

Perhalogenmethylthioheterocyclen

XI: CF₃S-SUBSTITUIERTE N-METHYL-PYRROLE; MIGRATION DER CF₃S-GRUPPE

M.R.C. GERSTENBERGER, A. HAAS und F. LIEBIG

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102841, D-4630 Bochum (B.R.D.)

ZUSAMMENFASSUNG

Mono-, di-, tri- und tetra-CF₃S-substituierte Pyrrole werden N-methyliert, wobei sowohl die N-Methylierung der CF₃S-Pyrrole als auch die CF₃S-Substitution von N-Methylpyrrol zum Erfolg führten. Dabei werden chlorhaltige Derivate als Produkte von Nebenreaktionen isoliert. Erstmals gelingt darüberhinaus der einwandfreie Nachweis von 1,2-Verschiebungen der CF₃S-Gruppe am Pyrrol-Kern. Physikalische, IR- und NMR-Daten werden angegeben.

SUMMARY

Mono-, di-, tri- and tetra-CF₃S-substituted N-methylated pyrrols were synthesized. Both methods -N-methylation of CF₃S-pyrrols as well as CF₃S-substitution of methylpyrrol were successful. Chlorinated derivatives have been isolated as products of side reactions. For the first time the occurrence of 1,2-migrations of CF₃S-groups attached to the pyrrole nucleus has been demonstrated.

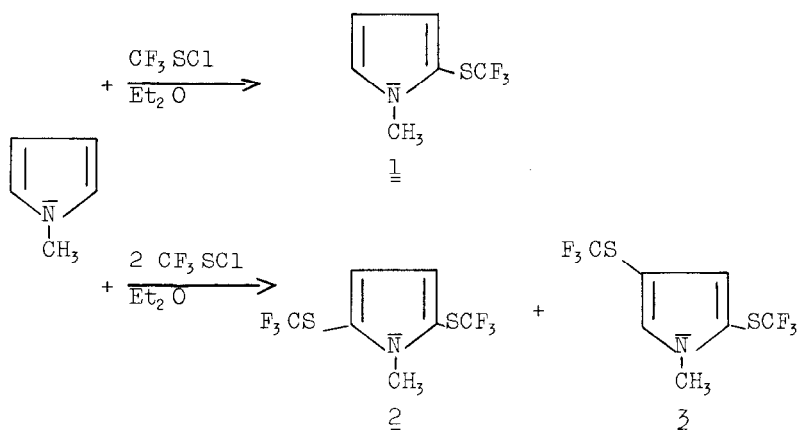
X. Mittlg. s. [5]

DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE

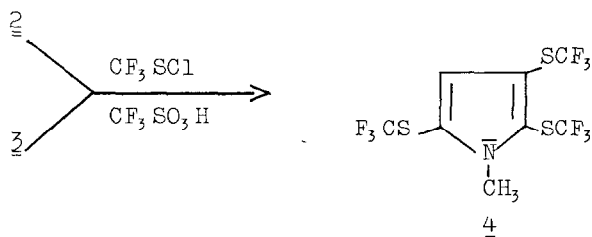
Die Einführung von CF_3S -Gruppen in elektrophil aktivierte aromatische Heterocyclen wie Thiophen [1, 2], Furan [3] und Pyrrol [4, 5] wurde an anderen Stellen beschrieben. Da sich viele der R_fS -substituierten Heterocyclen durch ausgeprägte biologische Aktivitäten auszeichnen (z.B. Thiophene [6] als Anorektika, Pyrrole [5] als Pestizide), erschien eine Ausdehnung der Untersuchungen auf N-Methylpyrrole, die CF_3S -Substituenten tragen, lohnend. Zur Darstellung derartiger Verbindungen stehen prinzipiell zwei Methoden zur Verfügung:

- die sukzessive Substitution aromatischer Wasserstoffatome im N-Methylpyrrol durch CF_3S ,
- die N-Methylierung von CF_3S -Pyrrolen.

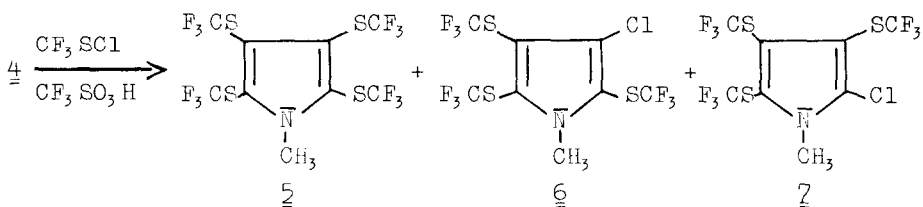
Der erste Weg bietet sich wegen der großen Ähnlichkeit der Reaktivitäten von Pyrrol und N-Methylpyrrol an, zumal das entsprechende Verfahren, die Friedel-Crafts-Acylierung, mit CF_3SCl beim Pyrrol [4, 5] sehr gute Ergebnisse liefert. Die niedrigen Substitutionsgrade werden wegen der hohen Reaktivität des Heterocyclen ohne Katalysator erzielt:



Je nach Molverhältnis bildet sich das monosubstituierte Derivat (1) bzw. ein Gemisch der Isomeren 2 und 3 [4]. Die desaktivierende Wirkung der CF_3S -Gruppen auf das nucleophile Verhalten des Pyrrol-Rings bewirkt, daß die weitere Substitution nur unter Katalyse durch eine starke Säure gelingt:

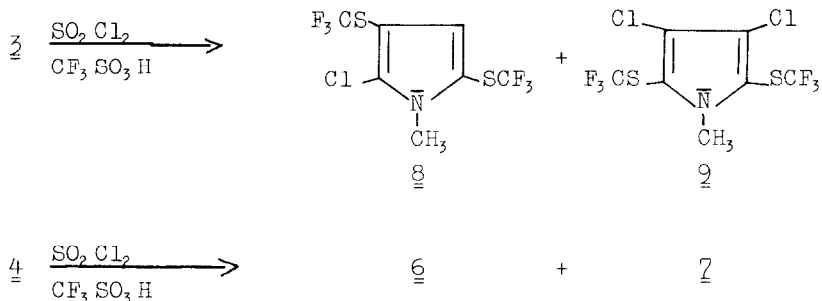


Unabhängig von der Position der CF_3S -Gruppen im Edukt (2 oder 3) resultiert das gleiche Produkt 4, eine Tatsache, welche die klassischen Substitutionsregeln für den Pyrrol-Kern [7] bestätigt. - Weitere Substitution an 4 gelingt wegen der Anwesenheit von nunmehr drei desaktivierenden Gruppen nur bei Verwendung höherer Katalysatorkonzentration. Offenbar verläuft diese Reaktion komplizierter; neben dem "regulären" Substitutionsprodukt 5 werden die chlorhaltigen Vertreter 6 und 7 beobachtet:



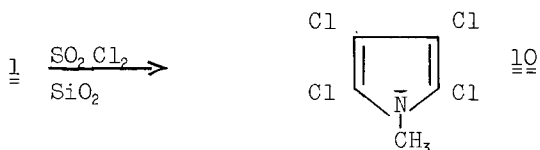
Die Eigenschaft des CF_3SCl , in Abhängigkeit vom Reaktionspartner sulfenylierend (d.h., die CF_3S -Gruppe übertragend) oder "chlorierend" zu wirken, ist vom Thiophen [1] und vom Benzol [1] her bekannt. Offenbar tritt die chlorierende Potenz des Sulfen-

säurechlorids mit abnehmender Reaktivität des Aromaten in den Vordergrund. Die Grenze von der an isolierbare Mengen an chlorhaltigen Produkten gebildet werden, hängt vom Aktivierungsgrad des Stammheterocyclus und der Anzahl der desaktivierenden CF_3S -Substituenten ab. Demgemäß werden chlorierte Produkte beim Benzol bei Anwesenheit einer CF_3S -Gruppe, beim Thiophen mit zwei CF_3S -Gruppen und beim N-Methyl-pyrrol mit drei CF_3S -Substituenten beobachtet. Dies reflektiert umgekehrt in qualitativer Weise die bekannte Reaktivitätssequenz Benzol < Thiophen < Pyrrol [8] im Hinblick auf die elektrophile aromatische Substitution. - Der Mechanismus der Chlorierungsreaktion ist unbekannt. Angesichts der Komplementarität von nucleophilen und Elektrophilen Reaktionsverhalten erscheint ein nucleophiler Eintritt des Chloratoms in den entsprechend aktivierten Pyrrol-Kern 5 wahrscheinlich; die regelmäßig beobachtete Anwesenheit von CF_3SSCF_3 im Reaktionsgemisch unterstützt diese Hypothese. - Für die Bildung von 7 kommt prinzipiell auch ein Umlagerungsprozeß in Frage. Dieser kann einwandfrei bei der Chlorierung von CF_3S -(N-Methylpyrrolen) von niedrigerem Substitutionsgrad mit SO_2Cl_2 beobachtet werden:

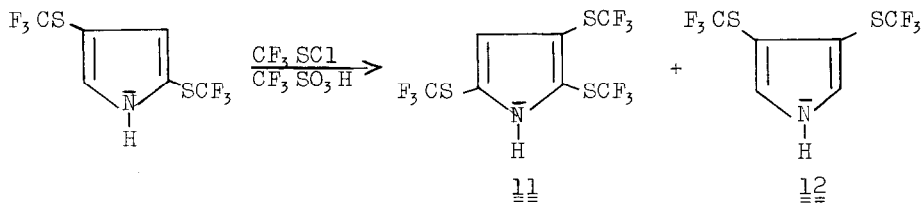


Sowohl die Isolierung des Symmetrisch substituierten Produkts 6, als auch die Bildung der beiden Isomeren 6 und 7 bei der Chlorie-

rung von 4 zeigt deutlich ein bisher unbekanntes Phänomen: die Wanderung von CF_3S -Gruppen am Pyrrol-Kern im stark sauren Milieu und in Gegenwart eines Elektrophils. Möglicherweise verläuft die CF_3S -Verschiebung über eine Abspaltung von CF_3SCl mit anschließender Substitution an der reaktiveren α -Position. Eine derartige Elimination einer CF_3S -Gruppe wird bei der Chlorierung von 1 beobachtet:

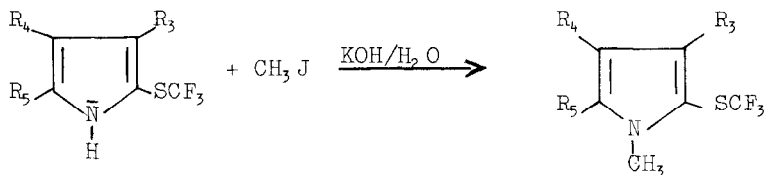


Das Ergebnis dieser Umsetzung ist das stabile, kristalline 2,3,4,5-Tetrachlor-1-methyl-pyrrol 10, über das nach unserem Wissen bis heute nur eine Publikation [11] mit vergleichsweise knapper Charakterisierung existiert. - Derartige Eliminierungsreaktionen sind in der Pyrrolchemie z.B. bei der Bromierung von Acetylpyrrolen geläufig [11, 12]. - Auch an Pyrrol-Verbindungen mit freier N-H-Funktion werden Umlagerungen der vorgestellten Art beobachtet:



Zur Darstellung von 11 in hohen Ausbeuten ist diese Umsetzung gebräuchlich [5]; 12 entsteht offenbar durch eine 1,2-Verschiebung der CF_3S -Gruppe und kann durch sorgfältiges Aufarbeiten des Destillationsrückstandes von 11 isoliert werden. 3,4-disubstituierte Pyrrole sind durch direkte Umsetzungen nur selten zugänglich [9], weswegen diese Reaktion auch eine präparative Kuriosität darstellt.

Die zweite grundsätzlich andere Möglichkeit zur Synthese CF_3S -substituierter N-Methylpyrrole liegt in der Methylierung des Pyrrol-Stickstoffs mit CH_3J im basischen Milieu (vgl. z.B. [13]) gemäß:



Verbindung	R ₃	R ₄	R ₅
<u>5</u>	CF_3S	CF_3S	CF_3S
<u>4</u>	CF_3S	H	CF_3S
<u>1</u> <u>3</u>	J	J	J

Die Anwesenheit der stark elektronenziehenden CF_3S -Gruppen sorgt für eine ausreichende Polarisierung der N-H-Bindung und gewährleistet auf diese Weise einen glatten Reaktionsablauf.

Biologische Eigenschaften

Abhängig vom Anwendungsgebiet fallen bei N-Methyl-pyrrolen, die CF_3S -Substituenten tragen zweierlei Merkmale auf:

a) Die Verbindungen 1, 3 und 4 weisen anorektische Aktivität auf, deren Ausmaß mit der Zahl der CF_3S -Substituenten steigt.

Verbindung	LD ₅₀	Dosis	Nahrungsaufnahmen *
<u>1</u>	300	100	53/77
<u>3</u>	5000	300	36/35 50/46
<u>4</u>	5000	300	37/18 18/20

* unbehandeltes Tier = 100

Um einen Trend auszudrücken sind die Unterschiede jedoch zu wenig signifikant; gegen weitergehende Untersuchungen sprach die noch zu gering ausgeprägte Wirksamkeit sowie das Auftreten von Nebenwirkungen.

b) Während CF_3S -Pyrrole mit freier N-H-Funktion im Pflanzenschutz teilweise ausgeprägte Aktivitäten [5] aufweisen, werden diese bei den analogen N-methylierten Vertretern, z.B. 5, nicht mehr beobachtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer

125. Schwache Banden und Schultern werden nicht angegeben. ^1H - bzw. ^{19}F -NMR-Spektren werden mit einem Bruker HFX 90 bzw. HX 60/5-Spektrometer bei ca. 20°C aufgenommen. Die Messungen erfolgten, falls nicht anders angegeben, mit ca. 50 proz. Lösungen in C_6F_6 . Die Messung der chemischen Verschiebungen erfolgte in ppm relativ zum inneren Standard TMS ($\delta = 0$ ppm) bzw. C_6F_6 . Die in den ^{19}F -NMR-Spektren angegebenen chemischen Verschiebungen sind auf den Standard CFCl_3 ($\delta = 0$ ppm) umgerechnete Werte, wobei positive Werte einer Verschiebung feldaufwärts von CFCl_3 entsprechen.

Reaktionen mit CF_3SCl

1-Methyl-2,3,5-tris(trifluormethylmercapto)pyrrol 4

In einem 250 ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit KPG-Rührer, Dimroth-Kühler (-50°C) mit Trockenrohr (CaCl_2) und Gaseinleitungsrohr werden 29 g (103 mmol) 2 zusammen mit 2 g (11 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ vorgelegt und auf -30°C abgekühlt. Unter kräftigem Rühren werden 15 g (110 mmol) CF_3SCl binnen einer halben Stunde einkondensiert. Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen, nimmt in Aether

auf und neutralisiert mit wäßriger Na_2CO_3 -Lösung. Nach Trocknung über MgSO_4 und Entfernung des Aethers im Wasserstrahlvakuum erfolgt Destillation über eine Fischer-Spaltrohrkolonne HMS 300.

4 fällt als wasserklare Flüssigkeit an.

Ausbeute: 25,6 g (65% d.Th., bezogen auf 2); Sdp. $111^\circ\text{C}/30$ Torr;

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 4,11$ ppm (s), $\delta(4\text{-H}) = 7,15$ ppm (s);

$^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43,10$ ppm (q), $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44,20$ ppm (s),

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44,26$ ppm (q), $J(\text{F},\text{F}) = 1,75$ Hz.

$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_9\text{NS}_3$ (381,30)

Ber.: C 25,20 H 1,06 N 3,67 S 25,23

Gef.: C 24,95 H 1,10 N 3,71 S 24,53

IR: 1441 (m), 1393 (m), 1336 (m), 1316 (m), 1169 (vs), 1149 (vs), 1115 (vs), 985 (m), 825 (m), 754 (s), 738 (m), 648 (m), 461 (m) cm^{-1} .

Analog reagieren 32 g (114 mmol) 3 mit 16,4 g (120 mmol) CF_3SCl in Gegenwart von 2 g (11 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zu 4 (Ausbeute 29 g; 67% d.Th.).

1-Methyl-tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol 5

3-Chlor-1-methyl-2,4,5-tris(trifluormethylmercapto)pyrrol 6

2-Chlor-1-methyl-2,4,5-tris(trifluormethylmercapto)pyrrol 7

Wie bei der Darstellung von 4 beschrieben werden 26 g (68 mmol) 4 zusammen mit 5 g (27 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ vorgelegt und 11 g (80 mmol) CF_3SCl einkondensiert. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen (ca. 16 h) und steigert die Temperatur anschließend mittels eines Wasserbads weitere 24 h lang auf ca. 40°C . Die Destillation (vgl. 4) liefert ein Produktgemisch, das gaschromatographisch in seine Komponenten zerlegt wird (Perkin-Elmer-Gaschromatograph F 21; Trägermaterial C22-Firebrick, Stationäre Phase: Silicongummi SE 52 (10%), Trägergas: Helium (100 ml/min), Temperatur 150°C). Folgende Produkte werden auf diese Weise isoliert (wasserklare Flüssigkeiten):

a) 20 g (61% d.Th., bezogen auf 4) 5 Smp. 43°C.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 4,23$ ppm (s); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42,04$ ppm (m),
 $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42,94$ ppm (m)

$\text{C}_9\text{H}_3\text{F}_{12}\text{NS}_4$ (481,36)

Ber.: C 22,46 H 0,63 N 2,91

Gef.: C 22,4 H 0,6 N 3,0

IR: 1446 (s), 1401 (m), 1348 (m), 1325 (m), 1171 (vs), 1152 (vs), 1113 (vs), 1100 (vs), 1090 (vs), 1048 (s), 783 (m), 758 (s), 689 (m), 471 (m), 458 (m) cm^{-1} .

b) 2,6 g (9% d.Th., bezogen auf 4) 6.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 4,21$ ppm (s); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42,45$ ppm (q), $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42,94$ ppm (s), $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43,63$ ppm (q), $J(\text{F},\text{F}) = 1,75$ Hz

$\text{C}_8\text{H}_3\text{ClF}_9\text{NS}_3$ (415,75)

Ber.: C 23,11 H 0,73 Cl 8,53 N 3,37 S 23,14

Gef.: C 22,65 H 0,81 Cl 8,11 N 3,72 S 23,21

IR: 1462 (m), 1441 (s), 1402 (m), 1350 (s), 1318 (m), 1170 (vs), 1148 (vs), 1110 (vs), 1094 (vs), 1041 (s), 753 (s), 690 (m), 474 (m), 459 (s), 418 (m) cm^{-1} .

c) 1,2 g (4% d.Th., bezogen auf 4) 7.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 4,20$ ppm (s); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43,29$ ppm (m),
 $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43,51$ ppm (m), $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43,72$ ppm (m)

$\text{C}_8\text{H}_3\text{ClF}_9\text{NS}_3$ (415,75)

Ber.: C 23,11 H 0,73 Cl 8,53 N 3,37 S 23,41

Gef.: C 22,91 H 1,01 Cl 8,11 N 3,38 S 23,39

IR: 1451 (m), 1420 (s), 1375 (m), 1321 (m), 1168 (vs), 1144 (vs), 1111 (vs), 1097 (vs), 1046 (s), 789 (m), 755 (s), 475 (m), 458 (m), 420 (m) cm^{-1} .

3,4 Bis(trifluormethylmercapto)pyrrol 12

Die Reaktionsapparatur entspricht der des Präparates 4. 33,7 g (126 mmol) 2,4-Bis(trifluormethylmercapto)pyrrol werden mit 21 g (154 mmol) CF_3SCl unter Katalyse von 5 g (27 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Aufarbeiten nach 48 h in der angegebenen Art und Weise liefert nach destillativer Abtrennung von 11 gaschromatographisch (Bedingungen vgl. 5) aus dem Rückstand das 3,4-disubstituierte Pyrrol.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{NH}) = 8,80$ ppm (breite Absorption); $\delta(2-, 5-\text{H}) = 7,20$ ppm (d), $J(\text{H,H}) = 2,90$ Hz; $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 45,44$ ppm (s)

$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_6\text{NS}_2$ (267,22)

Ber.: C 26,97 H 1,13 N 5,24 S 24,00

Gef.: C 27,16 H 1,27 N 5,10 S 24,13

IR: 3480 (s), 1412 (m), 1160 (vs), 1132 (vs), 1109 (vs), 1069 (s), 995 (m), 820 (m), 752 (m), 575 (m, br), 478 (m) cm^{-1} .

Chlorierungsreaktionen2-Chlor-1-methyl-3,5-bis(trifluormethylmercapto)pyrrol 83,4-Dichlor-1-methyl-2,5-bis(trifluormethylmercapto)-pyrrol 9

11,7 g 3 (42 mmol) werden in einem 100-ml-Zweihalskolben mit Magnetrührstab und Dimroth-Kühler mit Trockenrohr (CaCl_2) vorgelegt und 6 g (44 mmol) SO_2Cl_2 sowie 0,5 g (3 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zugesetzt. Unter kräftigem Rühren wird auf ca. 55°C erhitzt und 72 h bei dieser Temperatur belassen. Nach dieser Zeit werden abermals 3 g (22 mmol) SO_2Cl_2 und 0,5 g $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zugesetzt. Man läßt dann noch einmal 24 h bei der angegebenen Temperatur rühren und arbeitet wie bei 4 beschrieben auf. Die durch Umkondensation erhaltene hellgelbe Flüssigkeit wird gaschromatographisch aufgetrennt. Die hierbei angewendeten

Bedingungen sind mit denen, die bei 5 ausgeführt wurden, identisch; lediglich die Temperatur wird auf 145°C erniedrigt.

Man erhält im wesentlichen zwei Substanzen:

a) 7,5 g (57% d.Th., bezogen auf 3) 8.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 3,97$ ppm (s), $\delta(4\text{-H}) = 6,97$ ppm (s); $^{19}\text{F-NMR}$:
 $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 45,12$ ppm (s), $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 45,54$ ppm (s)

$\text{C}_7\text{H}_4\text{ClF}_6\text{NS}_2$ (315,69)

Ber.: C 26,63 H 1,28 Cl 11,23 N 4,44 S 20,31

Gef.: C 26,95 H 1,65 Cl 11,25 N 4,57 S 20,57

IR: 1500 (m), 1454 (s), 1414 (s), 1388 (s), 1331 (m), 1309 (m),
 1162 (vs), 1142 (vs), 1108 (vs), 993 (m), 822 (m), 758 (s),
 742 (m), 661 (m), 639 (m), 462 (s), 435 (m) cm^{-1} .

b) 2,5 g (17% d.Th., bezogen auf 3) 9.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3) = 3,99$ ppm (s); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44,07$ ppm (s)

$\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{F}_6\text{NS}_2$ (350,14)

Ber.: C 24,01 H 0,86 Cl 20,25 N 4,00 S 18,32

Gef.: C 23,71 H 0,63 Cl 20,08 N 3,77 S 18,48

IR: 1479 (s), 1353 (m), 1340 (m), 1161 (vs), 1139 (vs), 1118
 (vs), 1048 (m), 791 (m), 751 (m), 671 (m), 639 (m), 470 (m),
 430 (m), 404 (m) cm^{-1} .

3-Chlor-1-methyl-2,4,5-tris(trifluormethylmercapto)pyrrol 6

2-Chlor-1-methyl-3,4,5-tris(trifluormethylmercapto)pyrrol 7

In einem 25 ml-Zweihalskolben, ausgestattet mit Magnetrührstab und Dimroth-Kühler mit Trockenrohr (CaCl_2) werden 6,31 g (17 mmol) 4 vorgelegt, 3 g (22 mmol) SO_2Cl_2 und drei Tropfen $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zuge-
 setzt und unter kräftigem Rühren auf 40°C erwärmt. Nach 24 und
 48 h werden jeweils noch einmal die gleichen Mengen an SO_2Cl und
 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zugegeben; danach wird die Temperatur auf 50°C gesteigert.

Nach insgesamt 72 h Reaktionszeit wird das Gemisch in ca. 100 ml H₂O gegeben, mit Na₂CO₃ neutralisiert und dreimal mit je 100 ml n-Pentan extrahiert. Nach Trocknen und Abziehen des Pentans im schwachen Vakuum wird der schwerflüchtige braune Rückstand bei 10⁻³ Torr an der Vakuumlinie umkondensiert. Die erhaltene klare gelbe Flüssigkeit wird gaschromatographisch aufgetrennt (Bedingungen: vgl. 8/9). Es resultieren zwei Produkte.

a) 1,5 g (21,8% d.Th., bezogen auf 4) 6.

b) 0,4 g (5,8% d.Th., bezogen auf 4) 7.

2,3,4,5-Tetrachlor-1-methyl-pyrrol 10

Analog werden 5 g (27 mmol) 1 mit 4 g (30 mmol) SO₂Cl₂ in Gegenwart von 2 g Silicagel (0,061-0,1 mm) bei 50°C umgesetzt. Nach 6 h Reaktionszeit werden abermals 4 g SO₂Cl₂ zugesetzt und nach weiteren 14 h wie bei 6 und 7 beschrieben aufgearbeitet. Beim Umkondensieren des Rückstandes der Pentan-Phase sublimiert 10 in weißen Kristallen.

Ausbeute: 4,2 g (70% d.Th., bezogen auf 1) 10, Smp 119,5°C.

¹H-NMR (in CDCl₃): δ(CH₃) = 1,57 ppm

C₆H₃Cl₄N (218,9)

Ber.: C 27,4 H 1,4 N 6,4

Gef.: C 27,4 H 1,4 N 6,4

IR: 2955 (m), 1532 (m), 1488 (m), 1440 (m), 1388 (w), 1362 (m), 1343 (s), 1115 (m), 1041 (m), 691 (m), 488 (m) cm⁻¹.

N-Methylierungen

1-Methyl-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol 5

In einem 100-ml-Einhalskolben, ausgestattet mit Magnetührstab und aufgesetztem Dimroth-Kühler (-20°C) werden 6,4 g (14 mmol) 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylmercapto)pyrrol zusammen mit 10 g (70 mmol) CH₃J vorgelegt und mit 50 ml 50%iger wässriger NaOH-

Lösung überschichtet. Unter kräftigem Rühren wird erwärmt, so daß leichter Rückfluß zu beobachten ist (ca. 50°C, Ölbad). Nach 24-48 h fällt beim Abkühlen ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt und in Aceton aufgenommen wird. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleiben farblose Kristalle, die im Exsikkator über P_4O_{10} getrocknet werden. Ausbeute: 5,6 g (85% d.Th., bezogen auf eingesetztes Pyrrol-Derivat).

1-Methyl-2,3,5-tris(trifluormethylmercapto)pyrrol 4

Die Apparatur und die Reaktionsbedingungen entsprechen denen bei der Darstellung von 5. Es gelangen 8,4 g (20 mmol 2,3,5-Tris(trifluormethylmercapto)pyrrol, 15 g (110 mmol) CH_3J und 60 ml 50%ige KOH zur Anwendung. Nach beendeter Umsetzung wird das Gemisch mit ca. 50 ml n-Pentan versetzt und die organische von der wässrigen Phase getrennt. Letztere wird noch zweimal mit jeweils der gleichen Menge Pentan extrahiert. Nach Abziehen der leichtflüchtigen Bestandteile (CH_3J , Pentan) im schwachen Vakuum wird das Reaktionsprodukt zur Reinigung im vollen Vakuum (10^{-3} Torr) bei möglichst geringer Wärmeaufwendung (Wasserbad) in eine Kühlfalle umkondensiert. Es fällt dabei rein als wasserklare Flüssigkeit an.

Ausbeute: 7 g (80% d.Th., bezogen auf eingesetztes Pyrrol-Derivat) 4.

3,4,5-Trijod-1-methyl-2-(trifluormethylmercapto)pyrrol 13

Apparatur und Reaktionsbedingungen entsprechen denen der vorausgegangenen beiden Präparate. 12,6 (23 mmol) 3,4,5-Trijod-2-trifluormethylmercapto-pyrrol werden mit 15 g (106 mmol) CH_3J vorgelegt und mit ca. 80 ml 50%iger KOH überschichtet. Nach Abschluß der Reaktion wird der entstandene Feststoff abfiltriert, gründlich neutral gewaschen und aus Pentan oder Aether um-

kristallisiert: farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 90°C.

Ausbeute: 8,1 g (62% d.Th., bezogen auf eingesetztes Pyrrol-Derivat) 13.

$^1\text{H-NMR}$ (in $\text{C}_6\text{F}_6/\text{CDCl}_3 = 1:3$): $\delta(\text{CH}_3) = 4,01$ ppm; $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44,65$ ppm

$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3\text{J}_3\text{NS}$ (558,87)

Ber.: C 12,60 H 0,53 N 2,46 S 5,61

Gef.: C 12,70 H 0,58 N 2,51 S 5,55

IR: 2942 (m), 1434 (s), 1379 (s), 1345 (m), 1308 (m), 1291 (s), 1271 (m), 1168 (vs) 1155 (vs), 1139 (vs), 1109 (vs), 1079 (vs), 951 (m), 750 (m), 735 (m), 634 (m), 581 (m), 459 (m) cm^{-1} .

LITERATUR

- 1 A. Haas und V. Hellwig, J. Fluorine Chem. 6 (1975) 521.
- 2 A. Haas und V. Hellwig, Chem. Ber. 109 (1976) 2475.
- 3 M.R.C. Gerstenberger und A. Haas; in Vorbereitung.
- 4 A. Haas und U. Niemann, Chem. Ber. 110 (1977) 67.
- 5 S. Dorn, P. Eggenberg, M.R.C. Gerstenberger, A. Haas, U. Niemann und P. Zobrist, Helv. Chem. Acta 62 (1979) 1442.
- 6 M.R.C. Gerstenberger, A. Haas und H. Pauling, Helv. Chim. Acta, i. Druck.
- 7 A.H. Cowen in R.C. Elderfield (ed.). "Heterocyclic Compounds" 1, 277, John Wiley and Sons, INC New York, London 1959.
- 8 S. Clementi und G. Marino; Tetrahedron 25 (1969) 4599.
- 9 L. Grehn; Chemica Scripta, 13 (1978/79/, 67.
- 10 G. Mazzara und A. Borgo; Gazz. Chim. Ital., 34 (1904), 253.
- 11 H. Fischer, R. Bäumlner; Ann. 468 (1929), 58.
- 12 A.H. Corwin, P. Viehl; J. Am. Chem. Soc., 66 (1944), 1137.
- 13 H. Heaney und S.V. Ley; J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1973, 499.