

## Synthese und Eigenschaften von halogenierten

## (Perhalogenmethylthio)pyrrolen

Dimitru M. Ceacareanu, Michael R. C. Gerstenberger und Alois Haas\*

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum,

Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum, West Germany

Eingegangen am 4 April 1984

(Trifluormethylthio)pyrrole **1-5** und (Chlordifluormethylthio)pyrrol **6** lassen sich mit den Chlorierungsmitteln Sulfurylchlorid, Sulfurylchlorid/Siliciumdioxid oder Sulfurylchlorid/Dischwefeldichlorid/Aluminiumtrichlorid in die entsprechenden chlorierten Verbindungen **1a-d**, **2a, b**, **3a, b**, **4a**, **5a** und **6a-c** überführen. Die Bromierung mit Brom bzw. Iodierung mit Iod/Kaliumiodid von **2**, **3**, **4** und **6** liefert die Derivative **2c, d**, **3c, d**, **4b** und **6d** bzw. **2e, 3e, f**, **4c** und **6e**. Gemischthalogenierte Pyrrole **3g** und **h** werden aus **3a** und Brom bzw. **3a** und Iod/Kaliumiodid erhalten. **7**, **8** und **9** fallen in geringen Ausbeuten als Nebenprodukte einer Chlorierung an.

<sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F-NMR- und IR-Spektren werden angegeben.

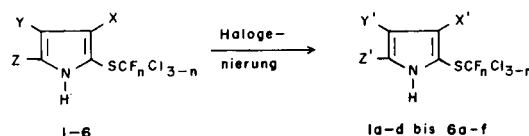
*J. Heterocyclic Chem.*, **22**, 281 (1985).

Während Trifluormethylsulfenyl-substituierte Pyrrole [2,3] thermisch sehr beständig sind, weisen entsprechende Chlorpyrrole [4] eine viel geringere Stabilität auf. Diese unterschiedlichen Eigenschaften führen zu der Frage nach der Beständigkeit gemischt substituierter Pyrrole. Außerdem sind bei der Chlorierung von 1-Methyl-2,3,5-tris(trifluormethylthio)- bzw. 1-Methyl-2,4-bis(trifluormethylthio)pyrrol mit Sulfurylchlorid in Gegenwart katalytischer Mengen Trifluormethansulfonsäure Isomerisierungen unter Wanderung des Trifluormethylthio-Restes [5] beobachtet worden.

Treten derartige Umlagerungen auch bei den entsprechend *nicht N*-methylierten Pyrrolen auf?

Chemisch konnte bisher ein Halogen/Fluorchlormethylthio-Austausch an substituierten Pyrrolen nicht erfolgreich durchgeführt werden, so daß die Halogenierung von mono-, di und trisubstituierten Pyrrolen als Synthese der Wahl angesehen werden mußte. Als geeignetes Chlorierungsmittel erwies sich Sulfurylchlorid [6] in Kombination mit Dischwefeldichlorid/Aluminiumtrichlorid [7] bzw. Sulfurylchlorid/Siliciumdioxid [8], als Bromierungsmittel Brom [9] und als Iodierungsagens Iod/Kaliumiodid [10]. Das Schema gibt die hergestellten Produkte wieder.

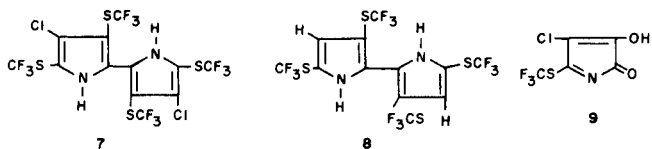
In geringen Ausbeuten (wenigen %) bilden sich **4a** bzw. **5a** bei der Darstellung von Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol [3] aus 2,3,5- bzw. 2,3,4-Tris(trifluormethylthio)pyrrol und Trifluormethylsulfenylchlorid in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäure. Eine derartige Chlorierung eines desaktivierten Aromaten durch Trifluormethylsulfenylchlorid ist auch bei den entsprechend substituierten *N*-Methylpyrrolen [5], 2,5-Bis(trifluormethylthio)thiophen [11] und (Trifluormethylthio)benzol [11] beobachtet worden. Bei der Synthese von **3a** entstehen zusätzlich gering Mengen **3b**, das aber infolge Vrunreinigungen nicht als fester, sondern als flüssiger Rückstand anfällt. Aus diesem



n	X	Y	Z	n	X'	Y'	Z'
3 1	H	H	H	<b>1a</b>	H	H	Cl
				<b>1b</b> [a]	Cl	H	Cl
				<b>1c</b> [a]	H	Cl	Cl
				<b>1d</b>	Cl	Cl	Cl
3 2	H	H	SCF <sub>3</sub>	<b>2a</b>	Cl	H	SCF <sub>3</sub>
				<b>2b</b>	Cl	Cl	SCF <sub>3</sub>
				<b>2c</b>	Br	H	SCF <sub>3</sub>
				<b>2d</b>	Br	Br	SCF <sub>3</sub>
				<b>2e</b>	I	I	SCF <sub>3</sub>
				<b>2f</b>	I	I	SCF <sub>3</sub>
3 3	H	SCF <sub>3</sub>	H	<b>3a</b>	H	SCF <sub>3</sub>	Cl
				<b>3b</b>	Cl	SCF <sub>3</sub>	Cl
				<b>3c</b>	H	SCF <sub>3</sub>	Br
				<b>3d</b>	Br	SCF <sub>3</sub>	Br
				<b>3e</b>	H	SCF <sub>3</sub>	I
				<b>3f</b>	I	SCF <sub>3</sub>	I
				<b>3g</b>	Br	SCF <sub>3</sub>	Cl
				<b>3h</b>	I	SCF <sub>3</sub>	Cl
3 4	SCF <sub>3</sub>	H	SCF <sub>3</sub>	<b>4a</b>	SCF <sub>3</sub>	Cl	SCF <sub>3</sub>
				<b>4b</b>	SCF <sub>3</sub>	Br	SCF <sub>3</sub>
				<b>4c</b>	SCF <sub>3</sub>	I	SCF <sub>3</sub>
3 5	SCF <sub>3</sub>	SCF <sub>3</sub>	H	<b>5a</b>	SCF <sub>3</sub>	SCF <sub>3</sub>	Cl
				<b>2 6</b>	H	H	H
2 6	H	H	H	<b>6a</b>	H	H	Cl
				<b>6b</b> [a]	H	Cl	Cl
				<b>6c</b>	Cl	Cl	Cl
				<b>6d</b>	Br	Br	Br
				<b>6e</b>	I	I	I
				<b>6f</b>	I	H	I

[a] Isomerengemisch.

kristallisieren beim Stehen 2,5% 4,4'-Dichlor-3,3',5,5'-tetrakis(trifluormethylthio)-2,2'-bipyrrol **7**.



Ein verwandtes Bipyrrol 3,3',5,5'-Tetrakis(trifluormethylthio)-2,2'-bipyrrol **8** konnte im Zuge der Aufarbeitung des Destillationsrückstandes der Darstellung von **4** aus 2,4-Bis (trifluormethylthio)pyrrol **3** isoliert werden [3]. Die

Verbindungen **4a** und **5a** können auch durch Umsetzung von **3a** bzw. **2a** mit Trifluorsulfenylchlorid in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäure bei 80° (72 Stunde) bzw. 25° (45 Stunde) mit 75% Ausbeute erhalten werden. Bei der Umsetzung von **3** mit Sulfurylchlorid in Ether wird neben dem Hauptprodukt **3b** als Nebenprodukt 4-Chlor-3-hydroxy-5-(trifluormethylthio)-2H-pyrrol-2-on **9** isoliert, sofern Sulfurylchlorid im 6.47-fachen Überschuß zugesetzt wird.

Tabelle 1

## Halogenierte Verbindungen partiell sulfenylierter Pyrrole aus den Pyrrolen 1-6

Ausgangs- pyrrol	Halogenie- rungsmittel (Katalysator)	Produkt (Ausb %)	Molverh/ Lösungs- mittel	Reakt- Temp °C (Stunde)	Summenformel (Molmasse)	Analyse				
						C Ber. Gef.	H	N	S	Cl
1	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (AlCl <sub>3</sub> )	<b>1a</b> [a] (41-53)	1:1,01 (—)	0-20 (20)	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ClF <sub>3</sub> NS (201,60)	28.79 29.03	1.50 1.60	6.95 7.00	15.90 15.85	17.69 17.40
1	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (AlCl <sub>3</sub> )	<b>1b</b> [b], <b>1c</b> [b] (64)	1:2,00 (—)	0-20 (20)	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> NS (236,04)	25.44 25.20	0.85 0.85	5.93 5.85	13.58 13.58	30.04 29.72
1	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (AlCl <sub>3</sub> )	<b>1d</b> (42)	1:3,00 (—)	— 20-20 (20)	C <sub>5</sub> HCl <sub>3</sub> F <sub>3</sub> NS (270,49)	22.20 22.20	0.37 0.40	5.18 5.18	11.85 11.85	—
2	(SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) (SiO <sub>2</sub> )	<b>2a</b> [c] (65-71)	1:3,05 (—)	55-58 (30)	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ClF <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> (301,66)	23.89 23.90	0.67 0.70	4.64 4.70	21.26 21.2	—
2	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> )	<b>2b</b> [d] (40-50)	1:3,05 (—)	61 (44)	C <sub>6</sub> HCl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> (336,10)	21.44 21,11	0.30 0,35	4.17 4,11	—	—
2	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (AlCl <sub>3</sub> )	<b>2b</b> (60-70)	1:2,05 (—)	63-68 (20)	C <sub>6</sub> HCl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> (336,10)	—	—	—	—	—
2	Br <sub>2</sub>	<b>2c</b> (48)	1:1,02 (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H)	20 (24), 55 (2)	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> BrF <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> (346,10)	20.82 20.9	0.58 0.6	4.05 4.1	18.58 18.6	—
2	Br <sub>2</sub>	<b>2d</b> (78-80)	1:2,70 (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H)	20 (25)	C <sub>6</sub> HBr <sub>2</sub> F <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> (425,02)	16.96 16.50	0.24 0.32	3.31 3.26	—	—
2	I <sub>2</sub> /KI	<b>2e</b> (56)	1:2,19 (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O)	20 (92)	C <sub>6</sub> HF <sub>6</sub> JNS <sub>2</sub> (519,00)	13.89 13.89	0.19 0.16	2.70 2.78	—	—
3	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>3a</b> (58-63)	1:3,17 (—)	55 (20)	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ClF <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> (301,66)	23.89 23.80	0.67 0.70	4.64 4.80	21.26 21.10	11.75 11.43
3	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ar-Strom	<b>3b</b> [e] (25)	1:3,10 (—)	62-68 (24)	C <sub>6</sub> HCl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> (336,10)	21.44 21.40	0.30 0.50	4.17 4.20	19.08 19.20	—
3	Br <sub>2</sub>	<b>3c</b> (40)	1:1,02 (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H)	20 (24), 60 (2)	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> BrF <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> (346,10)	20.82 20.7	0.58 0.7	4.05 4.1	18.58 18.9	—
3	Br <sub>2</sub>	<b>3d</b> (75)	1:2,25 (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H)	80-82 (25)	C <sub>6</sub> HBr <sub>2</sub> F <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> (425,02)	16.96 16.79	0.24 0.35	3.31 3.26	—	—
3	I <sub>2</sub> /KI	<b>3e</b> (12)	1:0,53 (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O)	20 (24)	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> F <sub>6</sub> JNS <sub>2</sub> (393,10)	18.33 18.2	0.51 0.7	3.56 3.7	16.31 16.7	—
3	I <sub>2</sub> /KI	<b>3f</b> (50)	1:2,17 (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O)	20 (92)	C <sub>6</sub> HF <sub>6</sub> J <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> (519,00)	13.89 13.86	0.19 0.24	2.70 2.99	12.35 12.63	—
3a	Br <sub>2</sub>	<b>3g</b> (37)	1:1,40 (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H)	20 (66)	C <sub>6</sub> HBrClF <sub>6</sub> NS <sub>2</sub> (380,56)	18.94 18.70	0.26 0.30	3.68 3.70	—	—
3a	I <sub>2</sub> /KI	<b>3h</b> (64)	1:1,09 (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O/ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	20 (66)	C <sub>6</sub> HClF <sub>6</sub> JNS <sub>2</sub> (427,56)	16.86 16.90	0.24 0.40	3.29 3.30	—	—
4	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> )	<b>4a</b> (75)	1:4,35 (—)	110 (22)	C <sub>7</sub> HClF <sub>9</sub> NS <sub>3</sub> (401,72)	20.93 20.26	0.25 0.24	3.49 3.54	23.95 23.80	8.83 8.82
4	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (AlCl <sub>3</sub> )	<b>4a</b> (68)	1:1,50 (—)	0-85 (22)	C <sub>7</sub> HClF <sub>9</sub> NS <sub>3</sub> (401,72)	—	—	—	—	—
4	Br <sub>2</sub>	<b>4b</b> (73)	1:1,50 (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H)	72 (70)	C <sub>7</sub> HBrF <sub>9</sub> NS <sub>3</sub> (446,18)	18.84 18.61	0.23 0.34	3.03 3.14	—	—
4	I <sub>2</sub> /KI	<b>4c</b> (68)	1:1,35 (H <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	20 (18), 65 (4)	C <sub>7</sub> HF <sub>9</sub> JNS <sub>3</sub> (493,17)	17.03 17.20	0.20 0.40	2.84 2.90	—	—

Tabelle 1, Fortsetzung

Ausgangs- pyrrol	Halogenie- rungsmittel (Katalysator)	Produkt (Ausb %) )	Molverh/ Lösungs- mittel	Reakt- Temp °C (Stunde)	Summenformel (Molmasse)	Analyse				
						C Ber. Gef.	H	N	S	Cl
5	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> )	<b>5a</b> (90)	1:2,17 (—)	60 (72)	C <sub>7</sub> HClF <sub>3</sub> NS <sub>3</sub> (401,72)	20.93 20.90	0.25 0.60	3.49 3.50	—	—
6	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (AlCl <sub>3</sub> )	<b>6a</b> (65-77)	1:1,07 (—)	0-20 (22)	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> NS (218,05)	27.54 27.40	1.39 1.50	6.42 6.60	—	—
6	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> /Ar-Strom)	<b>6b</b> [b] (58)	1:2,34 (Ether)	—10-20 (43), 50 (2)	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>2</sub> NS (252,50)	23.78 23.75	0.80 0.80	5.55 5.40	12.70	—
6	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (AlCl <sub>3</sub> /Ar-Strom)	<b>6c</b> [f] (26)	1:4,00 (Ether)	20 (50), 40 (22)	C <sub>5</sub> HCl <sub>4</sub> F <sub>2</sub> NS (286,94)	20.93 20.84	0.35 0.50	4.88 4.86	—	—
6	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (Ar-Strom)	<b>6c</b> (30-33)	1:3,80 (Ether)	20 (68), 50 (4)	C <sub>5</sub> HCl <sub>4</sub> F <sub>2</sub> NS (286,94)	—	—	—	—	—
6	Br <sub>2</sub>	<b>6d</b> (80)	1:3,58 (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H/ Ar-Strom)	20 (18), 65 (4)	C <sub>5</sub> HBr <sub>2</sub> ClF <sub>2</sub> NS (420,31)	14.29 14.40	0.24 0.50	3.33 3.50	7.63 7.40	—
6	I <sub>2</sub> /KJ	<b>6e</b> (27)	1:3,01 (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O)	20 (90)	C <sub>5</sub> HClF <sub>2</sub> J <sub>3</sub> NS (561,30)	10.70 10.70	0.18 0.20	2.50 2.47	5.71 5.68	6.32 6.58
6	I <sub>2</sub> /KJ	<b>6f</b> [g] (3,4)	1:3,01 (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O)	20 (90)	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> ClF <sub>2</sub> J <sub>2</sub> NS (435,40)	13.97 14.10	0.46 0.50	3.22 3.40	—	—

[a] Zusätzlich fallen einige Prozent eines Gemisches von **1b** und **1c** an. [b] Nicht auftrennbares Isomerengemisch. [c] Zusätzlich entstehen 9.5-15% **2b**. [d] Zusätzlich fallen etwa 20% **2a** an. [e] In das vorgelegte Sulfurylchlorid wird die frisch destillierte Ausgangssubstanz getropft. [f] Zu der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Lösung tropft man 1 mol Sulfurylchlorid und läßt unter Argon auf 20° erwärmen. Nach jeweils 24 Stunden werden zweimal je 1.5 mol Sulfurylchlorid zusätzlich zuge tropft. Nach insgesamt 68 Stunden bei 20° wird die Umsetzung bei 50° nach 4 Stunden beendet. [g] Das zusätzlich entstehende (Chlordifluormethylthio)4,5-diiodpyrrol konnte nicht isoliert werden. [h] Ber: F, 21.96; I, 48.90. Gef: F, 22.23; I, 48.72. [i] Ber: I, 67.83. Gef: I, 67.56.

Tabelle 2

## Physikalische Daten der halogenierten partiell sulfenylierten Pyrrole

R-pyrrole	Sdp/Torr (Schmp) (°C)	<sup>19</sup> F-NMR δ (ppm)	<sup>1</sup> H-NMR δ (ppm)	IR (cm <sup>-1</sup> )
2-Chlor-5-(trifluormethylthio)- <b>1a</b>	70-71/30	45.92	1-H 8.81 (br) 5-H 6.08 3-H 6.58 J <sub>1,4</sub> = 2.76 Hz; J <sub>1,3</sub> = 2.86 Hz; J <sub>3,4</sub> = 4.0 Hz	3475 (vs), 1535 (s), 1430 (vs), 1395 (s), 1241 (m), 1218 (m), 1166 (vs), 1140 (vs), 1117 (vs), 1038 (s), 954 (m), 933 (m), 770 (s), 648 (s), 495 (m), 465 (m), 440 (m)
3,5-Dichlor-2-(trifluormethylthio)- <b>1b</b> und 2,3-Dichlor-5-(trifluormethylthio)- <b>1c</b>	83-84/15	45.50 44.81	1-H 8.39 [a] 4-H 6.59 J <sub>1,4</sub> = 3.12 Hz 4-H 6.19 J <sub>1,4</sub> = 2.9 Hz	3465 (s), 3428 (s), 1538 (s), 1528 (m), 1422 (s), 1368 (m), 1265 (m), 1170 (vs), 1145 (vs), 1107 (vs), 1016 (s), 810 (m), 752 (m), 644 (s), 617 (m), 493 (m, br), 460 (m), 426 (m)
2,3,4-Trichlor-5-(trifluormethylthio)- <b>1d</b>	(43-44.5)	44.12	1-H 8.54	3400 (s), 1532 (s), 1450 (m), 1420 (m), 1355 (m), 1277 (m), 1175 (vs), 1144 (vs), 1108 (vs), 1050 (m), 1003 (m), 755 (m), 691 (m), 651 (m), 629 (m), 525 (m), 514 (s), 460 (m), 428 (m)
3-Chlor-2,5-bis(trifluormethylthio)- <b>2a</b>	102/30	44.28 43.67	1-H 8.76 [a] 4-H 6.74 J <sub>1,4</sub> = 2.9 Hz	3465 (s), 1518 (m), 1262 (m), 1175 (vs), 1152 (vs), 1107 (vs), 1022 (s), 816 (m), 755 (m), 664 (m), 648 (m), 460 (m)
3,4-Dichlor-2,5-bis(trifluormethylthio)- <b>2b</b>	(50-51)	42.98	1-H 8.96	3395 (s), 1428 (m), 1272 (m), 1178 (vs), 1165 (vs), 1143 (vs), 1102 (vs), 1010 (m), 756 (m), 658 (m), 560 (m), 550 (m), 458 (m)
3-Brom-2,5-bis(trifluormethylthio)- <b>2c</b>	76-77/5	43.38 44.19	1-H 9.06 [a] 4-H 6.78 J <sub>1,4</sub> = 2.9 Hz	3455 (s), 3395 (m), 1510 (m), 1401 (m), 1368 (m), 1252 (s), 1173 (vs), 1151 (vs), 1103 (vs), 1002 (s), 952 (m), 818 (s), 756 (s), 664 (s), 643 (m), 525 (m, br), 464 (m)

Tabelle 2, Fortsetzung

R-pyrrole	Sdp/Torr (Schmp) (°C)	<sup>19</sup> F-NMR δ (ppm)	<sup>1</sup> H-NMR δ (ppm)	IR (cm <sup>-1</sup> )
3,4-Dibrom-2,5-bis(trifluormethylthio)- <b>2d</b>	(73.5-77)	43.32	1-H 9.13	3370 (s), 1440 (m, br), 1164 (vs), 1142 (vs), 987 (m), 754 (m), 656 (m), 568 (m), 553 (m)
3-Brom-2,4,5-tris(trifluormethylthio)- <b>4b</b>	(50-53/0.5)	42.66 43.14 43.48	1-H 9.32	3445 (s), 1493 (m), 1393 (m), 1264 (m), 1167 (vs), 1149 (vs), 1107 (vs), 1037 (s), 995 (s), 753 (s), 664 (m), 564 (m), 548 (m), 454 (m)
3-Iod-2,4,5-tris(trifluormethylthio)- <b>4c</b>	85/1	42.40 42.76 43.21	1-H 9.52	3445 (s), 1486 (m), 1393 (m), 1170 (vs), 1153 (vs), 1108 (vs), 1028 (s), 988 (s), 754 (s), 665 (m), 571 (m, br), 551 (m), 459 (m)
2-Chlor-3,4,5-tris(trifluormethylthio)- <b>5a</b>	(30)	42.91 43.32 (sept) 43.51	1-H 9.30	3455 (s), 1509 (m), 1431 (m), 1408 (s), 1318 (m), 1170 (vs), 1152 (vs), 1142 (vs), 1111 (vs), 1054 (s), 1002 (m), 758 (s), 590 (m), 568 (m), 550 (m), 542 (m), 472 (m), 454 (m), 415 (m)
2-Chlor-5-(chlordifluormethylthio)- <b>6a</b>	30/0.5	30.72	1-H 8.30 [a] 4-H 6.18 3-H 6.60 J <sub>1,4</sub> = 2.66 Hz; J <sub>1,3</sub> = 2.73 Hz; J <sub>3,4</sub> = 4.0 Hz	3460 (s), 1523 (m), 1428 (s), 1393 (s), 1102 (vs), 1080 (vs), 1035 (vs), 954 (m), 883 (vs), 770 (s), 638 (m), 403 (m)
2,3-Dichlor-5-(chlordifluormethylthio)- <b>6b</b>	55/0.5	30.65 29.50	1-H 8.32 [a] 3-H 6.61 J <sub>1,3</sub> = 2.64 Hz 4-H 6.21 J <sub>1,4</sub> = 3.12 Hz	3440 (s), 3140 (m), 1538 (s), 1525 (s), 1423 (s), 1369 (s), 1269 (m), 1250 (m), 1179 (m), 1105 (vs), 1083 (vs), 1019 (s), 956 (m), 887 (vs, br), 812 (m), 788 (s), 639 (m, br), 618 (m), 502 (m), 452 (m)
2,3,4-Trichlor-5-(chlordifluormethylthio)- <b>6c</b>	(39-41)	28.83	1-H 8.68	3495 (s) (1527 (s), 1440 (m), 1419 (s), 1348 (m), 1249 (m), 1279 (s), 1100 (vs), 1072 (vs), 1046 (vs), 1003 (s), 882 (vs, br), 679 (m), 623 (m), 512 (s), 471 (m), 456 (m)
2,3,4-Tribrom-5-(chlordifluormethylthio)- <b>6d</b>	(61.5-62.5)	28.59	1-H 8.77	3395 (s), 1502 (s), 1410 (m), 1401 (m), 1330 (s), 1261 (m), 1098 (vs), 1082 (vs), 1068 (vs), 1006 (s), 976 (s), 896 (vs, br), 868 (m), 633 (m), 620 (m), 528 (s), 452 (m)
3,4-Diiod-2,5-bis(trifluormethylthio)- <b>2e</b>	(69-70.5)	42.74	1-H 9.20	3365 (s), 1473 (m), 1310 (m), 1256 (m), 1178 (vs), 1167 (vs), 1145 (vs), 1125 (vs), 1090 (vs), 986 (s), 752 (s), 655 (m), 570 (m), 552 (m), 455 (m)
2-Chlor-3,5-bis(trifluormethylthio)- <b>3a</b>	84/15	44.76 45.15	H, 8.96 [a]	3465 (s), 1525 (m), 1425 (s), 1170 (vs), 1147 (vs), 1114 (vs), 1025 (m), 754 (m), 646 (m)
2,4-Dichlor-3,5-bis(trifluormethylthio)- <b>3b</b>	(38-40)	43.67 43.75	1-H 9.33	3445 (m), 1518 (m), 1463 (m), 1402 (m), 1166 (vs), 1130 (vs), 1108 (vs), 1055 (m), 998 (m), 750 (m), 677 (m), 561 (m), 525 (m, br)
2-Brom-3,5-bis(trifluormethylthio)- <b>3c</b>	92-93/10	44.60 45.02	1-H 8.58 [a] 4-H 6.88 J <sub>1,4</sub> = 3.37	3455 (s), 1517 (m), 1411 (s), 1165 (vs), 1143 (vs), 1110 (vs), 1000 (m), 830 (m), 755 (s), 648 (s), 540 (m, br), 466 (m)
2,4-Dibrom-3,5-bis(trifluormethylthio)- <b>3d</b>	(54-55)	43.67 43.71	1-H 8.95	3450 (s), 1498 (m), 1418 (m), 1314 (m), 1171 (vs), 1150 (vs), 1102 (vs), 988 (m), 751 (m), 668 (m), 645 (m), 631 (m), 545 (s), 460 (m)
2-Iod-3,5-bis(trifluormethylthio)- <b>3e</b>	114-115/15	44.91 44.45	1-H 8.92 [a] 4-H 6.88 J <sub>1,4</sub> = 2.9 Hz	3455 (s), 3125 (m), 1512 (m), 1405 (s), 1388 (m), 1163 (vs), 1138 (vs), 1105 (vs), 987 (s), 828 (m), 755 (s), 646 (s), 541 (m, br), 466 (m)
2,4-Diiod-3,5-bis(trifluormethylthio)- <b>3f</b>	(56.6-58)	43.25 43.43	1-H 9.22 [a]	3425 (s), 1482 (m), 1400 (m), 1386 (m), 1288 (m), 1187 (vs), 1160 (vs), 1148 (vs), 1127 (vs), 1098 (vs), 1080 (vs), 1001 (m), 972 (m), 752 (m), 661 (m), 568 (s), 556 (m), 551 (m), 463 (m)
3-Brom-5-chlor-2,4-bis(trifluormethylthio)- <b>3g</b>	(33-35)	43.62 43.69	1-H 9.02 [a]	3455 (s), 1508 (m), 1430 (m), 1318 (m), 1165 (vs), 1140 (vs), 1102 (vs), 1043 (m), 995 (m), 755 (m), 678 (m), 646 (m), 530 (m, br), 412 (m)
2-Chlor-4-iod-3,5-bis(trifluormethylthio)- <b>3h</b>	(47-49)	43.50 43.53	1-H 9.60 [a]	3360 (s), 1491 (s), 1418 (s), 1409 (s), 1301 (m), 1161 (vs), 1136 (vs), 1105 (vs), 1029 (m), 983 (m), 751 (s), 741 (m), 668 (m), 654 (m), 571 (m), 458 (m)
3-Chlor-2,4,5-tris(trifluormethylthio)- <b>4a</b>	120	42.43 43.01 43.30	1-H 9.40	3455 (s), 3401 (m), 1509 (m), 1404 (m), 1273 (m), 1150 (vs), 1098 (vs), 1058 (s), 1009 (s), 759 (s), 669 (m), 570 (m), 555 (m), 548 (m), 462 (m), 428 (m)
2-(Chlordifluormethylthio)-3,4,5-triiod- <b>6e</b>	(114.5-116)	28.12	1-H 12.89 [c]	3375 (vs), 1471 (m), 1387 (m), 1370 (m), 1294 (m), 1238 (m), 1095 (vs), 1078 (vs), 1063 (vs), 981 (m), 941 (s), 915 (s), 900 (vs), 630 (s), 613 (m), 535 (s), 459 (m)

2-(Chlordifluormethylthio)-3,5-diod- <b>6f</b>	(66.5-68)	29.80	1-H 8.54 [a] 3-H 6.67 J <sub>1,3</sub> = 2.9 Hz	3345 (s), 3390 (s), 1559 (m), 1497 (m), 1398 (s), 1370 (m), 1333 (m), 1218 (m), 1100 (vs), 1072 (vs), 963 (s), 937 (s), 890 (vs, br), 824 (s), 669 (m), 632 (s), 609 (m), 542 (m), 511 (m, br), 460 (m)
--	-----------	-------	---	---

[a] Aufgenommen mit einem Bruker WP80-Spektrometer; alle 1-H-Signale sind breit. [b] Lösungsmittel: Gemisch aus Hexafluorbenzol und Deuteriochloroform. [c] Lösungsmittel: Gemisch aus Hexadeuteroaceton und Tetramethylsilan.

### EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren (Flüssigkeiten als Film, Feststoffe als Kaliumbromid-Preßlinge): Gitterspektrophotometer Perkin-Elmer 125; schwache Banden und Schultern werden nicht aufgeführt. NMR-Spektren: Bruker HX 60/5 Spektrometer (80 proz. Lösung in Hexafluorbenzol oder Deuteriochloroform bei 20°); <sup>1</sup>H-NMR (interner Standard TMS): Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung. <sup>19</sup>F-NMR (interner Standard Hexafluorbenzol, Werte auf Fluortrichlormethan umgerechnet): Positives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung.

#### Darstellung der Pyrrolderivate **1a-6d**.

Das zu halogenierende Chlorfluormethylthio-substituierte Pyrrol wird unter Rühren und eventueller Kühlung tropfenweise mit dem Halogenierungsagens versetzt (Rückflußkühler mit Calciumchlorid-Trockenrohr). Nach beendeter Reaktion werden flüssige Produkte durch Destillation bzw. gaschromatographisch gereinigt; Feststoffe werden umkristallisiert oder sublimiert. In Tabelle 1 werden Ausgangsverbindungen, Halogenierungsmittel, Produkt und Reaktionsparameter angegeben. In Tabelle 2 sind physikalische Daten aufgeführt.

#### 4,4'-Dichlor-3,3',5,5'-tetrakis(trifluormethylthio)-2,2'-bipyrrol **7**.

Bei der Synthese von **3a** wird eine schwerflüchtige Flüssigkeit erhalten, die hauptsächlich aus **3b** besteht. Beim Aufbewahren kristallisiert ein gelber Feststoff aus, der durch mehrmaliges Umkristallisieren aus wasserfreiem Hexan in blaßgelben Kristallen rein anfällt, Ausbeute 0.45 g (2%), Schmelzpunkt 128-130°; <sup>19</sup>F-NMR: δ = 44.22 und 44.12 ppm; <sup>1</sup>H-NMR: δ = 8.91 ppm (br); IR: 3355 (vs), 1507 (vs), 1427 (s), 1388 (m), 1252 (m), 1194 (s), 1162 (vs), 1110 (vs), 1042 (m), 947 (m), 753 (s), 683 (m), 598 (s), 472 (m), 420 cm<sup>-1</sup> (m).

*Anal.* Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (601.3): C, 23.97; H, 0.34; N, 4.66. Gef. C, 23.80; H, 0.40; N, 4.67.

#### 3,3',5,5'-Tetrakis(trifluormethylthio)-2,2'-bipyrrol **8**.

Bei der Darstellung [3] von **4** entsteht zusätzlich ein schwerflüchtiger Rückstand, der beim Sulfieren einen gelben Feststoff liefert. Durch wiederholte Sublimation und anschließendes Umkristallisieren aus *n*-Pentan entstehen farblose Kristalle, Ausbeute 0.30 g, (1.0%), Schmelzpunkte 117°; <sup>19</sup>F-NMR: δ = 44.52 und 44.63 ppm; <sup>1</sup>H-NMR (Deuteriochloroform): NH δ = 10.55 (br), 5-, 5'-H 7.08 (d), J(H,H') = 3.50 Hz; IR: 3361 (s), 1162 (vs), 1135 (vs), 1092 (vs), 1072 (vs), 834 cm<sup>-1</sup> (m).

*Anal.* Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>F<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (532.4): C, 27.07; N, 5.26. Gef. C, 27.11; N, 4.90.

#### 4-Chlor-3-hydroxy-5-(trifluormethylthio)-2H-pyrrol-2-on **9**.

Bei der Synthese von **3b** aus **3** und Sulfurylchlorid/Silicagel entsteht als Nebenprodukt **9** wie folgt.

Zu 5.0 g (18.7 mmol) frisch destilliertem **3** und 0.25 g Siliciumdioxid (Woelm) in 100 ml wasserfreiem Ether werden unter Kühlung mit einem

Eisbad im Stickstoffstrom in 1 Stunde 16.34 g (121.1 mmol) Sulfurylchlorid getropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf 20° erwärmt, dann weitere 45 Stunden gerührt, in Eis aufgenommen, mit Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert und mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum abdestilliert. Anschließend wird der Rückstand im Vakuum umkondensiert. Er enthält als Hauptprodukt **3b** und geringe Mengen **9**. Nach Abdestillieren der flüchtigen Substanzen erhält man einen rötlichen öligen Rückstand, aus dem **9** auskristallisiert. Nach mehrmaliger Sublimation und Umkristallisieren aus *n*-Hexan erhält man farblose Kristalle, Ausbeute 0.60 g (14%), Schmelzpunkte 89-90°; <sup>19</sup>F-NMR: δ = 37.00 ppm; <sup>1</sup>H-NMR: δ = 8.55 ppm; IR: 3500 (m, br), 3210 (s, br), 2715 (m), 1744 (vs, br), 1584 (m), 1367 (m), 1336 (s), 1168 (vs), 1118 (vs), 1055 (vs), 835 (m), 743 (s), 714 (m), 671 (m), 548 (m), 505 (m), 442 (m), 426 cm<sup>-1</sup> (m).

*Anal.* Ber. für C<sub>5</sub>HClF<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NS (231.6): C, 25.93; H, 0.44; N, 6.05. Gef. C, 25.60; H, 0.66; N, 5.91.

### LITERATUR UND NOTEN

[1] XVII. Mitteilung: A. Haas und F. Weiß, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, i. Druck.

[2] A. Haas und U. Niemann, *Chem. Ber.*, **110**, 67 (1977).

[3] S. Dorn, P. Eggenberg, M. R. C. Gerstenberger, A. Haas, U. Niemann und P. Zobrist, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 1442 (1979).

[4] G. A. Cordell, *J. Org. Chem.*, **40**, 3161 (1975).

[5] M. R. C. Gerstenberger, A. Haas und F. Liebig, *J. Fluorine Chem.*, **19**, 461 (1982).

[6] G. Mazzara, *Gazz. Chim. Ital.*, **32**, 511 (1902); G. Mazzara und A. Borgo, *Gazz. Chim. Ital.*, **34**, 253 (1904); *ibid.*, **35**, 19, 477 (1905).

[7] O. Silberrad, *J. Chem. Soc.*, **121**, 1015 (1922); M. M. Balaster, C. Molinet und J. Castaner, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4254 (1960).

[8] M. Hojo und R. Masuda, *Synth. Commun.*, **5**, 169, 173 (1975).

[9] H. Anderson und S. Lee, *Can. J. Chem.*, **43**, 409 (1965).

[10] R. A. Jones and G. P. Bean, "The Chemistry of Pyrroles", Academic Press, New York, 1977, S. 317; A. Treibs und H. G. Kohn, *Ann. Chem.*, **614**, 176 (1958).

[11] A. Haas und V. Hellwig, *J. Fluorine Chem.*, **6**, 521 (1975). English Summary.

(Trifluormethylthio)pyrroles **1-5** und (chlorodifluormethylthio)pyrroles **6** were chlorinated by sulfuryl chloride, sulfuryl chloride/silicon dioxide, sulfuryl chloride/disulfur dichloride/aluminium trichloride to give the corresponding chloropyrroles **1a-d**, **2a,b**, **3a,b**, **4a**, **5a**, and **6a-c**. Bromination with bromine or iodination with iodine/potassium iodide of **2**, **3**, **4** and **6** yielded the derivatives **2c,d**, **3c,d**, **4b**, **6d**, and **2e**, **3e,f**, **4e** and **6e**, respectively. Mixed halogenated pyrroles **3g** and **h** were obtained from **3a** and bromine or **3a** and iodine/potassium iodide. During some chlorination reactions **7**, **8**, and **9** were formed in low yields as by-products. The <sup>1</sup>H-nmr, <sup>19</sup>F-nmr and ir spectroscopic data are presented.