

Received: January 25, 1983; accepted: March 16, 1983

(PERHALOGENMETHYLTHIO)-HETEROCYCLLEN, XV<sup>\*</sup>  
Säure- und basekatalysierte Umsetzungen von Furan,  
Selenophen und Pyridin

M.R.C. GERSTENBERGER und A. HAAS

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, Ruhr-Universität,  
 D-4630 Bochum, Postfach 102148 (F.R.G.)

## SUMMARY

In the presence of Lewis acids furan reacts with  $\text{CF}_3\text{SCl}$  to form 2-trifluoromethylmercaptofuran 1 in yields of less than 1%. The yield is increased to 35%, if the reaction is carried out in the presence of pyridine. 2-Methyl-5-chlorofluoromethylmercaptofuran 4b - d were prepared similarly. Oxidation of 1 with m-chloroperbenzoic acid leads to the formation of 2-trifluoromethylsulfinyl- 5 and 2-trifluoromethylsulfonylfuran 6 in low yield. Cyclisation of 2,5-hexanedione in the presence of  $\text{CF}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SCl}$  gives 2,5-dimethyl-3- $\text{CF}_n\text{Cl}_{3-n}\text{S}$ -furan (for  $n = 3$ , 7a;  $n = 2$ , 7b) and 1-chlorodifluoromethylmercapto-2,5-hexanedione 8 for  $n = 2$ . Selenophene reacts with  $\text{CF}_3\text{SCl}$  in the presence of  $\text{SnCl}_4$  to give 2-trifluoromethylmercaptoselenophene 9, which, with the aid of  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , can be disubstituted to 2,5-bis(trifluoromethylmercapto)selenophene 10. 3,5-Bis(trifluoromethylmercapto)pyridine 12 can be isolated in small amounts as a byproduct obtained during the syntheses of 3-trifluoromethylmercaptopyridine 11.

\* XIV: D.M. Ceacareanu, M.R.C. Gerstenberger und A. Haas,  
 J. Organomet. Chem., i. Druck

## ZUSAMMENFASSUNG

Die in Anwesenheit von Lewis-Säuren durchgeführte Umsetzung von Furan mit  $\text{CF}_3\text{SCl}$  liefert 2-Trifluormethylmercaptofuran 1 in Ausbeuten kleiner 1%. Eine Steigerung der Ausbeute auf 35% erzielt man unter dem katalytischen Einfluß von Pyridin. Analog werden 2-Methyl-5-chlorfluormethylmercaptofurane 4b bis d hergestellt. Durch Oxydation von 1 mit m-Chlorperbenzoesäure entstehen 2-Trifluormethylsulfinyl- 5 und 2-Trifluormethylsulfonylfuran 6 in geringen Ausbeuten. Die Cyclisierung des 2,5-Hexandions in Gegenwart von  $\text{CF}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SCl}$  führt zu 2,5-Dimethyl-3- $\text{CF}_n\text{Cl}_{3-n}\text{S}$ -furan ( $n = 3$ , 7a;  $n = 2$ , 7b) und 1-Chlordifluormethylmercapto-2,5-Hexandion 8 für  $n = 2$ . Selenophen reagiert in Gegenwart von  $\text{SnCl}_4$  mit  $\text{CF}_3\text{SCl}$  zu 2-Trifluormethylmercaptoselenophen 9, das sich in Anwesenheit von  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  zum 2,5-Bis(trifluormethylmercapto)selenophen disubstituieren läßt. In geringen Mengen läßt sich 3,5-Bis(trifluormethylmercapto)pyridin 12 als Nebenprodukt der Darstellung von 3-Trifluormethylmercaptopyridin 11 isolieren.

## EINLEITUNG

Reaktionen der Perhalogenmethansulfensäurechloride ( $\text{CF}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SCl}$ ,  $n = 3, 2, 1$ ) mit aromatischen Fünfring-Heterocyclen wurden anhand der Beispiele Pyrrol\* [1] und Thiophen\*\* [2] untersucht. Prinzipiell verlaufen diese Umsetzungen nach einem Friedel-Crafts-Mechanismus in Ausbeuten, die nach den Reaktivitäten der Sulfensäurechloride ( $\text{CF}_3 > \text{CF}_2\text{Cl} > \text{CFCl}_2$ ) abgestuft sind, wobei der unterschiedlichen Reaktionsbereitschaft der Heterocyclen

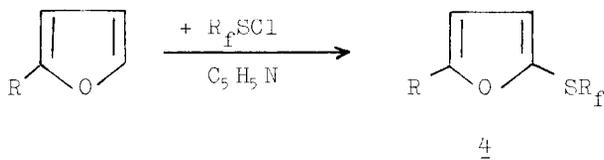
---

\* Erweiterung der Erfahrungsbasis hinsichtlich des Ablaufs und des Mechanismus derartiger Reaktionen mit Sulfensäurechloriden. Von besonderem Interesse erschien der Vergleich mit Carbon säurechloriden, die bei derartigen elektrophilen Aromantensubstitutionen als "natürliche Analoga" angesehen werden können.

\*\* Die ausgeprägten Aktivitäten  $\text{R}_f\text{S}$ -substituierter Pyrrole [4] und Thiophene [5] im biologischen Screening machten eine weitere Variation in Bezug auf das Heteroatom im aromatischen Ring wünschenswert.



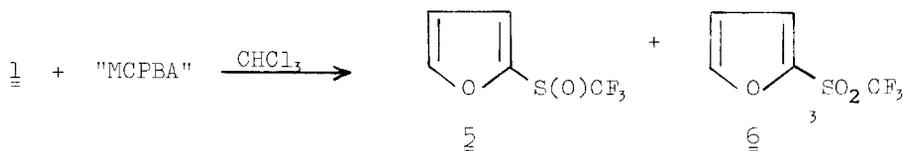
die das Auftreten sowohl von 2 als auch von Verharzungsprodukten zwanglos erklärt. Das gegen Halogen empfindliche Furan polymerisiert in Gegenwart des komplexierten Halogen [10] 3 zu den beobachteten Produkten. Die Darstellung weiterer  $R_f$ S-Furane gelingt nach der gleichen Methode gemäß



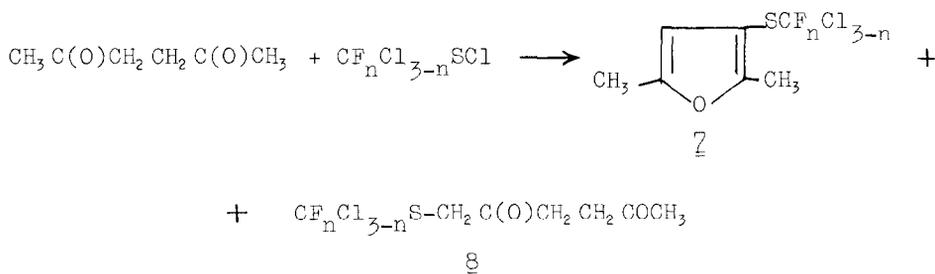
<u>4</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
R	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
R <sub>f</sub>	CF <sub>2</sub> Cl	CF <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> Cl	CFCl <sub>2</sub>
Ausbeute in %	26	60	63	21

Die erzielten Ausbeuten entsprechen den Reaktivitäten der Sulfensäurechloride ( $\text{CF}_3 > \text{CF}_2\text{Cl} > \text{CFCl}_2$ ) und der Aktivierung des Furans durch eine Methylgruppe in 5-Stellung. Die Synthese von 2-Dichlorfluormethylmercaptofuran gelang auf diesem Wege nicht.

Die Oxydation des exocyclischen Schwefels wurde an 1 mittels m-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) durchgeführt gemäß



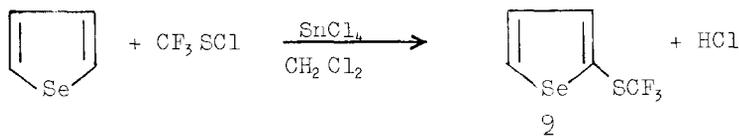
Anders als beim 2-Trifluormethylmercaptopyrrol [1] verläuft hier die Oxydation nicht selektiv. Die Auftrennung der Produkte gelingt nur gaschromatographisch. Die Ausbeuten, besonders von 5, sind dementsprechend gering. - Die Sulfenylierung von 2,5-Dimethylfuran gelingt am einfachsten über eine Ringschlußreaktion [11] des 2,5-Hexandions nach



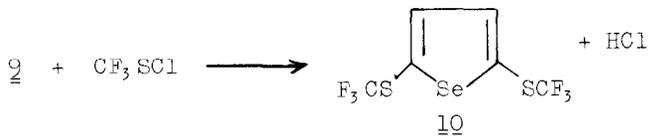
Für  $n = 3$ ,  $\underline{7a}$  und für  $n = 2$ ,  $\underline{7b}$  und  $\underline{8}$

Als Nebenprodukt entsteht bei der Umsetzung mit  $\text{CF}_2\text{ClSCl}$  in geringer Ausbeute  $\underline{8}$ . In Gegenwart von  $\text{CF}_3\text{SCl}$  verläuft der Ringschluß so rasch, daß ein  $\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{C(O)CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)CH}_3$  aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert werden konnte [11].

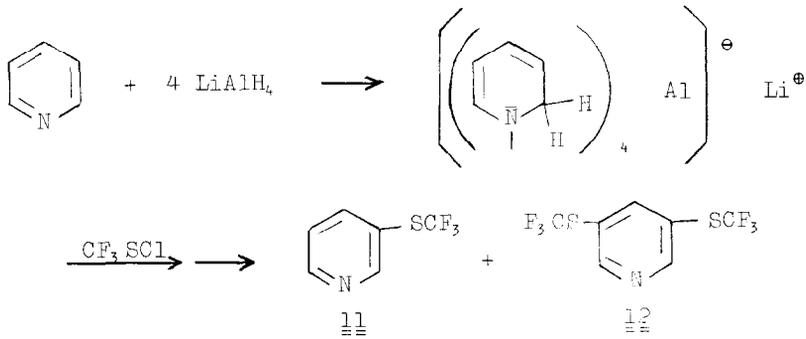
Das weniger zur säurekatalysierten Polymerisation neigende Selenophen (Chlorierungen mit  $\text{Cl}_2$  liefern hohe Ausbeuten des chlorierten Selenophens [12]) ist reaktiver als Furan, wie Umsetzungen mit  $\text{CH}_3\text{C(O)Cl}$  in Gegenwart von  $\text{SnCl}_4$  [13] gezeigt haben, und läßt sich mit  $\text{CF}_3\text{SCl}$  problemlos umsetzen, gemäß



Auch die Disubstitution gelingt bei Verwendung von  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  als Katalysator nach



Während die vier wichtigsten aromatischen Fünfringheterocyclen - Pyrrol, Furan, Thiophen, Selenophen - sich in der elektrophilen aromatischen Substitution verglichen mit Benzol als aktiviert erweisen, liegt beim Pyridin eine Desaktivierung vor. Die Einführung der  $\text{CF}_3\text{S}$ -Gruppe auf elektrophile Weise [14] gelingt nur mittels Erhöhung der Nucleophilie des Aromaten durch intermediäre Synthese einer Organometall-Verbindung [15].



Bei der Synthese des bereits bekannten Produktes [15] 11 bildet sich 12 in einprozentiger Ausbeute, wahrscheinlich als Folge einer Metallierung von 11 und nachfolgender Reaktion mit  $\text{CF}_3\text{SCl}$ . Die Verbindungen 1, 4a bis c und 7a zeigten im agrobiologischen Screening keinerlei Wirkung.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125. Schwache Banden und Schultern werden nicht angegeben.  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, auf einem Bruker HX-60/5-Spektrometer mit etwa 80proz. Lösungen in  $\text{C}_6\text{F}_6$  bei  $20^\circ$  registriert. Die Messung der chemischen Verschiebungen erfolgte in ppm relativ zum inneren Standard TMS (= 0 ppm) bzw.  $\text{C}_6\text{F}_6$ . Die in den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren angegebenen chemischen Verschiebungen sind auf den Standard  $\text{CFCl}_3$  (= 0 ppm) umgerechnete Werte, wobei positive Werte einer Verschiebung feldaufwärts von  $\text{CFCl}_3$  entsprechen.

#### Darstellung von 2-Trifluormethylmercapto-furan (1)

Eine Apparatur, bestehend aus 1-l-Vierhalskolben, ausgestattet mit Festflügel-KPG-Rührer, Intensivkühler ( $-35^\circ\text{C}$ ) mit Trockenrohr ( $\text{CaCl}_2$ ) und Gaseinleitungsrohr, das fast bis auf den Boden des Kolbens reicht, wird ca. eine halbe Stunde mit getrocknetem Stickstoff gespült. Unter Stickstoff werden sodann ca. 350 ml Pyridin [16] direkt vom Trocknungsmittel  $\text{CaH}_2$  eindestilliert.

68 g Furan (1 mol) werden zugegeben; der  $N_2$ -Strom gestoppt, um das Furan nicht zu verdunsten und der Reaktionskolben auf  $0^\circ C$  (Eisbad) gekühlt. Innerhalb von vier Stunden werden 136,5 g (1 mol)  $CF_3SCl$  unter kräftigem Rühren einkondensiert. Durch zeitweises Entfernen des Kühlgefäßes wird die mittlere Innentemperatur des Reaktionsgefäßes auf 8 bis  $10^\circ C$  gehalten. Die einsetzende Reaktion erkennt man an der Ausfällung eines zunächst flockigen, später schlammartigen Niederschlags. Nach beendetem Einleiten wird unter Rühren auf  $20^\circ C$  (12 h) erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird mit 6proz. Salzsäure neutralisiert, die organische Phase abgetrennt und die Wasserphase mit n-Pentan eluiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $MgSO_4$  getrocknet, das Pentan am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand über eine Fischer-Spaltrohrkolonne HMS 300 mit automatischer Rücklaufsteuerung unter Normaldruck destilliert. Bei ca.  $37^\circ C$  fallen ungefähr 15 ml  $CF_3SSCF_3$  an, bei  $100,2^\circ C$  destilliert 2-Trifluormethylmercapto-furan als farblose Flüssigkeit über. Sie färbt sich beim Stehen an Luft bei  $20^\circ C$  und unter Lichteinwirkung zunächst bräunlich; dann erfolgt infolge Polymerisation Feststoffausscheidung.

Sdp.:  $100,2^\circ C$  Ausbeute: 59 g (35% d.Th.)

$C_5H_3F_3OS$  (168,14)

Ber.: C 35,72 H 1,80 S 19,07

Gef.: C 35,73 H 1,86 S 19,03

$^{19}F$ -NMR:  $\delta$  ( $CF_3S$ ) = 44,9

$^1H$ -NMR:  $\delta$  (4-H) = 6,38 (qu) J(3-H, 4-H) = 3,5 Hz

$\delta$  (3-H) = 6,81 (qu) J(4-H, 5-H) = 1,9 Hz

$\delta$  (5-H) = 7,50 (qu) J(3-H, 5-H) = 0,9 Hz

IR: 1453 (m), 1219 (m), 1140 (vs,br), 1105 (vs), 1060 (s), 1008 (s), 911 (s), 881 (m), 750 (s), 595 (m), 463 (m)  $cm^{-1}$ .

#### Darstellung von 2-Chlordifluormethylmercapto-furan (4a)

Ein 500-ml-Vierhalskolben, ausgestattet mit Festflügel-KPG-Rührer, Rückflußkühler mit Trockenrohr ( $CaCl_2$ ) und einem Tropftrichter mit langem Vorstoß, der ein Zutropfen in der Nähe der Kolbenmitte gestattet, wird gründlich mit getrocknetem Stickstoff gespült. Dann werden 200 ml Pyridin wie bei 1 beschrieben

eindestilliert; anschließend setzt man 22 g (310 mmol) Furan zu. Bei Raumtemperatur werden unter kräftigem Rühren 25 g (160 mmol)  $\text{CClF}_2\text{SCl}$  binnen vier Stunden zugetropft. Der Fortgang der Reaktion ist an der Verfärbung der Lösung und am Ausfallen eines dunklen Niederschlags zu erkennen. Man läßt über Nacht weiter-rühren und tropft anschließend innerhalb von vier Stunden die restlichen 25 g (160 mmol)  $\text{CClF}_2\text{SCl}$  zu. Nach weiteren 36 h Rühren ist die Umsetzung beendet. Anschließend wird mit 6proz.  $\text{HCl}$  neutralisiert und die dunkle wässrige Phase mit n-Pentan eluiert. Die vereinigten Pentan-Extrakte werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotations-verdampfer wird der Rückstand über eine Fischer-Spaltrohr-kolonnen MS 200 destilliert. Nach wenig Vorlauf ( $\text{CF}_2\text{ClSSCF}_2\text{Cl}$ ) destillieren 15,5 g (26%) 4a als eine schwachgelb gefärbte Flüssigkeit über.

Sdp.: 110°C/375 Torr

$\text{C}_5\text{H}_3\text{ClF}_2\text{OS}$  (184,59)

Ber.: C 32,54 H 1,64 Cl 19,21 S 17,37

Gef.: C 33,07 H 1,63 Cl 20,63 S 17,94

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta$  ( $\text{CClF}_2\text{S}$ ) = 29,7

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  (4-H) = 6,52 (qu) J(3-H, 4-H) = 3,3 Hz

$\delta$  (3-H) = 6,88 (qu) J(4-H, 5-H) = 2,0 Hz

$\delta$  (5-H) = 7,63 (qu) J(3-H, 5-H) = 0,95 Hz

IR: 1455 (s), 1372 (m), 1220 (m), 1160 (s), 1128 (s), 1075 (vs), 1060 (vs), 1008 (vs), 911 (s), 890 (vs,br), 876 (vs), 849 (m), 830 (m), 751 (vs), 631 (m), 598 (s), 509 (m), 459 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Darstellung von 2-Methyl-5-trifluormethylmercaptofuran 4b

Wie bei 1 angegeben werden 200 ml Pyridin vorgelegt und mit 37 g (450 mmol) 2-Methylfuran versetzt. Zu dem auf etwa 0°C gekühlten Gemisch werden innerhalb von 1,5 h 61 g (450 mmol)  $\text{CF}_3\text{SCl}$  einkondensiert. Bei einer Reaktionstemperatur von ca. 8 bis 20°C verfärbt sich das Reaktionsgemisch von gelb nach grün und es kommt zu einer Niederschlagsbildung. Nach beendetem Einkondensieren wird auf 20°C erwärmt und weitere 3 h gerührt. Die rotbraungefärbte Suspension wird wie bei 1 ausgeführt aufgearbeitet und der Rückstand wird über eine Fischer-Spaltrohrkolonne HMS 300 mit automatischer Rücklaufsteuerung

destilliert. Bei 52°C/53 Torr gehen 49 g (60%) einer wasserklaren, aromatisch-riechenden Flüssigkeit über.

Sdp. : 125,5°C

$C_6H_5F_3OS$  (182,74)

Ber.: C 39,56 H 2,77 S 17,60

Gef.: C 39,56 H 2,80 S 17,57

$^{19}F$ -NMR:  $\delta$  ( $CF_3S$ ) = 45,2

$^1H$ -NMR:  $\delta$  ( $CH_3$ ) = 2,21 (qu)  $J(3-H, 4-H)$  = 3,5 Hz  
 $\delta$  (3-H) = 6,01 (d von qu)  $J(CH_3, 3-H)$  = 1 Hz  
 $\delta$  (4-H) = 6,72 (d von qu)  $J(CH_3, 4-H)$  = 0,5 Hz

IR: 1590 (m), 1498 (s), 1449 (m), 1220 (m), 1200 (s), 1135 (vs,br), 1099 (vs), 1021 (s), 959 (m), 930 (m), 790 (s), 752 (m) 468 (m)  $cm^{-1}$ .

#### Darstellung von 2-Methyl-5-chlordifluormethylmercapto-furan 4c

Zu einer Lösung von 37 g (450 mmol) 2-Methylfuran in 200 ml Pyridin werden, wie bereits angegeben, bei 20°C binnen 2.5 h 60 g (450 mmol)  $CF_2ClSCl$  unter Rühren zugetropft. Die Zutropfgeschwindigkeit wird so eingestellt, daß die Reaktionstemperatur 40 bis 45°C nicht überschreitet. Die Reaktion läuft unter Farbänderung von gelb nach grün und schließlich dunkelbraun sowie Ausscheidung eines Feststoffs ab. Das Gemisch wird weitere 1.5 h gerührt und über Nacht bei 20°C stehengelassen. Die Aufarbeitung des Ansatzes erfolgt wie bei 4a angegeben. Man erhält bei der Destillation neben wenig Vorlauf bei 70.5°C/30 Torr 56 g (63%) einer wasserklaren, stechend riechenden Flüssigkeit.

Sdp.: 165,5°C

$C_6H_5ClF_2OS$  (199,19)

Ber.: C 36,28 H 2,54 Cl 17,85 S 16,14

Gef.: C 36,17 H 2,55 Cl 17,91 S 16,12

$^{19}F$ -NMR:  $\delta$  ( $CF_2ClS$ ) = 30,0

$^1H$ -NMR:  $\delta$  ( $CH_3$ ) = 2,24 (qu)  $J(3-H, 4-H)$  = 3,5 Hz  
 $\delta$  (3-H) = 6,05 (d von qu)  $J(CH_3, 3-H)$  = 1 Hz  
 $\delta$  (4-H) = 6,76 (d von qu)  $J(CH_3, 4-H)$  = 0,5 Hz

IR: 1589 (s), 1495 (s), 1445 (s), 1342 (m), 1218 (s), 1195 (s), 1127 (s), 1102 (vs), 1072 (vs,br), 1019 (vs), 979 (s), 955 (s), 929 (s), 914 (m), 882 (vs,br), 842 (m), 791 (s), 630 (m), 611 (m), 492 (s), 455 (s), 420 (m)  $cm^{-1}$ .

Darstellung von 2-Methyl-5-fluordichlormethylmercapto-furan 4d

Wie bei 4a angegeben, werden zu einer Lösung von 33 g (400 mmol) 2-Methylfuran in 130 ml Pyridin unter Rühren bei 20°C 34 g (200 mmol)  $\text{CFCl}_2\text{SCl}$  binnen 4 h zugetropft. Die freiwerdende Reaktionswärme wird durch Wasserkühlung abgeleitet. Nach 12 h werden weitere 34 g (200 mmol)  $\text{CFCl}_2\text{SCl}$  bei 20°C (4 h) zugetropft und das Gemisch wird insgesamt etwa 40 bis 45 h gerührt. Anschließend wird wie in 1 angegeben aufgearbeitet und destilliert. Man erhält 17 g (21%) einer gelblich gefärbten Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch.

Sdp.: 63°C/4.5 Torr

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{FOS}$  (215,073)

Ber.: C 33,51 H 2,34 Cl 32,97 S 14,91

Gef.: C 33,31 H 2,28 Cl 32,11 S 15,16

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta$  ( $\text{CFCl}_2\text{S}$ ) = 22,21

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  ( $\text{CH}_3$ ) = 2,35 (qu) J(3-H, 4-H) = 3,5 Hz

$\delta$  (3-H) = 6,13 (d von qu) J( $\text{CH}_3$ , 3-H) = 1 Hz

$\delta$  (4-H) = 6,81 (d von qu) J( $\text{CH}_3$ , 4-H) = 0,5 Hz

IR: 2921 (m), 1588 (s), 1492 (s), 1448 (m), 1347 (m), 1221 (s), 1198 (s), 1121 (m), 1038 (s,br), 1020 (vs), 980 (m), 960 (m), 931 (m), 861 (m), 818 (vs,br), 791 (s), 642 (m), 620 (m), 528 (m), 497 (s), 409 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

Darstellung von 2-Trifluormethylsulfinyl-(5) und 2-Trifluor-methylsulfonylfuran (6) durch Oxydation von 1 mittels m-Chlorperbenzoesäure (MCPBA)

In einem 1-l-Dreihalskolben, ausgestattet mit KPG-Rührer, Dimrothkühler und Tropftrichter, werden 17,26 g (100 mmol) MCPBA gelöst in 350 ml Chloroform vorgelegt und innerhalb von 1,5 h 8,4 g (50 mmol) 1 gelöst in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  bei 20°C unter kräftigem Rühren zugetropft. Anschließend wird auf 50°C (24 h) erwärmt, abgekühlt und die unumgesetzte Persäure durch zweimaliges Behandeln mit je 100 ml einer wässrigen 10proz.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung reduziert. Das Gemisch wird mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert, die organische Phase abgetrennt und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des  $\text{CHCl}_3$  am Rotationsverdampfer ver-

bleiben ca. 4 g eines Gemisches, das hauptsächlich aus 5 und 6 bestand. Die gaschromatographische Auftrennung bei 90°C (Trägermaterial: Chromosorb P AW 45-60 mesh; stationäre Phase: Silicon OV 275 (10%), Trägergas: Helium, 80 ml/min) lieferte 0,2 g 5, das geringfügig mit 6 verunreinigt war sowie 1,2 g 6 als schwach gelbe Flüssigkeit. Infolge der geringen Ausbeute konnte 5 nur spektroskopisch charakterisiert werden.

5:  $C_5H_3F_3O_2S$  (184,14)

$^{19}F$ -NMR:  $\delta$  ( $CF_3SO-$ ) = 72,87

$^1H$ -NMR:  $\delta$  (4-H) = 6,64 (qu)       $J(3-H, 4-H)$  = 3,8 Hz

$\delta$  (3-H) = 7,26       $J(4-H, 5-H)$  = 1,7 Hz

$\delta$  (5-H) = 7,82       $J(3-H, 5-H)$  = 0,8 Hz

Massenspektrum: 184 ( $M^+$ ; 6%), 115 ( $M^+ - CF_3$ ; 100%), 69 ( $CF_3^+$ ; 20%).

IR: 3140 (m), 1460 (m), 1379 (m), 1220 (vs,br), 1203 (vs,br), 1182 (vs,br), 1157 (vs), 1151 (vs), 1090 (vs), 1081 (vs), 1064 (m), 1018 (s), 919 (m), 889 (m), 772 (s), 600 (m), 582 (m), 570 (m), 512 (s), 479 (m), 391 (m)  $cm^{-1}$ .

6:  $C_5H_3F_3O_3S$  (200,13)

Ber.: C 30,0 H 1,51

Gef.: C 30,2 H 1,65

$^{19}F$ -NMR:  $\delta$  ( $CF_3SO_2-$ ) = 78,56

$^1H$ -NMR:  $\delta$  (4-H) = 6,92       $J(3-H, 4-H)$  = 3,7 Hz

$\delta$  (3-H) = 7,68       $J(4-H, 5-H)$  = 1,6 Hz

$\delta$  (5-H) = 8,02       $J(3-H, 5-H)$  = 0,7 Hz

Massenspektrum: 200 ( $M^+$ ; 19%), 131 ( $M^+ - CF_3$ ; 100%), 69 ( $CF_3^+$ ; 29%).

IR: 3150 (m), 1455 (m), 1382 (vs), 1220 (vs,br), 1202 (vs,br), 1150 (s), 1110 (s), 1018 (m), 922 (m), 888 (m), 772 (s), 649 (s), 623 (s), 598 (m), 566 (s), 535 (m)  $cm^{-1}$ .

#### Darstellung von 2,5-Dimethyl-3-trifluormethylmercaptofuran 7a

In einem 250-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Intensivkühler (-30°C), KPG-Rührer und Gaseinleitungsrohr, werden 11.4 g (100 mmol) Hexandion-(2,5) in 50 ml Ether vorgelegt. Bei -20°C werden unter Rühren 13.7 g (100 mmol)  $CF_3SCl$  eingeleitet. Nach 1 h läßt man das Reaktionsgemisch auf 20°C

(5 h) erwärmen. Die ätherische Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand i.Vak. fraktioniert.

Auswaage: 15.0 g (76.4%)

Sdp.: 57.5°C/30 Torr;  $n_D^{20} = 1.4284$

$C_7H_7F_3OS$  (196.2)

Ber.: C 42.85 H 3.60 F 29.05 S 16.34

Gef.: C 43.45 H 3.61 F 28.89 S 16.48

$^{19}F$ -NMR:  $\delta(CF_3) = 45.08$

$^1H$ -NMR:  $\delta(H-4) = 5,95$ ;  $\delta(CH_3) = 2.27, 2.18$

IR: 1232 (m), 1215 (m), 1155 (vs), 1130 (vs), 1117 (vs), 1066 (s), 797 (m), 752 (m), 484 (m)  $cm^{-1}$ .

Die Dampfdruckkurve wurde für den Bereich von 45°C bis 140.5°C aufgenommen:

p (Torr)	12	19	26	38	46	54	60	73	84	107
t (°C)	45	48.3	53.5	60.5	64.7	68.5	72.3	75	78.5	84.3

p (Torr)	126	162	202	251	313	400	472	529	582
t (°C)	88	94	100	105.5	115.5	120	125.5	129	132.5

p (Torr)	638	690	740
t (°C)	135.5	138.5	140.5

Die gemessenen Werte werden durch die Gleichung  $\lg p =$

$$68.06 - \frac{5464.62}{T} - 19.87 \lg T \text{ wiedergegeben.}$$

Siedepunkt: 142.5°C (extrapol.), Verdampfungswärme am Siedepunkt,  $\Delta H_v = -8587$  cal/Mol; Trouton-Konstante

$$\frac{\Delta H_v}{T_s} = 20.7 \text{ cal/Grad.Mol.}$$

Darstellung von 2,5-Dimethyl-3-chlordifluormethylmercapto-furan (7b) und 1-Chlordifluormethylmercapto-2,5-Hexandion (8)

a) 2,5-Dimethyl-3-chlordifluormethylmercapto-furan (7b)

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Dimrothkühler mit Trockenrohr ( $CaCl_2$ ) und Tropftrichter, werden 23,4 g (210 mmol) 2,5-Hexandion gelöst in 100 ml Ether vorgelegt. Bei 0°C werden innerhalb von 0.5 h 32 g (210 mmol)  $CF_2ClSCl$  zugetropft. Anschließend wird 12 h im Rückfluß er-

hitzt, wobei sich die Farbe des Reaktionsgemisches von gelb nach hellbraun verändert. Am Ausgang des Trockenrohrs kann HCl nachgewiesen werden. Man läßt abkühlen und rührt ca. 6 h bei 20°C nach. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer entfernt. Der dunkelrote Rückstand wird an der Vakuumlinie bei 80 - 90°C/10<sup>-2</sup> Torr in eine Kühlfalle kondensiert. Die Reinigung des Reaktionsproduktes erfolgt gaschromatographisch (Trägermaterial C-22-Firebrick, stationäre Phase: Silicon-gummi SE 52 (10%); Trägergas: Helium, 100 ml/min; Temperatur 160°C). Es fallen 2,5 g (6%) 7 als schwachgelb gefärbte Flüssigkeit an.

Sdp.: 180,5°C

$\text{C}_7\text{H}_7\text{ClF}_2\text{OS}$  (212,65)

Ber.: C 39,54 H 3,32 Cl 16,67 S 15,08

Gef.: C 39,66 H 3,29 Cl 16,66 S 15,54

<sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  ( $\text{CF}_2\text{ClS}$ ) = 29,5 (s,br)

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  ( $\text{CH}_3$ ) = 2,26 (tr) J = 0,5 Hz

$\delta$  ( $\text{CH}_3$ ) = 2,32

$\delta$  (H) = 5,94

IR: 2955 (m), 2922 (s), 2878 (m), 2848 (m), 1718 (m), 1610 (s), 1572 (vs), 1432 (s), 1382 (s), 1338 (s), 1250 (m), 1235 (vs), 1218 (s), 1080 (vs,br), 1005 (s), 987 (s), 921 (s), 887 (vs,br), 798 (s), 671 (m), 651 (s), 641 (s), 626 (m), 618 (m), 508 (m), 491 (s), 468 (m), 442 (m), 418 (m) cm<sup>-1</sup>.

#### b) 1-Chlordifluormethylmercapto-2,5-hexandion (8)

Der bei der Kondensation verbliebene dunkle Rückstand wird an einer speziellen Sublimationsapparatur bei 80°C/10<sup>-3</sup> Torr sublimiert. Das zähflüssige Produkt tropft vom Kühlfinger in die Vorlage und erstarrt dort. Der so erhaltene Festkörper wird dreimal aus n-Pentan umkristallisiert. 8 bildet weiße, verfilzte, seidenartig glänzende Kristallnadeln.

Auswaage: 1 g (2%)

Smp.: 37°C

$\text{C}_7\text{H}_9\text{ClF}_2\text{O}_2\text{S}$  (230,7)

Ber.: C 36,45 H 3,93 Cl 15,37 S 13,90

Gef.: C 35,72 H 3,53 Cl 16,13 S 14,32

<sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  ( $\text{CF}_2\text{ClS}$ ) = 27,9

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  ( $\text{CH}_3$ ) = 2,16  
 $\delta$  ( $2 \times \text{CH}_2$ ) = 2,80  
 $\delta$  ( $\text{CH}_2$ ) = 3,95

IR: 1718 (vs), 1400 (m), 1368 (m), 1360 (m), 1088 (s), 1067 (s, br), 908 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2-Trifluormethylmercapto-selenophen (9)

In einem 100-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Intensivkühler ( $-40^\circ\text{C}$ ), Trockenrohr ( $\text{CaCl}_2$ ), KPG-Rührer und Gaseinleitungsrohr, werden 5,2 g (40 mmol) Selenophen in 30 ml Methylenchlorid vorgelegt. Es werden 8 Tropfen  $\text{SnCl}_4$  zugesetzt und schnell auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter kräftigem Rühren werden innerhalb 10 min 22,5 g (165 mmol)  $\text{CF}_3\text{SCl}$  einkondensiert und binnen 4 h auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird auf zerstoßenes Eis geschüttet, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert und die wäßrige Phase nach Abtrennung noch zweimal mit je 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden sorgfältig über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Methylenchlorid i.Vak. entfernt und der schwerflüchtige Rückstand bei  $10^{-3}$  Torr ohne zusätzliche Erwärmung in eine Kühlfalle kondensiert. Das auf diese Weise erhaltene Produktgemisch wird gaschromatographisch aufgetrennt (Trägermaterial: C-22-Firebrick 42 - 60 mesh; stationäre Phase: Silicongummi SE 52 (10%); Trägergas: Helium, 100 ml/min; Temperatur  $125^\circ\text{C}$ ). Nach zweimaliger Trennung liegt das Produkt rein vor. Es handelt sich um eine farblose Flüssigkeit, die sich im Tageslicht dunkel färbt.

Auswaage: 2,8 g (31%)

Sdp.:  $157^\circ\text{C}$

$\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_3\text{SSe}$  (231,1)

Ber.: C 25,99 H 1,31

Gef.: C 27,39 H 1,50

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  ( $\text{CF}_3\text{S}$ ) = 46,43

$^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (4-H) = 7,24 (d von d)  $J(3\text{-H}, 4\text{-H}) = 3,8$  Hz

$\delta$  (3-H) = 7,50 (d von d)  $J(3\text{-H}, 5\text{-H}) = 1,3$  Hz

$\delta$  (5-H) = 8,25 (d von d)  $J(4\text{-H}, 5\text{-H}) = 5,9$  Hz

Dampfdruckkurve:

p (Torr)	15	23	39	52	82	128	167	220	296	398	756
t ( $^\circ\text{C}$ )	52	60	70	77	88	99	106	115	123	132	157

Die gemessenen Werte werden durch die Gleichung

$$\ln p = 18,26 - \frac{5013,13}{T}$$

wiedergegeben.  $\Delta H_v = 41,68$  kJ/mol, Siedepunkt  $158.2^\circ\text{C}$  (extrapol.),  $\Delta H_v/T_s = 96.6$  J/mol·K.

IR: 1418 (s), 1221 (s), 1165 (vs,br), 1135 (vs,br), 1109 (vs,br), 1086 (vs), 1044 (m), 966 (m), 846 (m), 797 (s), 758 (s), 698 (vs), 642 (m), 572 (m), 481 (s), 436 (m), 401 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2,5-Bis(trifluormethylmercapto)selenophen (10)

In der bei 9 angegebenen Apparatur werden 2,4 g (10 mmol) 9 zusammen mit 0,1 g  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  bei  $-40^\circ\text{C}$  vorgelegt und 8 g (59 mmol)  $\text{CF}_3\text{SCl}$  aufkondensiert. Man läßt binnen 8 h auf  $20^\circ\text{C}$  aufwärmen und rührt noch 40 h nach. Durch Abschalten der Kühlung läßt man überschüssiges  $\text{CF}_3\text{SCl}$  entweichen und arbeitet wie bei 9 beschrieben auf. Die gaschromatographische Trennung (Bedingungen vgl. 9) liefert 14 g (40%) einer farblosen Flüssigkeit.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_6\text{S}_2\text{Se}$  (331,24)

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta$  ( $\text{CF}_3\text{S}$ ) = 45,35

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  (3-H, 4-H) = 7,52

IR: 1421 (m), 1411 (m), 1210 (s), 1171 (vs,br), 1142 (vs,br), 1104 (vs,br), 990 (m), 981 (m), 940 (m), 810 (s), 758 (s), 571 (m), 489 (m,br)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3,5-Bis(trifluormethylmercapto)pyridin (12a)

Bei der Darstellung von 3-Trifluormethylmercapto-pyridin° 14 aus Pyridin/ $\text{LiAlH}_4$  und  $\text{CF}_3\text{SCl}$  wird im Zuge der Destillation über eine Fischer-Spaltrohrkolonne HMS 300 eine zusätzliche Fraktion isoliert, die höher siedet als das monosubstituierte Produkt. Es werden 0,9 g (1%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

Sdp.:  $58^\circ\text{C}/22$  Torr

$\text{C}_7\text{H}_3\text{F}_6\text{NS}_2$  (279,2)

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta$  ( $\text{CF}_3\text{S}$ ) = 42,55

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  (4-H) = 8,32 (m)  $J(2\text{-H}, 4\text{-H}) = (6\text{-H}, 4\text{-H}) = 2$  Hz

$\delta$  (2-H, 6-H) = 8,94 (d)

IR: 1540 (m), 1407 (s), 1301 (m), 1170 (vs), 1142 (vs),  
1111 (vs), 1099 (vs), 1019 (s), 899 (m), 811 (m), 756 (s),  
698 (s), 652 (m), 480 (m), 459 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

## LITERATUR

- 1 A. Haas, U. Niemann, Chem. Ber. 110, 67 (1977).
- 2 A. Haas, V. Hellwig, Chem. Ber. 109, 2475 (1976).
- 3 S. Clementi, G. Marino, Tetrahedron 25, 4599 (1969).
- 4 S. Dorn, P. Eggenberg, M.R.C. Gerstenberger, A. Haas,  
U. Niemann, P. Zobrist, Helv. Chim. Acta 62, 1442 (1979).
- 5 M.R.C. Gerstenberger, A. Haas, H. Pauling, Helv. Chim.  
Acta 65, 490 (1982).
- 6 T. Reichstein, Helv. Chim. Acta 13, 356 (1930).
- 7 H. Gilman, R.R. Burtner, J. Am. Chem. Soc. 57, 909 (1935).
- 8 T.S. Croft, J.J. McBrady, J. Heterocycl. Chem. 12, 845 (1975).
- 9 R.C. Elderfield, T.N. Dodd, jr. in R.C. Elderfield (ed.):  
"Heterocyclic Compounds" - "Furan", S. 147, 2. Auflage,  
Wiley 1959.
- 10 D.M. Williams, J. Chem. Soc. 1931, 2783.
- 11 U. Niemann, Dissertation Bochum 1974.
- 12 H. Sugimoto, S. Umezawa, Bull. Chem. Soc. Japan 11, 157 (1936).
- 13 S. Umezawa, Bull. Chem. Soc. Japan 14, 155 (1939).
- 14 Nucleophile Substitution wurde mit  $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2/\text{Cu}$  bzw.  $\text{CuSCF}_3$   
erfolgreich an 3-Jod-pyridin (D.C. Remy, K.E. Rittle, C.A.  
Hunt, M.B. Freedman, J. Org. Chem. 41, 1644 (1976) und 2-Jod-  
pyridin (L.M. Yagupolskii, N.V. Kondratenko, U.P. Sambur,  
Synthesis 1975, 721) durchgeführt.
- 15 A. Haas, U. Niemann, J. Fluorine Chem. 11, 509 (1978).
- 16 D. Jerchel, E. Bauer, Angew. Chem. 68, 61 (1956).

## DANKSAGUNG

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-  
Westfalen danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser  
Arbeit sehr herzlich. Herrn Prof. Dr. Gronowitz, Lund, Schweden  
danken wir für das zur Verfügung gestellte Selenophen.  
Herrn Dipl.-Chem. R. Hitze, Bochum, danken wir für die  
technische Unterstützung bei diesem Präparat.