyse weist das Massenspektrum überraschenderweise einen M^+ -Peak von $m/z = 532$ auf, was also der doppelten Masse von **16** entspricht. Eine daraufhin durchgeführte Röntgenstruktur-

analyse zeigte (Abb. 2, Tab. 4), daß von mehreren denkbaren Dimerisierungen die am wenigsten erwartete eingetreten ist, nämlich die über die endständigen Stickstoff-Atome in **16** zum Tetrazen **17**. Die beiden Fünfringe und die Stickstoff-Kette liegen in einer Ebene, so daß man unter Berücksichtigung der p-Orbitale an den Schwefel-Atomen von einem durchkonjugierten System sprechen kann. Diese Art einer Tetrazen-Sequenz, =N–N=N–N=, wurde bisher nur im Beispiel eines Thiazolin-Systems erwähnt^{29,30}, dort allerdings aus zwei Tetrazen-Molekülen über ein Carben entstanden. Dies ist in unserem Falle auszuschließen, da bei der Synthese weder das Fulvalen **15** noch das Ketazin **14** zu beobachten war. Letzteres entsteht jedoch bei der thermischen Zersetzung von **17** unter Stickstoff-Abspaltung.



Tab. 2. Bindungslängen [Å], ausgewählte Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **1**

S1 - S2	2.046(1)	F25 - C23	1.329(3)
S1 - C6	1.769(2)	F26 - C23	1.326(2)
S2 - C3	1.768(2)	N7 - C6	1.267(2)
S5 - C6	1.782(2)	N7 - C8	1.412(3)
S5 - C4	1.765(2)	C3 - C4	1.338(3)
F14 - C9	1.342(2)	C3 - C19	1.511(3)
F15 - C10	1.341(3)	C4 - C23	1.531(3)
F16 - C11	1.335(2)	C8 - C9	1.394(3)
F17 - C12	1.349(3)	C8 - C13	1.387(3)
F18 - C13	1.347(2)	C9 - C10	1.371(3)
F20 - C19	1.326(3)	C10 - C11	1.385(3)
F21 - C19	1.334(3)	C11 - C12	1.376(3)
F22 - C19	1.324(2)	C12 - C13	1.379(3)
F24 - C23	1.328(3)		
S1 - S2 - C3	99.0(1)	S5 - C4 - C23	112.8(1)
S1 - C6 - S5	118.8(1)	N7 - C8 - C9	119.5(2)
S1 - C6 - N7	127.7(2)	N7 - C8 - C13	123.3(2)
S2 - S1 - C6	99.4(1)	C3 - C4 - C23	124.0(2)
S2 - C3 - C4	119.4(1)	C4 - S5 - C6	107.1(1)
S2 - C3 - C19	112.8(1)	C4 - C3 - C19	127.8(2)
S5 - C6 - N7	113.5(1)	C6 - N7 - C8	121.9(2)
S5 - C4 - C3	123.2(1)		
S1 - S2 - C3 - C4	-53.9(2)	S2 - S1 - C6 - N7	144.8(2)
S1 - C6 - S5 - C4	-17.3(1)	C3 - S2 - S1 - C6	69.1(1)
S2 - S1 - C6 - S5	-34.6(1)	C3 - C4 - S5 - C6	48.0(2)

von 1.5 g (7.4 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 15 ml Dichlormethan zu. Dann wird 1 h bei 0°C und weitere 0.5 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert, dreimal mit NaHCO₃-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Durch Sublimation erhält man 1.8 g (86%) eines leuchtend gelben Kristallfilzes.

b) 1.0 g (2.9 mmol) **5**, gelöst in 10 ml Dichlormethan, werden bei 0°C zweimal mit NaHCO₃-Lösung und einmal mit Wasser geschüttelt. Die Lösung wird mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt; Ausb. nach Sublimation 0.64 g (76%) vom Schmp. 79°C. — IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1598 cm⁻¹, 1275, 1180, 1080, 985, 945, 930. — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -55.9 (m, 3F), -56.3 (m, 3F). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 186.3 (s), 118.4 (q, ¹J_{C,F} = 275.5 Hz), 118.0 (q, ¹J_{C,F} = 275.5 Hz). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 286 (82) [M⁺], 76 (100). C₅F₆OS₃ (286.2) Ber. C 20.98 F 39.8 S 33.61 Gef. C 21.16 F 39.5 S 33.70

Spiro-Verbindung 3: 1.00 g (3.5 mmol) **2** werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemp. portionsweise innerhalb von 0.5 h mit 0.71 g (3.5 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure versetzt. Man rührt weitere 0.5 h, filtert und entfernt das Lösungsmittel bei 5 mbar. Das Produkt wird durch Umkondensieren und Sublimation gereinigt; Ausb. 0.34 g (42%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 44°C. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1598 cm⁻¹, 1292, 1260, 1170, 930, 725. — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -55.9 (s). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 464 (96) [M⁺], 302 (100).

C₉F₁₂S₄ (464.3) Ber. C 23.28 F 49.1 S 27.62
Gef. C 23.10 F 48.6 S 27.43

Sulfonylchlorid 5: In 10 ml Dichlormethan werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit 3.0 g (11.1 mmol) **6** gelöst. Man kühlt auf 0°C und leitet während 0.5 h einen schwachen Strom trockenen Chlors ein. Das Produkt beginnt sofort auszufallen und kann durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum gewonnen werden. Durch Sublimation oder Umkristallisieren aus Dichlormethan erhält man **5** in quantitativer Ausbeute als hellgelbe Kristallblättchen,

Schmp. 125°C. — IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1585 cm⁻¹, 1265, 1175, 730, 700. — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -55.5 (s). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 340 (0.2) [M⁺], 270 (100).

C₅Cl₂F₆S₃ (341.2)

Ber. C 17.60 Cl 20.78 F 33.4 S 28.20

Gef. C 17.73 Cl 20.91 F 32.6 S 28.20

Thion 6: Man mischt in 5 ml absol. Dichlormethan unter Inertgas 0.67 g (2.2 mmol) **10** und 0.32 g (2.2 mmol) Kaliumtrithiocarbonat. Nach 6stdg. Rühren bei Raumtemp. wird vom KCl abfiltriert, das Lösungsmittel bei 100 mbar entfernt und das Produkt durch Umkondensieren gereinigt. Man erhält 0.31 g (53%) **6**. Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^{12,13} überein, Sdp. 186°C (Lit.¹³ 187°C).

Keton 7: a) 5.00 g (18.5 mmol) **6** werden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt. Bei 0°C tropft man innerhalb von 2 h eine Lösung von 11.3 g (55.5 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in ca. 100 ml Dichlormethan zu und läßt während ca. 12 h langsam auftauen. Die Reaktionslösung wird filtriert, zweimal mit NaHCO₃-Lösung gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel entfernt man bei 100 mbar und reinigt das Produkt durch Umkondensieren; Ausb. 2.54 g (54%) einer farblosen Flüssigkeit.

b) Man löst 1.50 g (4.9 mmol) **10** in 10 ml Dichlormethan, schüttelt einmal mit eiskalter, weitere zweimal mit raumwarmer NaHCO₃-Lösung aus. Die organische Phase wird mit MgSO₄ getrocknet und bei 100 mbar vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird durch Umkondensieren gereinigt. Eine analysenreine Probe erhält man durch präparative Gaschromatographie (Säulentemp. 120°C); Ausb. 1.04 g (84%) einer farblosen Flüssigkeit mit Sdp. 145°C. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1735 cm⁻¹, 1680, 1285, 1265, 1170. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 182.2 (s), 126.3 (q, ²J_{C,F} = 22.0 Hz), 118.6 (q, ¹J_{C,F} = 275.5 Hz). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 254 (60) [M⁺], 113 (100).

C₃F₆OS₂ (254.2) Ber. C 23.63 F 44.9 S 25.23

Gef. C 23.79 F 45.1 S 25.21

Imin 9a: a) In 20 ml Dichlormethan legt man 0.93 g (3.0 mmol) **10** vor und tropft eine Lösung von 0.84 g (9.0 mmol) Anilin in 3 ml Dichlormethan zu. Es wird filtriert, zweimal mit Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel und reinigt das Produkt durch Umkondensieren im Hochvakuum bei 50°C; Ausb. 0.76 g (77%) eines farblosen Festkörpers vom Schmp. 34°C.

b) In eine Lösung von 3.00 g (8.80 mmol) **5** in 25 ml Dichlormethan tropft man bei 0°C eine Lösung von 2.46 g (26.4 mmol) Anilin in 5 ml Dichlormethan zu. Die Reaktionslösung trübt sich durch ausfallenden Schwefel. Man isoliert 1.99 g (69%) **9a**. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1605 cm⁻¹, 1582, 1285, 1260, 1165, 928, 760. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.51–6.90 (m, 5H). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -55.7 (m, 3F), -56.1 (m, 3F). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 329 (100) [M⁺].

C₁₁H₃F₆NS₂ (329.3)

Ber. C 40.12 H 1.53 F 34.6 N 4.25 S 19.48

Gef. C 40.27 H 1.58 F 34.4 N 4.30 S 19.56

Imin 9b: Zu einer Lösung von 0.70 g (2.3 mmol) **10** in 10 ml Dichlormethan tropft man 0.50 g (6.9 mmol) mit 3 ml Dichlormethan verdünntes *tert*-Butylamin. Die Lösung wird filtriert, zweimal mit Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel entfernt man und reinigt das Produkt durch Umkondensieren. Eine analysenreine Probe wurde durch präparative Gaschromatographie gewonnen (Säulentemp., 180°C); Ausb. 0.58 g (83%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 204°C. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm⁻¹, 1625, 1610, 1595, 1280, 1265, 1205, 1170, 930, 910. —

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.27 (s). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –55.7 (m, 3F), –56.1 (m, 3F). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 309 (10) [M⁺], 57 (100).

C₉H₉F₆NS₂ (309.3)

Ber. C 34.95 H 2.93 F 36.9 N 4.53 S 20.73

Gef. C 35.03 H 2.99 F 37.9 N 4.56 S 19.72

Dithiol 10: a) Ein 10 ml fassendes Bombenrohr wird mit 0.50 g (2.0 mmol) **7** und 0.83 g (4.0 mmol) PCl₅ beschickt und zugschmolzen. Man erhitzt 20 h auf 160°C und arbeitet wie unter c) auf. **7** hat sich zu 52% zu **10** umgesetzt.

b) In einem 10 ml fassenden Kolben werden 1.0 g (2.9 mmol) **5** mit 1.2 g (8.7 mmol) PCl₅ gemischt. Den Kolben verschließt man mit einem Stopfen, der mit einer Klammer fixiert wird, und rührt 20 h bei 110°C. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Kolbeninhalts zeigt, daß eine fast quantitative Umsetzung zu **10** stattgefunden hat. Es wird wie unter c) beschrieben aufgearbeitet.

c) In einem 50 ml fassenden Kolben werden 5.4 g (20.0 mmol) **6** mit 8.3 g (40.0 mmol) PCl₅ gemischt. Den Kolben verschließt man mit einem Stopfen, der mit einer Klammer fixiert wird, und rührt 20 h bei 100°C. Danach werden die flüchtigen Anteile im Hochvakuum abkondensiert und mit 50 ml Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird dreimal mit eiskaltem Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und bei 100 mbar vom Lösungsmittel befreit. Eine analysenreine Probe wurde durch präparative Gaschromatographie erhalten (Säulentemp. 150°C). Es wurden 4.5 g (73%) einer hellgelben Flüssigkeit vom Sdp. 158°C gewonnen. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1600 cm⁻¹, 1290, 1170, 935, 775, 695. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 118.6 (q, ¹J_{C,F} = 276.9 Hz), 95.9 (s). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –56.0 (s). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 308 (8) [M⁺], 273 (100).

C₅Cl₂F₆S₂ (309.1)

Ber. C 19.43 Cl 22.94 F 36.9 S 20.75

Gef. C 19.46 Cl 22.88 F 36.7 S 20.86

Spiro-Verbindung 11: In 20 ml Dichlormethan löst man 0.61 g (6.5 mmol) 1,2-Ethandithiol. Unter Feuchtigkeitsausschluß wird eine Lösung von 2.00 g (6.5 mmol) **10** in 5 ml Dichlormethan langsam bei Raumtemp. zugetropft. Man rührt weitere 2 h und entfernt das Lösungsmittel und den gelösten Chlorwasserstoff bei vermindertem Druck; Ausb. durch Umkondensieren 1.22 g (57%) einer blaßgelben Flüssigkeit vom Sdp. 209°C. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2920 cm⁻¹, 1585, 1285, 1262, 1165, 929, 725. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.46 (s). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –56.1 (s). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 330 (18) [M⁺], 113 (100).

C₇H₄F₆S₄ (330.4)

Ber. C 25.45 H 1.22 F 34.5 S 38.83

Gef. C 25.49 H 1.29 F 34.7 S 38.89

Hydrazon 12: In einem Zweihalskolben werden unter Feuchtigkeitsausschluß 1.81 g (9.7 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in 50 ml Acetonitril vorgelegt. Es wird bei Raumtemp. eine Lösung von 3.00 g (9.7 mmol) **10** in 5 ml Acetonitril zugeotropft. Man rührt weitere 0.5 h und entfernt dann das Lösungsmittel; Ausb. nach Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser (4:1) 3.2 g (78%) eines farblosen Kristallfilzes vom Schmp. 156°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3155 cm⁻¹, 1600, 1350, 1287, 1160. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.82 (s), 7.73 (s), 7.37 (s), 7.28 (s), 6.93 (s), 2.43 (s, 3H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –56.0 (m, 6F). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 422 (2) [M⁺], 91 (100).

C₁₂H₈F₆N₂O₂S₃ (422.4)

Ber. C 34.12 H 1.91 F 27.0 N 6.63 S 22.77

Gef. C 34.10 H 1.92 F 27.2 N 6.67 S 22.87

Hydrazon 13: In einem 50-ml-Zweihalskolben werden unter Inertgas und Feuchtigkeitsausschluß 4.28 g (24.3 mmol) Bis(trimethylsilyl)hydrazin in 20 ml Dichlormethan gelöst. Im Verlauf von 0.5 h tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 2.50 g (8.10 mmol) **10** in 10 ml Dichlormethan zu und rührt weitere 0.5 h. Danach wird die Lösung auf 0°C gekühlt und langsam mit 10 ml Eisessig versetzt. Nach 5 min schüttelt man mit 15 ml Wasser aus und extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit wenig Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden mit eiskalter NaHCO₃-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird durch mehrmaliges Umkondensieren gereinigt; Ausb. 0.89 g (41%) einer hellgelben Flüssigkeit vom Sdp. 162°C (Zers.). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3330 cm⁻¹, 1599, 1281, 1270, 1165, 929. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.94 (s). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –56.2 (m, 3F), –56.3 (m, 3F). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 268 (100) [M⁺].

C₅H₂F₆N₂S₂ (268.2)

Ber. C 22.39 H 0.75 F 42.5 N 10.45 S 23.91

Gef. C 22.56 H 0.78 F 42.3 N 10.51 S 23.90

Azin 14: 3.00 g (9.70 mmol) **10** werden in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Im Verlauf von 0.5 h tropft man 1.90 g (24.3 mmol) 64proz. Hydrazinhydrat zu und rührt dann weitere 0.5 h bei Raumtemp. Man wäscht zweimal mit Wasser, trocknet mit MgSO₄ und entfernt das Lösungsmittel. Nach Umkristallisieren aus Acetonitril erhält man 1.37 g (56%) lange, farblose Nadeln vom Schmp. 134°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1600 cm⁻¹, 1545, 1285, 1261, 1170, 927. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –55.9 (m, 3F), –56.3 (m, 3F). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 504 (72) [M⁺], 76 (100).

C₁₀F₁₂N₂S₄ (504.4)

Ber. C 23.81 F 45.2 N 5.55 S 25.43

Gef. C 23.94 F 44.6 N 5.62 S 25.57

Tetrahydrofulvalen 15: In 5 ml Acetonitril legt man 0.60 g (9.7 mmol) Zink-Staub vor und tropft bei 0°C eine Lösung von 1.00 g (3.2 mmol) **10** in 3 ml Acetonitril zu. Man rührt weitere 0.5 h, nimmt dann mit 10 ml Dichlormethan auf, filtriert und entfernt das Lösungsmittel; Ausb. nach Sublimation 0.49 g (64%) eines orangefarbenen Kristallpulvers vom Schmp. 89°C. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben²¹⁾ überein.

Tetrazen 17: In einem 50-ml-Zweihalskolben werden 1.54 g (3.5 mmol) Bleitetraacetat in 15 ml Acetonitril vorgelegt und mit dem Eisbad auf 0°C gekühlt. Man tropft im Verlauf von 0.5 h eine Lösung von 0.80 g (3.0 mmol) **13** in 5 ml Acetonitril zu. Das Eisbad wird entfernt und die Mischung weitere 0.5 h gerührt. Dann gibt man 0.5 ml Wasser zu und filtriert nach ca. 10 min ab. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit 20 ml Diethylether aufgenommen, es wird nochmals filtriert und die Lösung wiederum bis zur Trockne eingedampft. Das Produkt wird durch Abkühlen einer bei Raumtemp. gesättigten etherischen Lösung auf –30°C umkristallisiert; Ausb. 0.51 g (64%) eines orangegelben Kristallpulvers vom Schmp. 148–149°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1595 cm⁻¹, 1480, 1468, 1287, 1258, 1180, 1035, 1015, 929. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –55.5 (m, 6F), –56.1 (m, 6F). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 532 (2) [M⁺], 76 (100).

C₁₀F₁₂N₄S₄ (532.4)

Ber. C 22.56 F 42.8 N 10.52 S 24.09

Gef. C 22.68 F 42.8 N 10.55 S 24.19

Röntgenstrukturanalyse von 17: **17** kristallisiert triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$ mit den Zellparametern *a* = 6.718(9), *b* = 7.240(9), *c* = 10.172(12) Å; α = 98.76(10), β = 91.24(10); γ = 111.81(10)°; *V* = 452.3 Å³; *Z* = 1, *d*_{ber.} = 1.95 g cm⁻³. Es wurden 1590 unabhängige Reflexe (2θ_{max} = 50°) mit einem Vierkreisdiffraktometer (Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, ω-Scan) gemessen, von denen 920 als beobachtet eingestuft wurden, *I* >

4,5-Bis(trifluormethyl)-1,3-dithiol-Derivate

2 σ (I). Eine Absorptionskorrektur [$\mu(\text{Mo}-K_{\alpha}) = 5.7 \text{ cm}^{-1}$; Kristallgröße $0.2 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}$] wurde nicht durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die CF_3 -Gruppen zeigen eine starke Rotationsfehlordnung. Die Verfeinerung (alle Atome anisotrop, 136 Parameter) ergab $R = 0.086$ und $R_w = 0.123$ ($w = 1/\sigma^2$). Alle Berechnungen wurden mit den Programmen SHELX76 und SHELXS86³³⁾ durchgeführt. Tab. 3 enthält die Atomparameter, Tab. 4 Abstände und Winkel.

Tab. 3. Atomkoordinaten und thermische Parameter von 17

Atom	x	y	z	\bar{U} *)
S1	0.6581(4)	0.6110(4)	0.2067(3)	0.064
S2	0.3841(5)	0.1804(5)	0.1304(4)	0.086
N1	0.9309(14)	0.5171(16)	0.0354(9)	0.067
N2	0.7504(16)	0.3373(16)	0.0306(9)	0.089
C1	0.6151(17)	0.3746(16)	0.1107(10)	0.072
C2	0.4166(18)	0.5197(19)	0.2775(11)	0.058
C3	0.2931(18)	0.331(2)	0.2485(12)	0.060
C4	0.370(2)	0.6803(19)	0.3771(14)	0.075
C5	0.089(2)	0.214(2)	0.2988(19)	0.071
F1	0.3583(17)	0.6471(16)	0.4944(8)	0.205
F2	0.2046(16)	0.7091(15)	0.3376(9)	0.145
F3	0.5328(19)	0.8549(17)	0.3885(13)	0.174
F4	-0.0399(17)	0.306(2)	0.3176(16)	0.116
F5	-0.031(2)	0.072(2)	0.2123(16)	0.151
F6	0.0978(17)	0.151(3)	0.3985(17)	0.108

*) \bar{U} ist definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten Tensors U .

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von 17

S1-C1	1.755(10)	S2-C3	1.771(12)	N2-C1	1.308(13)
S1-C2	1.728(11)	N1-N1'	1.260(15)	C2-C3	1.289(15)
S2-C1	1.704(11)	N1-N2	1.405(13)		
C2-S1-C1	92.8(5)	C1-N2-N1	108.3(8)	N2-C1-S2	118.8(8)
S3-S2-C1	94.4(5)	S2-C1-S1	116.5(6)	C3-C2-S1	120.5(9)
N2-N1-N1'	109.6(7)	N2-C1-S1	124.7(8)	C2-C3-S2	115.9(8)

CAS-Registry-Nummern

1: 133816-20-3 / 2: 133816-21-4 / 3: 133816-22-5 / 5: 133816-23-6 / 6: 16005-62-2 / 7: 133816-24-7 / 9a: 133816-25-8 / 9b: 133816-32-7 / 10: 133816-26-9 / 11: 133816-27-0 / 12: 133816-28-1 / 13: 133816-29-2 / 14: 133816-30-5 / 15: 26393-26-0 / 17: 133816-31-6 / Pentafluoranilin: 771-60-8 / Anilin: 62-53-3 / tert-Butylamin: 75-64-9

- 1) Röntgenstrukturanalysen.
- 2) B. G. Lenz, B. Zwanenburg in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. E 11, S. 1326, Thieme, Stuttgart 1985.
- 3) W. Sundermeyer, *Synthesis* **1988**, 349.
- 4) U. Hartwig, H. Pritzkow, K. Rall, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **101** (1989) 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 221.
- 5) H. Pritzkow, K. Rall, W. Sundermeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **45** (1990) 1187.
- 6) W. Sundermeyer, J. Waldi, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1687.
- 7) G. J. Kubas, A. C. Larson, R. R. Ryan, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 3867.
- 8) J. F. King, S. Skonieczny, *Phosphorus Sulfur* **1985**, 11.
- 9) U. Rheude, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2208.
- 10) H. Pritzkow, K. Rall, S. Reimann-Andersen, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **102** (1990) 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 60. — ^{10a)} Zur Bezeichnungsweise vgl. auch E. Opitz, K. Rieth, T. Ehlis, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1563.
- 11) W. Walter, G. Randau, *Liebigs Ann. Chem.* **722** (1969) 2901.
- 12) C. G. Krespan, D. C. England, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 1850.
- 13) B. R. O'Connor, F. N. Jones, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 2002.
- 14) A. Battaglia, A. Dondoni, G. Maccagnani, G. Mazzanti, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1974, 609.
- 15) C. Maletzko, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1990.
- 16) U. Jäger, W. Sundermeyer, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1191.
- 17) J. Nakayama, *Synthesis* **1975**, 168.
- 18) U. Jordis, *Monatsh. Chem.* **119** (1988) 1179.
- 19) C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 3434.
- 20) J. Wortmann, G. Kiel, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **376** (1970) 64.
- 21) H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4379.
- 22) S. Tamagaki, K. Sakaki, S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 2608; *ibid.* **47** (1974) 3084; *ibid.* **48** (1975) 2983.
- 23) S. Holm, J.A. Boerma, N. H. Nilsson, A. Senning, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1069.
- 24) E. M. Burgess, H. R. Penton, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 2885.
- 25) H. Staudinger, F. Pfenniger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **49** (1916) 1941.
- 26) W. R. Bamford, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4735.
- 27) G. Hesse, E. Reichold, *Chem. Ber.* **90** (1957) 2101.
- 28) U. Wannagat, W. Liehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **297** (1958) 129.
- 29) H. Balli, *Angew. Chem.* **78** (1966) 146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 132; R. Allmann, *Angew. Chem.* **78** (1966) 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 133.
- 30) J. Castells, F. L. Calahorra, F. Geijo, *Heterocycles* **24** (1986) 3097.
- 31) P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 11/82*, York, England 1982.
- 32) B. A. Frenz and Ass., Inc., College Station, Texas, USA und Enraf-Nonius, Delft, Holland (1982). — Weitere Informationen zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55334, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 33) G. M. Sheldrick, *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge 1976; *SHELXS86*, Univ. Göttingen 1986. — Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55334, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[75/91]