

Alois Haas, Christiane Klare und Hans-Udo Krächter

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum 1, West Germany

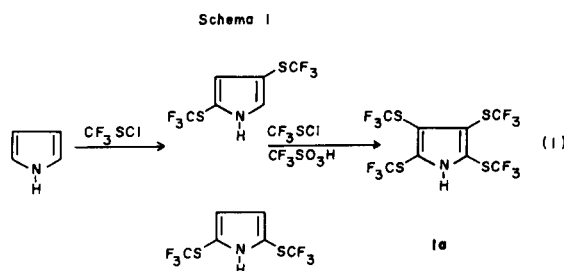
Received July 18, 1984

Bis(trifluormethylthio)acetylen reagiert mit Schwefel bei 170° zu Tetrakis(trifluormethylthio)thiophen, -1,2-dithiin und 2,3,4-Tris(trifluormethylthio)-5-trifluormethylthiophen. Mit Natriumhypochlorit setzt sich Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol in schwach alkalischer Lösung zu *N*-Chlor-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol um. Physikalische Daten der neuhergestellten Verbindungen werden angegeben.

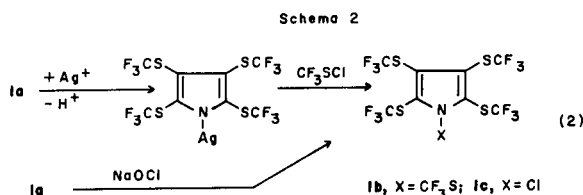
J. Heterocyclic Chem., **22**, 1631 (1985).

Da im Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (**1a**) [2] und dessen Derivaten 1-Trifluormethylthio- (**1b**) [3] und 1-Chlor-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (**1c**) sich erneut eine annähernde chemische Äquivalenz zwischen Chalkogenen und deren Paraelementen [4] erster Ableitung (N-Cl) und zweiter Ableitung (N-SCF₃) abzeichnete, waren Synthese und Bestimmung physikalischer Daten des Tetrakis(trifluormethylthio)thiophen als Vergleichssubstanz außerordentlich wichtig.

Die Darstellung vollständig trifluormethylthiosubstituierter Heteroaromaten, durch elektrophile Substitution war bislang auf Pyrrol als Grundkörper beschränkt, und wurde gemäß Schema 1 durchgeführt [1]:



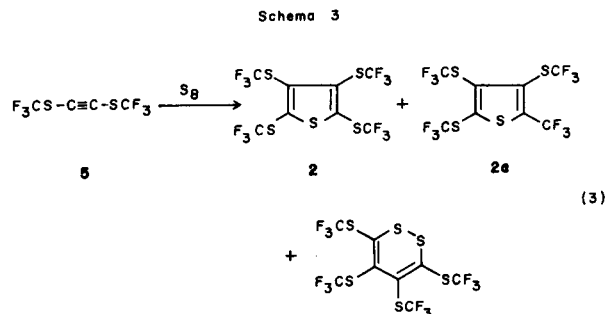
Die Pentasubstitution zu **1b** bzw. die *N*-Chlorierung zu **1c** gelang durch Umsetzung von *N*-Silber-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (**1d**) mit Trifluormethylsulfenylchlorid (**4**) bzw. **1a** mit Natriumhypochlorit gemäß Schema 2:



Analoge Umsetzungen von **4** mit Furan [5] bzw. Thiophen [6] führten letztlich zu mono- bzw. tri-substituierten Produkten. Diese Heteroaromaten bildeten keine persub-

stituierten Verbindungen, da die bereits gebundenen Trifluormethylthio-Gruppen eine starke desaktivierende Wirkung auf die C-H-Bindung ausüben und sie gegenüber elektrophilen Angriffen von **4** inert machen.

Durch Umsetzung von Bis(trifluormethylthio)acetylen (**5**) [7] mit Schwefel bei 170° (12 Stunden) konnte das Tetrakis(trifluormethylthio)-thiophen (**2**) erstmalig in 19% Ausbeute, gemäß Schema 3, synthetisiert werden:



Zusätzlich entstehen als Nebenprodukte Tetrakis(trifluormethylthio)-1,2-Dithiin (**3**) in 9% und 2,3,4-Tris(trifluormethylthio)-5-trifluormethylthiophen (**2a**) in 4proz. Ausbeute. **2** und **2a** sind bei 20° geruchlose, leicht gelb gefärbte Flüssigkeiten, die thermisch und gegenüber feuchter Luft stabil sind. **3** kristallisiert in Form fahlgelber Kristalle, die bei 42,5° schmelzen.

Vergleicht man die durchgeführte Reaktion mit der von Krespan [8] analog durchgeführten Umsetzung von Hexafluorbutin-2 mit Schwefel, so muß man feststellen, daß andere Reaktionsschritte zu den isolierten Produkten führen müssen, denn im Falle der Umsetzung von **5** mit Schwefel wird 3,4-Bis(trifluormethylthio)-1,2-dithiet nicht beobachtet. Anders dagegen erhielt Krespan das entsprechende 3,4-Bis(trifluormethylthio)-1,2-dithiet als Hauptprodukt, und er konnte ferner zeigen, daß das Dithiet mit überschüssigem Hexafluorbutin-2 die beobachteten Ne-

Tabelle

¹H-, ¹⁹F- und ¹³C-NMR-Daten (δ_1 , δ_2) und Schmelzpunkte von **1a** bis **c**, **2**, Furan, Thiophen, Pyrrol und *N*-Chloropyrrol

	¹⁹ F Versch.	in ppm	¹³ C Versch.	in ppm	¹ H Versch. in ppm	Schmp. in °C		¹³ C Versch. in ppm	¹ H Versch. in ppm	Schmp. in °C
1a	42,16	$\Delta = 0,9$	123,2	$\Delta = 3,0$	9,62	17,5	Furan	109,6	6,3	-85,6
	43,26		126,2					142,6	7,4	
1b	41,41	$\Delta = 0,45$	128,1	$\Delta = 9,4$	—	43,0	Pyrrol	108,2	6,1	-24,0
	41,86		137,5					118,5	6,6	
1c	41,59	$\Delta = 1,31$	124,3	$\Delta = 7,1$	—	41,0	Thiophen	127,2	7,0	-38,2
	42,90		131,4					125,4	7,2	
2	41,81	$\Delta = 0,43$	136,3	$\Delta = 4,1$	—	14,5	<i>N</i> -Chloropyrrol	109,3	6,08	—
	42,24		140,40					124,0	6,60	
Mittelwerte	41,74	$\Delta = 0,83$	127,98	$\Delta = 5,9$	—	29,0				
	42,57		133,88							

benprodukte Tetrakis(trifluormethyl)-1,4-dithiin und daraus Tetrakis(trifluormethyl)thiophen bildet. Für eine abweichende Reaktionsweise spricht auch die Tatsache, daß sich **2** und **2a** bei der Photolyse von **5** isolieren lassen.

¹⁹F- und ¹³C-NMR spektroskopische Daten von **1a-c** und **2**.

In Tabelle 1 sind die chemischen Verschiebungen δ (CF₃), δ (¹³C) und die Schmelzpunkte der Verbindungen **1a-c** und **2** aufgeführt.

Die δ -Werte der ¹⁹F-NMR-Spektren zeigen eine ausgeprägte Übereinstimmung der Absolutwerte, sowie der Abstände der einzelnen Signale zueinander und differieren von den errechneten Mittelwerten um weniger als ein ppm. Eine gleich gute Vergleichbarkeit beobachtet man auch für die δ -Werte der ¹³C-Ringatome. Auch wenn die Abweichungen von den Mittelwerten hier etwas größer ausfallen, übersteigen sie nicht 8,5 ppm. Ebenso sind die Abstände der δ -Werte der nicht equivalenten ¹³C-Ringatome von gleicher Größenordnung. Bei den Schmelzpunkten beträgt die Abweichung vom Mittelwert etwa 12 bis 14° wobei die Werte von **1a** und **2** sowie **1b** und **1c** sehr gut übereinstimmen. Diese Ergebnisse zeigen, daß z. B. die Abschirmung der C-Atom des substituierten Fünfrings nahezu unverändert bleibt, wenn Chalkogene (Schwefel) durch chalkogenähnliche Reste (NH, NCl, NSCF₃) ersetzt werden. Eine solche Einheitlichkeit wird für die δ (¹³C)-Werte [9] und Schmelzpunkte der unsubstituierten Fünfringaromaten Furan, Thiophen, Pyrrol sowie *N*-Chloropyrrol [10] (siehe Tabelle) nicht beobachtet. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse müßte das bisher unbekannte Tetrakis(trifluormethylthio)furan einen Schmelzpunkt von etwa 29 ± 15° aufweisen. Die δ -Werte des ¹⁹F-NMR-Spektrum sollten bei 41,7 ± 1 und 42,3 ± 1 ppm, die δ (¹³C)-Verschiebungen bei 128 ± 10 und 134 ± 10 ppm auftreten.

EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren: Feststoffe als KBr-Preßlinge oder als Nujol bzw. Kel-F-Verreibungen; Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten; Gitterspektrophotometer Perkin-Elmer 325. Schwache Banden und Schultern werden nicht aufgeführt. NMR-Spektren sind mit einem Bruker WM 250 Spektrometer registriert worden. Als interner Standard diente für die Aufnahme von ¹⁹F-NMR-Spektren Hexafluorbenzol. Die erhaltenen Werte werden auf Trichlorfluormethan umgerechnet. Wenn nicht anders angegeben, diente Hexafluorbenzol auch als Lösungsmittel. Als interner Standard und Lösungsmittel ist für ¹³C-NMR-Messungen Deuteriochloroform verwendet worden. Positives Vorzeichen bedeutet Feldaufwärtsverschiebung relativ zum Standard. Die Massenspektren sind mit einem Varian MAT CH5, bei 70 eV und einer Emission von 100 A gemessen worden.

1-Chlor-2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (**1c**).

In einem mit Rührer und Tropftrichter ausgestatteten 250 ml Zweihalskolben werden 1 g (2,1 mmol) **1a** in 80 ml Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Unter Eiskühlung werden langsam 90 ml wässrige Natriumhypochloritlösung (16-18% aktives Chlor, pH 13) zugetropft. Nach dreistündigem Röhren bei 0° wird die organische Phase abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein farbloser Feststoff, der durch Sublimieren bei 10⁻³ Torr und 20° gereinigt wird. Ausbeute: 0,9 g (83%), farblose Kristalle, Schmp. 41°; ¹⁹F-NMR: $\delta_1 = 41,59$, $\delta_2 = 42,90$; ¹³C-NMR: Ringatome: $\delta_1 = 131,4$; $\delta_2 = 124,3$; Substituenten: $\delta_1 = 128,1$; $\delta_2 = 127,4$; IR: 1560 (m), 1504 (m), 1456 (m), 1302 (m), 1265 (m), 1167 (vs), 1105 (vs), 1050 (s), 756 (s), 667 (m), 475 (m), 457 (m) cm⁻¹; MS: (70 eV): m/e = 502 (63%, M⁺).

Anal. Ber. für C₈ClF₁₂NS₄ (501,8): C, 19,15; N, 2,8; S, 25,56. Gef: C, 19,30; N, 2,9; S, 25,4.

2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)thiophen (**2**), 2,3,4-Tris(trifluormethylthio)-5-trifluormethylthiothiophen (**2a**) und 3,4,5,6-Tetrakis(trifluormethylthio)-1,2-Dithiin (**3**).

In einem Cariusrohr werden 4 g (17,6 mmol) **5** und 0,3 g (9,4 mmol) Schwefel 12 Stunden auf 170° erhitzt. Alle flüchtigen Reaktionsprodukte werden bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum kondensiert und gaschromatographisch aufgetrennt (10% OV 17 auf Chromosorb P-AW 45-60 mesh, T = 140°). Es werden 0,8 g (19%) **2** und 0,15 g (4%) **2a** erhalten. Der nicht kondensierbare Rückstand wird in Ether aufgenommen und mit Aktivkohle erhitzt. Nach Filtration und Einengen des Filtrats bleiben 0,4 g (9%) **3** zurück. Es wird durch Sublimation im Vakuum gereinigt. Für die farblose Flüssigkeit **2** beträgt Schmp. 14,5°; ¹⁹F-NMR: $\delta_1 = 42,24$, $\delta_2 = 41,81$; ¹³C-NMR: Ringkohlenstoff: $\delta_1 = 136,3$; $\delta_2 = 140,4$; Substituenten: $\delta_1 = 128,1$; $\delta_2 = 127,6$; IR: 2270 (m), 1370 (m),

1356 (m), 1298 (m), 1174 (vs), 1155 (vs), 1110 (vs), 1099 (vs), 1043 (vs), 1010 (s), 897 (m), 756 (vs), 693 (m), 646 (m), 538 (m), 473 (s) cm^{-1} ; MS: (70 eV): $m/e = 484$ (100%, M^+).

Anal. Ber. für $\text{C}_8\text{F}_{12}\text{S}_5$ (484,4): C, 19,84; S, 33,1. Gef: C, 19,90; S, 33,2.

Die in 4% Ausbeute anfallende farblose Flüssigkeit **2a** weist nachfolgende physikalische Daten auf; ^{19}F -NMR: $\delta_2 = 42,7$, $\delta_3 = 42,0$, $\delta_4 = 41,8$, $\delta_5 = 55,4$. IR: 1493 (m), 1402 (s), 1301 (vs), 1270 (vs), 1201 (vs), 1153 (vs), 1105 (vs), 1050 (s), 958 (m), 846 (m), 763 (vs), 742 (s), 483 (m) cm^{-1} . MS: (70 eV): $m/e = 454$ (100%, M^+).

Anal. Ber. für $\text{C}_8\text{F}_{12}\text{S}_4$ (452,3): C, 21,24; S, 28,35. Gef: C, 21,00; S, 28,55.

Das in Form fahlgelber Kristalle erhaltene **3** wurde durch die nachfolgend aufgeführten physikalischen Daten charakterisiert: Schmp. $42,5^\circ$; ^{19}F -NMR: $\delta_2 = 40,8$ und $42,4$; IR: 1500 (s), 1446 (vs), 1156 (vs), 1098 (vs), 1013 (m), 971 (s), 909 (m), 752 (vs), 477 (s) cm^{-1} . MS: (70 eV): $m/e = 516$ (55%, M^+).

Anal. Ber. für $\text{C}_8\text{F}_{12}\text{S}_6$ (516,5): C, 18,60; S, 37,24. Gef: C, 18,8; S, 36,9.

LITERATUR UND NOTEN

[1] XVIII. Mitteilung: D. M. Ceacareanu, M. R. C. Gerstenberger und A. Haas, *J. Heterocyclic Chem.*, **22**, 281 (1985).

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

[3] D. M. Ceacareanu, M. R. C. Gerstenberger und A. Haas, *Chem. Ber.*, **116**, 3325 (1983).

[4] A. Haas, *Chemiker Z.*, **106**, 239 (1982).

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

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

[7] J. F. Harris und R. M. Joyce, U. S. Patent 3,062,839 (1962); *Chem. Abstr.*, **58**, 8907 (1963).

[8] C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3434 (1961).

[9] Sadtler, "Standard Carbon-13-NMR Spectra", Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, 1977.

[10] M. de Rosa, *J. Org. Chem.*, **47**, 1008 (1982).

English Summary.

Bis(trifluormethylthio)acetylene reacts with sulfur at 170° to yield tetrakis(trifluoromethylthio)thiophene, -1,2-dithiin and 2,3,4-tris(trifluoromethylthio)-5-trifluorothiophene. Sodium hyperchlorite forms with tetrakis(trifluoromethylthio)pyrrole in a slightly alkaline solution *N*-chlorotetrakis(trifluoromethylthio)pyrrole. Physical data of the newly synthesized products are provided.