

**149. (Perhalogenmethylthio)heterocyclen. X.¹⁾
Säurekatalysierte Substitutionen an (Perchlorfluormethylthio)pyrrolen
und deren agrobiologische Wirkung**

von Silvia Dorn²⁾, Peter Eggenberg²⁾, Michael R. C. Gerstenberger³⁾, Alois Haas³⁾, Ulrich Niemann³⁾
und Peter Zobrist²⁾

(26. III. 79)

(Perhalomethylthio)heterocycles. X.¹⁾ Acid-catalyzed substitutions on
(perchlorofluoromethylthio)pyrroles and their agro-biological activities

Summary

In the presence of $C_4F_9SO_3H$ the (perhalomethylthio)pyrroles **1a-c** react with $Cl_{3-n}F_nCSCl$ ($n=1-3$) to give mixtures of the 2,5- and 2,4-disubstituted pyrroles **2a-f** and **3a-h**. **2a** and **3a** react with CF_3SCl (catalyst CF_3SO_3H) yielding 2,3,5-tris(trifluoromethylthio)pyrrole (**4a**), which under similar conditions reacts further to give 2,3,4,5-tetrakis(trifluoromethylthio)pyrrole (**5**). As a by-product during the conversion of **3a** to **4a** 2,3,4-tris(trifluoromethylthio)pyrrole (**4b**) is formed. The pyrroles **2a**, **4a** and **5** form the mercury salts **6a-c**; compound **5** yields also a silver salt **7**. The ¹H- and ¹⁹F-NMR. spectra are discussed and the agro-biological properties of the compounds investigated.

Die direkte Umsetzung von Pyrrol mit Verbindungen des Typs $Cl_{3-n}F_nCSCl$ ($n=1-3$) und $XC(O)SCl$ ($X=F, Cl$) in Gegenwart eines HCl-Fängers führt zur Bildung von in 2- und 3-Stellung monosubstituierten Pyrrolderivaten; mit überschüssigem CF_3SCl sind auch in 2,5- bzw. 2,4-Stellung disubstituierte Verbindungen zugänglich [2].

Die Einführung einer Perhalomethylthio-Gruppe verursacht eine starke Desaktivierung des aromatischen Systems, so dass eine weitergehende Substitution am Pyrrolring nur mit Hilfe von Katalysatoren möglich ist. Die gegenüber der Stammverbindung herabgesetzte Säureempfindlichkeit ermöglicht den Einsatz von Perfluoralkansulfonsäuren, die in ihrer Aktivität alle bekannten *Friedel-Crafts*-Katalysatoren übertreffen [3].

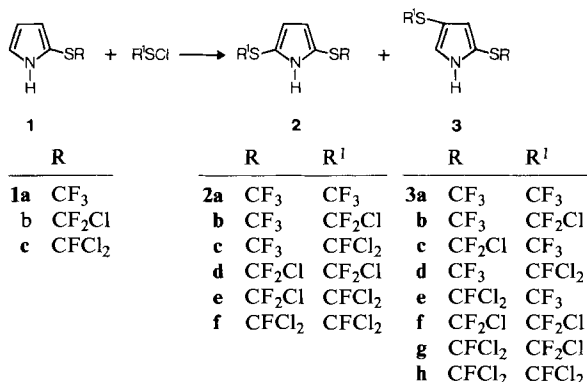
Vorversuche ergaben, dass die speziell für Acylierungsreaktionen benutzte Trifluormethansulfonsäure [4] für Substitutionsversuche an mono(perhalomethylthio)-substituierten Verbindungen nicht geeignet ist, da ihre Säurestärke [5] noch zu hoch

¹⁾ IX. Mitt.: s. [1].

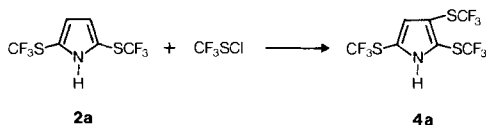
²⁾ Dr. R. Maag AG, Agrobiologisches Laboratorium, CH-8157 Dielsdorf.

³⁾ Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Bochum, Postfach 102148, D-4630 Bochum 1.

Schema 1



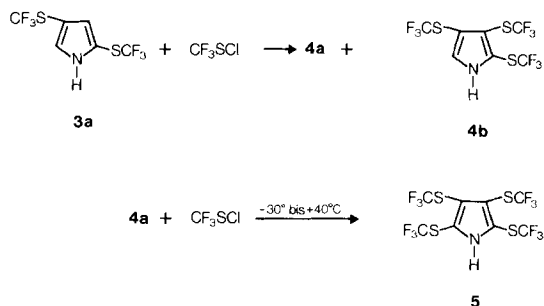
Schema 2



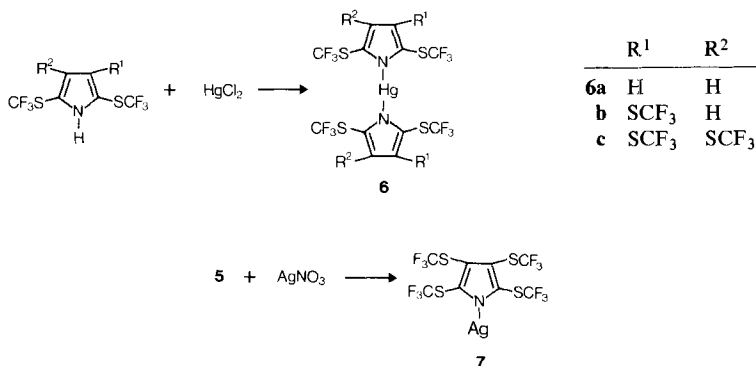
liegt. In Gegenwart katalytischer Mengen Perfluorbutansulfonsäure (je nach Reaktivität der Reaktionspartner 1–12%, bezogen auf die Reaktanden) gelingt die Umsetzung mit $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSCl}$ ($n=1-3$) bei -30° unter Bildung der 2,5- und 2,4-di- $(\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CS})$ -substituierten Pyrrole **2a–f** und **3a–h** (s. *Schema 1*). In allen Fällen überwiegt die Bildung der 2,4-Isomeren, da der β -dirigierende Effekt des zuerst eingeführten Substituenten den α -dirigierenden Effekt des Heteroatoms übertrifft.

Zwischen Säurestärke der betr. als Katalyt zugesetzten Sulfonsäure und Leichtigkeit der Acylierungsreaktion besteht offenbar ein enger Zusammenhang: Versuche zur Tri- und Tetrasubstitution verlaufen in Gegenwart von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ erfolgreicher als bei Verwendung von $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$. Die Umsetzung von **2a** mit überschüssigem CF_3SCl (10% $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ als Katalysator) bei -30 bis $+20^\circ$ liefert in 79% Ausbeute 2,3,5-Tris(trifluormethylthio)pyrrol (**4a**; *Schema 2*). Bei der Verwendung von **3a** als Reaktand lässt sich neben 61% **4a** auch das isomere 2,3,4-Tris(trifluormethylthio)pyrrol (**4b**) in ca. 5% Ausbeute isolieren (*Schema 3*). Die tetrasubstituierte Verbindung **5** fällt während dieser Reaktion nicht an. Erst die direkte Umsetzung von **4a** mit einem Überschuss an CF_3SCl (24% $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ als Katalysator) führt bei -30 bis $+40^\circ$ zum gewünschten 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (**5**; 67% Ausbeute). Die beiden in *Schema 3* beschriebenen Reaktionen laufen unvollständig ab, wobei auch der Einsatz äquimolarer Katalysatormengen keine Verbesserung bringt. Die Verbindung **5** erweist sich als ungewöhnlich stabil: 24stündiges Erhitzen unter Rückfluss (ca. 215°) bewirkt keinerlei Veränderung. Dieses Verhalten steht im krassen Gegensatz zu demjenigen des analogen Tetrachlorpyrrols, welches schon nach mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur verkohlt [6].

Schema 3



Schema 4



Die Acidität des an das Pyrrol-Stickstoffatom gebundenen Protons erlaubt die Herstellung von Quecksilbersalzen: Umsetzung von **2a**, **4a** und **5** mit wässriger HgCl₂-Lösung in einer Zweiphasenreaktion (Pufferung mit Natriumacetat) liefert bei 20° die jeweiligen Bis(1-pyrrolyl)quecksilber-Salze **6a–c** als farblose, kristalline Festkörper in nahezu quantitativer Ausbeute (Schema 4). Das Vorhandensein einer CF₃S-Gruppe sowohl an C(2) als auch an C(5) des Pyrrolrings scheint *condito sine qua non* für eine echte Salzbildung zu sein. Die Umsetzung von **1a** und **3a** mit HgCl₂ liefert nämlich nur ein Gemisch verschiedener, offenbar lichtempfindlicher Produkte, die nicht näher charakterisiert wurden. In analoger Weise wie mit HgCl₂ reagiert **5** mit AgNO₃ zum entsprechenden Silbersalz **7** (Schema 4). Auf eine Pufferung kann hierbei verzichtet werden. Verbindung **7** zeichnet sich gegenüber **6a–c** durch einen wesentlich polareren Charakter aus: **7** löst sich schlecht in allen gängigen Lösungsmitteln ausser Aceton, die Quecksilberverbindungen **6a–c** dagegen sind schon in Hexan recht gut löslich. Die vier neuen Verbindungen **6a–c** und **7** stellen die ersten stabilen [7] *N*-Pyrrolyl-Schwermetallsalze dar.

IR.-, *¹H-* und *¹⁹F-NMR.*-Spektren. – *IR.*-, *¹H-* und *¹⁹F-NMR.*-Spektren wurden zur Charakterisierung und Konstitutionsermittlung der neu hergestellten Verbindungen aufgenommen. Die *IR.*-Absorptionsbanden der Perhalogenmethansulfonyl-Reste

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen und H,H-Kopplungskonstanten J von 2,5- und 2,4-disubstituierten Pyrrolen^{a)}

	H-N(1) ^{b)}	H-C(3) und H-C(4) ^{b)}	H-N(1) ^{c)}	H-C(3)	H-C(5)	
2a [2]	8,60 ($t, J=2,70$)	6,62(d)	3a [2]	8,91 ($t, J=2,93 \pm 0,05$)	6,93 ($J_{3,5}=1,53 \pm 0,07$)	7,41
b	8,68 ($t, J=2,90$)	6,67(d)	b	8,92 ($t, J=2,89 \pm 0,06$)	6,86 ($J_{3,5}=1,47 \pm 0,08$)	7,35
c	8,80 ($t, J=2,80$)	6,75(d)	c	8,93 ($t, J=2,65 \pm 0,12$)	7,07 ($J_{3,5}=1,55 \pm 0,12$)	7,49
d	8,67 ($t, J=2,55$)	6,70(d)	d	8,94 ($t, J=2,75 \pm 0,11$)	6,93 ($J_{3,5}=1,55 \pm 0,11$)	7,40
e	8,73 ($t, J=2,50$)	6,76(d)	e	8,87 ($t, J=2,78 \pm 0,04$)	6,98 ($J_{3,5}=1,45 \pm 0,06$)	7,42
f	8,78 ($t, J=2,55$)	6,76(d)	f	8,90 ($t, J=2,91 \pm 0,05$)	6,84 ($J_{3,5}=1,62 \pm 0,06$)	7,26
			g	8,79 ($t, J=2,68 \pm 0,07$)	6,88 ($J_{3,5}=1,45 \pm 0,09$)	7,34
			h	8,91 ($t, J=2,93 \pm 0,04$)	6,93 ($J_{3,5}=1,53 \pm 0,04$)	7,41

a) Chemische Verschiebungen in ppm relativ zum internen Standard TMS (=0 ppm), Kopplungskonstanten J in Hz; Lösungsmittel C_6F_6 .

b) $J_{1,3}=J_{1,4}$.

c) $J_{1,3}=J_{1,5}$.

liegen in den Erwartungsbereichen [2]. Die 1H -NMR.-Spektren (C_6F_6) der 2,5- und 2,4-disubstituierter Pyrrole **2** und **3** liefern eindeutige Beweise für den jeweils vorliegenden Substitutionstyp. Die entsprechenden chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in *Tabelle 1* aufgeführt.

Das 1H -NMR.-Spektrum (C_6F_6) von **4a** weist nach N,H-Entkopplung zwei Dublette bei 9,10 (HN) und 7,03 (H-C(4), $J_{1,4}=2,80$ Hz) auf. Das HN-Signal von **4b** erscheint ebenfalls bei 9,10 ppm und das α -ständige H-C(5) tritt bei 7,45 ppm in Resonanz ($J_{1,5}=4,50$ Hz). In **4a, b** und **5** absorbiert das N,H-entkoppelte H-N(1) bei bemerkenswert tiefem Feld [H-N(1) von **5** bei 9,62 ppm]; der Grund dürfte in der durch die Gegenwart mehrerer, stark elektronenziehender Substituenten bewirkten Entschirmung zu suchen sein.

Der Ersatz des Wasserstoffatoms an N(1) von **2a** und **4a** durch das Quecksilberatom wirkt sich durch eine Tieffeldverschiebung der Signale von H-C(3) und H-C(4) aus (**6a**⁴⁾: H-C(3) und H-C(4) bei 6,94 ppm; **6b**⁴⁾: H-C(4) bei 7,17 ppm). Die Konstanten für die allylische Kopplung mit dem Quecksilberatom (H-C=C-N-Hg) liegen nahe den Werten, die für allylische Systeme gefunden wurden [8] (**6a**: $^4J(^1H, ^{199}Hg)=51,1$ Hz; **6b**: $^4J(^1H, ^{199}Hg)=55,2$ Hz).

Die Werte der chemischen Verschiebung der ^{19}F -Atome sind im exper. Teil aufgeführt; sie befinden sich jeweils in den erwarteten Bereichen [2]. Bei **4a, b**, **5**, **6b, c** und **7** tritt eine $^{19}F, ^{19}F$ -Kopplung auf: **4a** und **6b** zeigen je zwei Quadruplette, die von den benachbarten CF_3S -Substituenten in 2- und 3-Stellung herrühren; bei **4a** wird ersteres durch ein Singulett überlagert, das zu der isolierten CF_3S -Gruppe in 5-Stellung gehört. Bei **6b** ist dieses Signal nach tieferem Feld verschoben, die Überlagerung also aufgehoben. Das ^{19}F -NMR.-Spektrum von **4b** zeigt zwei Quadruplette ($J=1,77$ Hz), eines bei hohem und eines bei tiefem Feld, welche den CF_3S -Gruppen in 2- und 4-Stellung zugeordnet werden. Wegen mangelhafter Auflösung ist das Kopplungsmuster des dazwischenliegenden Multipletts ($CF_3S-C(3)$) nicht klar zu

4) Aufnahme der NMR.-Spektren in C_6F_6 /Aceton- d_6 1:1.

Tabelle 2. Fungizide Wirkung der Pyrrolverbindungen^{a)}

Verbindung	ED ₇₅		
	<i>Tilletia tritici</i> (mg/kg Samen)	<i>Rhizoctonia solani</i> (mg/l Erde)	<i>Penicillium digitatum</i> (mg/l Nährlösung)
1a	> 500	> 50	> 50
1b	> 500	> 50	> 50
2a	> 500	> 50	> 50
2b	> 500	> 50	> 50
2c	> 500	> 50	> 50
2d	> 500	> 50	> 50
2e	> 500	40	50
3a	> 500	> 50	> 50
3c	200	> 50	6
3e	250	> 50	> 50
3f	90	30	40
4a	> 500	40	> 50
5	40	> 50	1,5

a) Angabe der Dosis mit einer Wirkung von 75% (bezogen auf den Blindversuch).

identifizieren. Die Verbindungen 5, 6c und 7 weisen ein kompliziertes Kopplungsschema auf (vermutlich zwei Quadruplette von Quadrupletten), das infolge mangelhafter Auflösung nicht vollständig aufzuklären ist; es sind lediglich zwei stark singulettartige Multiplette zu unterscheiden, die den 2,5- bzw. 3,4-Substituenten zugeordnet werden können.

Die chemischen Verschiebungen der Pyrrolylmetallverbindungen unterscheiden sich allgemein nur geringfügig von denen der entsprechenden Pyrrole. Dass diese Veränderung bei 6a-c zu tieferem Feld, bei 7 jedoch zu höherem erfolgt, kann auf das Vorhandensein zweier Pyrrolylsubstituenten am Quecksilberatom und der damit verbundenen sterischen Effekte zurückgeführt werden.

Agrobiologische Untersuchungen. - a) *Testresultate des Fungizid-Ausscheidungsverfahrens.* Trihalogenmethylthio-substituierte Pyrrolverbindungen besitzen zum Teil eine recht beachtliche fungizide Wirkung gegen boden- und samenbürtige Pilze sowie gegen Fruchtfäulepilze der Gattung *Penicillium*. In Tabelle 2 sind die Aktivitäten gegen den Erreger des Weizenstinkbrandes (*Tilletia tritici*) nach Samenbeizung, die Wurzelfäule von Baumwolle (*Rhizoctonia solani*) nach Bodenbehandlung und den Erreger der Grünfäule von Citrusfrüchten (*Penicillium digitatum*) im *in-vitro*-Test zusammengefasst. Innerhalb der untersuchten Verbindungsklasse scheint sich die fungizide Aktivität mit zunehmendem Substitutionsgrad zu erhöhen, wobei 5 fast überall die höchste Wirkung erreichte. Ausser gegen die aufgeführten Erreger von Pflanzenkrankheiten erwies sich 5 zudem als aktiv gegen die Bodenzpilze *Pythium aphanidermatum* und *Corticium rolfsii* sowie gegen die holzerstörenden Pilze *Coniophora cerebella* und *Lenzites trabea*.

Eine Anwendung der untersuchten Pyrrole zur Bekämpfung von blattzerstörenden Pilzen erscheint aufgrund von phytotoxischen Nebenwirkungen als wenig aussichtsreich.

b) *Testresultate des Insektizid-Ausscheidungsverfahrens.* Tabelle 3 gibt ein repräsentatives Bild der insektiziden Wirkung der Pyrrolverbindungen. Dargestellt sind die Aktivitäten derselben gegen Eier der Mehlmotte (*Ephesia kuehniella*) auf Filterpapier, gegen adulte Stubenfliegen (*Musca domestica*) auf Glas und gegen Letztlarven der Gelbfiebermücke (*Aedes aegypti*) in Wasser. Die monosubstituierten Pyrrole 1a,b waren inaktiv. Die entsprechenden disubstituierten Verbindungen, 2d und 3f waren bereits gegen alle drei Testinsekten wirksam, wobei jeweils die 2,4-disubstituierte Verbindung gegenüber der 2,5-disubstituierten Vorteile zeigte. Die höchsten Effekte wurden insgesamt gesehen mit dem vierfach-

Tabelle 3. Insektizide Wirkung der Pyrrolverbindungen

Verbindung	LD ₉₅		
	<i>Ephestia kuehniella</i> (µg/cm ²)	<i>Musca domestica</i> (µg/cm ²)	<i>Aedes aegypti</i> (µg/cm ³)
1a	> 100	> 30	> 30
1b	> 30	-	> 30
2a	> 30	> 30	10
2b	10	30	3
2c	1	10	10
2d	1	10	1
2e	0,1	1	10
3a	10	10	10
3c	0,01	10	1
3e	0,1	1	10
3f	0,1	10	1
4a	10	30	10
5	1	0,1	0,03

substituierten Pyrrol 5 erreicht, welches verschiedene Vorratsschädlinge (u. a. *Ephestia kuehniella*) und Hygieneschädlinge (z. B. Fliegen und Moskitos) kontrollierte.

Die in Tabelle 3 aufgeführten Pyrrole wirken ausserdem auch gegen Schädlinge an Pflanzen, wobei sie jedoch häufig phytotoxische Nebeneffekte hervorrufen.

c) *Testresultate des Herbizid-Ausscheidungsverfahrens.* Die Herbizidwirkung der Pyrrolverbindungen wurde an acht Testpflanzen mit einer Aufwandmenge von 10 kg a.i./ha geprüft, sowohl im Vorauflauf wie im Nachauflauf. Mehrere Verbindungen zeigten starke Phytotoxizität und wurden mit tieferen Dosierungen (5 und 2,5 kg a.i./ha) nachgeprüft. Aus den Phytotoxizitätsbonituren (% Phytotoxizität verglichen mit einer unbehandelten Kontrollpflanze) wurden ungefähre minimale Dosen geschätzt, welche 80% oder mehr Phytotoxizität bewirken. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Wie bei den Insektizid-Versuchen sind die monosubstituierten Pyrrole auch gegen Pflanzen unwirksam, ist das tetrasubstituierte Pyrrol 5 am meisten aktiv und sind in der Regel die 2,5-disubstituierten Pyrrole

Tabelle 4. Herbizid-Wirkung der Pyrrolverbindungen^{a)}

Verbindung	<i>Sorghum</i>		<i>Echinochloa</i>		<i>Avena</i>		<i>Alopecurus</i>		<i>Fagopyrum</i>		<i>Stellaria</i>		<i>Datura</i>		<i>Chrysanthemum</i>	
	Pre	Post	Pre	Post	Pre	Post	Pre	Post	Pre	Post	Pre	Post	Pre	Post	Pre	Post
1a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2b	-	-	-	-	-	-	-	-	> 10	-	-	-	-	-	-	-
2c	-	-	-	> 10	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
2d	-	-	-	-	-	-	-	-	> 10	-	-	-	-	-	-	-
2e	-	10	-	> 10	-	10	-	> 10	-	10	-	10	-	10	-	-
3a	-	10	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
3c	-	-	> 10	> 10	> 10	-	10	10	-	10	-	> 10	10	> 10	-	-
3e	-	> 10	10	-	-	-	10	> 10	> 10	> 10	10	> 10	7	10	> 10	> 10
3f	-	> 10	> 10	10	-	> 10	> 10	> 10	-	10	-	10	> 10	8	-	-
4a	-	> 10	-	> 10	-	> 10	-	> 10	-	10	-	10	-	> 10	-	-
5	10	10	> 10	> 10	10	> 10	8	10	8	5	< 2,5	2,5	4	8	4	2,5

^{a)} Angabe der ungefähren minimalen Dosis für Wirkung (80% Phytotoxizität in kg a.i./ha) (- bedeutet keine Wirkung mit 10 kg a.i./ha).

weniger wirksam als die 2,4-substituierten. Die beobachteten Aktivitäten sind aber auch beim tetra-substituierten Vertreter **5** zu gering, als dass sich eine Weiterprüfung als Herbizid rechtfertigen würde.

Dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* danken wir für eine finanzielle Unterstützung der präparativen Arbeiten.

Experimenteller Teil

Allgemeines. IR.-Spektren: *Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer* 125. Die IR.-Daten sind auf Wunsch bei den Autoren erhältlich. ¹H- und ¹⁹F-NMR.-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, auf einem *Bruker HX-60/5*-Spektrometer mit etwa 80proz. Lösungen in C₆F₆ bei 20° registriert. Die Messung der chemischen Verschiebungen erfolgte in ppm relativ zum inneren Standard TMS (= 0 ppm) bzw. C₆F₆. Die in den ¹⁹F-NMR.-Spektren angegebenen chemischen Verschiebungen sind auf den Standard CFCl₃ (= 0 ppm) umgerechnete Werte, wobei positive Werte einer Verschiebung feldaufwärts von CFCl₃ entsprechen. Die ¹H-NMR.-Spektren wurden durch Einstrahlen bei der Resonanzfrequenz von ¹⁴N (ca. 4,334 MHz) entkoppelt. Angabe der Kopplungskonstanten *J* in Hz.

2,5- und 2,4-Bis(trifluormethylthio)pyrrol (2a bzw. 3a). Bei -30° werden 16,7 g (100 mmol) **1a** mit 0,2 g C₄F₉SO₃H versetzt. Unter Rühren werden 13,7 g (100 mmol) CF₃SCl hineinkondensiert. Nach 1 Std. wird das Gemisch unter fortwährendem Rühren innerhalb 15 Std. auf 20° gebracht. Nach Zusatz von 100 ml Äther wird zunächst mit 50 ml 2N Na₂CO₃, darauf 2mal mit 100 ml H₂O gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand über eine *Fischer*-Spaltrohrkolonne (MS 300) i.V. in 9,0 g (33,6%) **2a** und 16,2 g (60,7%) **3a** fraktioniert. Die physikalischen Werte von **2a** und **3a** stimmen mit Literaturdaten [2] vollständig überein.

2-(Chlordifluormethylthio)-5-(trifluormethylthio)pyrrol (2b) und 2-(Trifluormethylthio)-4-(chlordifluormethylthio)pyrrol (3b). Bei -30° werden 8,4 g (50 mmol) **1a** mit 0,2 g C₄F₉SO₃H versetzt und 7,7 g (50 mmol) CF₂ClSCl zugetropfelt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt wie vorstehend beschrieben. Bei der Destillation über eine *Fischer*-Spaltrohrkolonne (MMS 150) werden 4,5 g (31,8%) **2b** und 6,6 g (46,5%) **3b** erhalten. **2b**: Sdp. 53°/3 Torr, n_D²⁰ = 1,4802. - ¹⁹F-NMR.: 29,48 (s, CF₂Cl); 44,82 (s, CF₃).

C ₆ H ₃ ClF ₅ NS ₂	Ber. C 25,41	H 1,07	Cl 12,50	N 4,94	S 22,61%
(283,7)	Gef. ,, 26,07	,, 1,02	,, 12,14	,, 4,97	,, 23,32%

3b: Sdp. 72°/3 Torr, n_D²⁰ = 1,4812. - ¹⁹F-NMR.: 30,24 (s, CF₂Cl); 45,15 (s, CF₃).

C ₆ H ₃ ClF ₅ NS ₂	Ber. C 25,41	H 1,07	Cl 12,50	N 4,94	S 22,61%
(283,7)	Gef. ,, 25,25	,, 0,98	,, 12,47	,, 5,06	,, 23,15%

2-(Chlordifluormethylthio)-4-(trifluormethylthio)pyrrol (3c). Bei -30° werden 9,2 g (50 mmol) **1b** mit 0,5 g C₄F₉SO₃H versetzt und 6,8 g (50 mmol) CF₃SCl hineinkondensiert. Es wird wie oben aufgearbeitet und destilliert: 4,8 g (33,9%) **2b** und 6,7 g (47,2%) **3c** vom Sdp. 68°/3 Torr und n_D²⁰ = 1,4810. - ¹⁹F-NMR.: 29,75 (s, CF₂Cl); 45,76 (s, CF₃).

2-(Dichlorfluormethylthio)-5-(trifluormethylthio)pyrrol (2c) und 4-(Dichlorfluormethylthio)-2-(trifluormethylthio)pyrrol (3d). Bei -30° werden 8,4 g (50 mmol) **1a** mit 0,5 g C₄F₉SO₃H versetzt und 8,5 g (50 mmol) CFCl₂SCl zugetropfelt. Nach üblicher Aufarbeitung werden 4,4 g (29,3%) **2c** und 6,5 g (43,4%) **3d** erhalten. **2c**: Sdp. 47°/0,4 Torr, n_D²⁰ = 1,5128. - ¹⁹F-NMR.: 21,91 (s, CFCl₂); 44,60 (s, CF₃).

C ₆ H ₃ Cl ₂ F ₄ NS ₂	Ber. C 24,01	H 1,01	Cl 23,63	N 4,67	S 21,37%
(300,1)	Gef. ,, 24,22	,, 1,12	,, 23,62	,, 4,66	,, 21,49%

3d: Sdp. 61°/0,4 Torr, n_D²⁰ = 1,5128. - ¹⁹F-NMR.: 22,53 (s, CFCl₂); 44,85 (s, CF₃).

C ₆ H ₃ Cl ₂ F ₄ NS ₂	Ber. C 24,01	H 1,01	Cl 23,63	N 4,67	S 21,37%
(300,1)	Gef. ,, 24,50	,, 1,04	,, 23,05	,, 4,79	,, 21,78%

2-(Dichlorfluormethylthio)-4-(trifluormethylthio)pyrrol (**3e**). Bei -40° werden 10,0 g (50 mmol) **1c** mit 0,8 g $C_4F_9SO_3H$ versetzt und 5,8 g (50 mmol) CF_3SCl hineinkondensiert. Das Gemisch wird wie vorstehend aufgearbeitet: 4,5 g (30,3%) **2c** und 6,6 g (44,0%) **3e** mit Sdp. $75-76^{\circ}/1$ Torr und $n_D^{20} = 1,5092$. - ^{19}F -NMR.: 22,16 (s, $CFCl_2$); 45,60 (s, CF_3).

$C_6H_3Cl_2F_4NS_2$ (300,1)	Ber. C 24,01 Gef. ,, 23,40	H 1,01 ,, 0,82	Cl 23,63 ,, 23,31	N 4,67 ,, 4,09	S 21,37% ,, 21,73%
--------------------------------	-------------------------------	-------------------	----------------------	-------------------	-----------------------

2,5- und 2,4-Bis(chlordifluormethylthio)pyrrol (**2d** bzw. **3f**). Bei -30° werden 9,2 g (50 mmol) **1b** mit 0,8 g $C_4F_9SO_3H$ versetzt und 7,7 g (50 mmol) CF_2ClSCl zugetropft. Nach der Aufarbeitung werden 4,2 g (28,0%) **2d** und 5,6 g (37,4%) **3f** erhalten. **2d**: Sdp. $56^{\circ}/1$ Torr, $n_D^{20} = 1,5129$. - ^{19}F -NMR.: 29,66 (s, CF_2Cl).

$C_6H_3Cl_2F_4NS_2$ (300,1)	Ber. C 24,01 Gef. ,, 24,14	H 1,01 ,, 1,14	Cl 23,63 ,, 23,18	N 4,67 ,, 4,30	S 21,37% ,, 21,95%
--------------------------------	-------------------------------	-------------------	----------------------	-------------------	-----------------------

3f: Sdp. $72^{\circ}/1$ Torr, $n_D^{20} = 1,5139$. - ^{19}F -NMR.: 29,85 (s, CF_2Cl); 30,33 (s, CF_2Cl).

$C_6H_3Cl_2F_4NS_2$ (300,1)	Ber. C 24,01 Gef. ,, 24,40	H 1,01 ,, 1,34	Cl 23,63 ,, 23,31	N 4,67 ,, 4,34	S 21,37% ,, 21,72%
--------------------------------	-------------------------------	-------------------	----------------------	-------------------	-----------------------

2-(Chlordifluormethylthio)-5-(dichlorfluormethylthio)pyrrol (**2e**). Bei -40° werden 9,2 g (50 mmol) **1b** mit 1,5 g $C_4F_9SO_3H$ versetzt und 8,5 g (50 mmol) $CFCl_2SCl$ zugetropft. Das Gemisch wird wie oben beschrieben aufgearbeitet: 3,8 g (24,0%) **2e**, Sdp. $76^{\circ}/0,6$ Torr, $n_D^{20} = 1,5443$. - ^{19}F -NMR.: 21,96 (s, $CFCl$); 29,46 (s, CF_2Cl).

$C_6H_3Cl_3F_3NS_2$ (316,6)	Ber. C 22,76 Gef. ,, 23,06	H 0,96 ,, 0,99	Cl 33,59 ,, 33,24	N 4,42 ,, 4,28	S 20,26% ,, 19,88%
--------------------------------	-------------------------------	-------------------	----------------------	-------------------	-----------------------

4-(Chlordifluormethylthio)-2-(dichlorfluormethylthio)pyrrol (**3g**). Bei -40° werden 10,0 g (50 mmol) **1c** portionenweise mit 1,5 g $C_4F_9SO_3H$ versetzt und 7,7 g (50 mmol) CF_2ClSCl zugetropft. Die Aufarbeitung liefert: 3,9 g (24,6%) **2e** und 5,2 g (32,8%) **3g** mit Sdp. $90-91^{\circ}/0,6$ Torr und $n_D^{20} = 1,5452$. - ^{19}F -NMR.: 22,09 (s, $CFCl_2$); 30,24 (s, CF_2Cl).

$C_6H_3Cl_3F_3NS_2$ (316,6)	Ber. C 22,76 Gef. ,, 22,88	H 0,96 ,, 0,94	Cl 33,59 ,, 33,22	N 4,42 ,, 4,08	S 20,26% ,, 20,02%
--------------------------------	-------------------------------	-------------------	----------------------	-------------------	-----------------------

2,5- und 2,4-Bis(dichlorfluormethylthio)pyrrol (**2f** bzw. **3h**). Bei -40° werden 10,0 g (50 mmol) **1c** portionenweise mit 2,0 g $C_4F_9SO_3H$ versetzt und 8,5 g (50 mmol) $CFCl_2SCl$ zugetropft. Nach der Aufarbeitung werden 3,8 g (22,8%) **2f** und 5,1 g (30,6%) **3h** erhalten. **2f**: Sdp. $89^{\circ}/0,6$ Torr, $n_D^{20} = 1,5732$. - ^{19}F -NMR.: 21,71 (s, $CFCl_2$).

$C_6H_3Cl_4F_2NS_2$ (333,0)	Ber. C 21,64 Gef. ,, 21,78	H 0,91 ,, 0,86	Cl 42,58 ,, 41,65	N 4,21 ,, 4,31	S 19,26% ,, 19,70%
--------------------------------	-------------------------------	-------------------	----------------------	-------------------	-----------------------

3h: Sdp. $103-104^{\circ}/0,6$ Torr, $n_D^{20} = 1,5733$. - ^{19}F -NMR.: 21,89 (s, $CFCl_2$); 22,57 (s, $CFCl_2$).

$C_6H_3Cl_4F_2NS_2$ (333,0)	Ber. C 21,64 Gef. ,, 21,73	H 0,91 ,, 1,09	Cl 42,58 ,, 41,95	N 4,21 ,, 4,25	S 19,26% ,, 19,95%
--------------------------------	-------------------------------	-------------------	----------------------	-------------------	-----------------------

2,3,5-Tris(trifluormethylthio)pyrrol (**4a**). Bei -40° werden 34,7 g (130 mmol) **2a** mit 2 g CF_3SO_3H versetzt und unter Rühren 23,0 g (168 mmol) CF_3SCl hineinkondensiert. Innerhalb 1 Std. wird auf RT. erwärmt und nach weiteren 16 Std. wie üblich aufgearbeitet: 37,8 g (79,4%, bez. auf **2a**) **4a**, Sdp. $102,5^{\circ}/30$ Torr, $n_D^{20} = 1,4430$. - ^{19}F -NMR.: 42,96 (qa, $J = 1,78$, $CF_3S-C(3)$); 44,08 (qa, $J = 1,78$, $CF_3S-C(2)$); 44,10 (s, $CF_3S-C(5)$).

$C_7H_2F_9NS_3$ (367,3)	Ber. C 22,89 Gef. ,, 23,00	H 0,55 ,, 0,68	N 3,81 ,, 3,70	S 26,19% ,, 26,33%
----------------------------	-------------------------------	-------------------	-------------------	-----------------------

2,3,4-Tris(trifluormethylthio)pyrrol (**4b**). Bei -30° werden 38,1 g (143 mmol) **3a** mit 3 g CF_3SO_3H versetzt und unter Rühren 23,0 g (168 mmol) CF_3SCl hineinkondensiert. Binnen 1 Std. wird auf RT. erwärmt und das Gemisch nach weiteren 40 Std. wie üblich aufgearbeitet. Bei der Destillation fallen zunächst 32,1 g (61,2%, bez. auf **3a**) **4a** an; **4b** verbleibt im Destillationsrückstand und wird gas-

chromatographisch abgetrennt (*Perkin-Elmer*-Gas-chromatograph; Trägermaterial: C22-Firebrick 42-60 mesh; stationäre Phase: Silikongummi SE 52 (10%); Trägergas: Helium, 100 ml/Min.; Temp. 170°); 2,75 g (5,2%, bez. auf **3a**) **4b**. - ^{19}F -NMR.: 43,99 (*qa*, $J = 1,77$); 43,84 (*m*, $\text{CF}_3\text{S}-\text{C}(3)$); 45,00 (*qa*, $J = 1,77$).

$\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_9\text{NS}_2$ (367,3) Ber. C 22,89 H 0,55% Gef. C 22,46 H 0,63%

2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (**5**). Bei -30° werden 55 g (150 mmol) **4a** portionenweise mit 5,5 g $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ versetzt und unter Rühren 48 g (352 mmol) CF_3SCl hineinkondensiert. Nach Entfernen des Kühlbades wird 24 Std. auf 40° erwärmt und dann wie üblich aufgearbeitet. Nach der Destillation wird die Hauptfraktion (117-119°/30 Torr) zur weiteren Reinigung einer präp. gas-chromatographischen Trennung unterzogen (Bedingungen wie bei **4b**, aber Temp. 130°): 47,0 g (67,2%, bez. auf **4a**) **5** Sdp. 119,5°/30 Torr, $n_D^{20} = 1,4460$. - ^{19}F -NMR.: 42,16 (*m*, $\text{CF}_3\text{S}-\text{C}(3)$ und $\text{CF}_3\text{S}-\text{C}(4)$); 43,26 (*m*, $\text{CF}_3\text{S}-\text{C}(2)$ und $\text{CF}_3\text{S}-\text{C}(5)$).

$\text{C}_8\text{HF}_{12}\text{NS}_4$ Ber. C 20,56 H 0,22 N 3,00 S 27,44%
(467,34) Gef. „ 20,85 „ 0,37 „ 2,76 „ 27,32%

Bis[2,5-bis(trifluormethylthio)pyrrolyl]quecksilber (**6a**). Ein Gemisch von 5 g (19 mmol) **2a** mit einer wässrigen HgCl_2 -Lösung [4 g (15 mmol) HgCl_2 und 15 g $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml H_2O] wird 24 Std. gerührt und der weisse Feststoff abgesaugt. Nach Trocknen im Exsikkator über P_2O_5 wird aus Hexan umkristallisiert: 6,1 g (89,1%, bez. auf **2a**) **6a**, Smp. 107,5-108,5°. - ^{19}F -NMR. ($\text{C}_6\text{F}_6/\text{Aceton-d}_6$ 1:1): 44,26 (*s*, 4 CF_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{F}_{12}\text{HgN}_2\text{S}_4$ (733,01) Ber. C 19,66 H 0,55 N 3,82% Gef. C 19,66 H 0,75 N 3,98%

Bis[2,3,5-tris(trifluormethylthio)pyrrolyl]quecksilber (**6b**) und Bis[2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrolyl]quecksilber (**6c**). Herstellung je wie bei **6a**: 5,8 g (91,4%, bez. auf **4a**) **6b**, Smp. 80,5°. - ^{19}F -NMR. ($\text{C}_6\text{F}_6/\text{Aceton-d}_6$ 1:1): 42,42 (*m*, $\text{CF}_3\text{S}-\text{C}(3)$); 43,54 (*s*, $\text{CF}_3\text{S}-\text{C}(5)$).

$\text{C}_{14}\text{H}_2\text{F}_{18}\text{HgN}_2\text{S}_6$ (935,19) Ber. C 18,02 H 0,22 N 3,00% Gef. C 18,00 H 0,49 N 2,90%

6c: 5,4 g (89,1%, bez. auf **5**), Smp. 134,5-135,5°. - ^{19}F -NMR. ($\text{C}_6\text{F}_6/\text{Aceton-d}_6$ 1:1): 41,82(*m*); 43,47(*m*).

$\text{C}_{16}\text{F}_{24}\text{HgN}_2\text{S}_8$ (1133,24) Ber. C 16,96 N 2,47% Gef. C 16,72 N 2,60%

[2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrolyl]silber (**7**). Ein Gemisch von 5 g (11 mmol) **5** mit einer wässrigen AgNO_3 -Lösung [2,5 g (15 mmol) AgNO_3 in 50 ml H_2O] wird 24 Std. gerührt und der weisse Feststoff abgesaugt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wird im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Umkristallisation aus viel Äther ist möglich, aber nicht unbedingt notwendig, da **7** sehr rein anfällt. Ausbeute an **7**: 5,7 g (92,6%, bez. auf **5**), Smp. ca. 255° (Zers.). - ^{19}F -NMR. ($\text{C}_6\text{F}_6/\text{Aceton-d}_6$ 1:1): 42,85(*m*); 44,08(*m*).

$\text{C}_8\text{AgF}_{12}\text{NS}_4$ (574,20) Ber. C 16,73 N 2,45% Gef. C 16,90 N 2,36%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Haas & U. Niemann, *J. Fluorine Chemistry* 11, 509 (1978).
- [2] A. Haas & U. Niemann, *Chem. Ber.* 110, 67 (1977).
- [3] F. Effenberger & G. Eppele, *Angew. Chemie* 84, 294, 295 (1972).
- [4] F. Effenberger & G. Eppele, *D.O.S.* 2 139944 (1973); *Chem. Abstr.* 78, 135881 u (1973).
- [5] A. Engelbrecht & B. M. Rode, *Mh. Chem.* 103, 1315 (1972).
- [6] G. L. Ciamician & P. Silber, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 16, 2388 (1883).
- [7] E. C. Franklin, *J. phys. Chemistry* 24, 81 (1920).
- [8] J. E. Ziegler & J. D. Roberts, *J. org. Chemistry* 34, 2826 (1969).