

K. Cibura, M. R. C. Gerstenberger*, A. Haas* und B. Kirste**

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum, Postfach 102148, D-4630 Bochum, West Germany

**Freie Universität Berlin, Fachbereich Chemie (FB 21), Institut für Organische Chemie (WE 02), Takustr. 3, 1000 Berlin 33

Received July 18, 1984

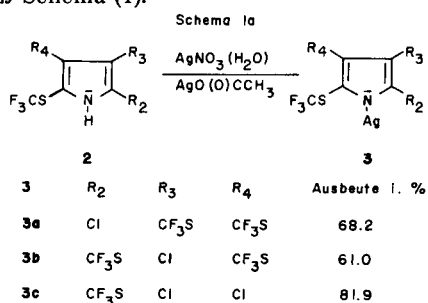
Umsetzungen von 2-Chlor-3,4,5-tris(trifluormethylthio)pyrrol (**2a**), 3-Chlor-2,4,5-tris(trifluormethylthio)pyrrol (**2b**) bzw. 3,4-Dichlor-2,5-bis(trifluormethylthio)pyrrol (**2c**) mit Silbernitrat/Silberacetat führten in guter Ausbeute zu den N-Silberverbindungen **3a** bis **c**. Verbindung **2b** reagiert mit Kaliumhydroxidlösung zum analogen N-Kaliumsalz **4**. Reaktionen der Silbersalze **3a** und **b** mit Jod lieferten die Dimeren 2,2'-Dichlor-3,3',4,4',5,5'-hexakis(trifluormethylthio)-2,2'-bi-2H-pyrrolyl (**5a**) bzw. 3,3'-Dichlor-2,2',4,4',5,5'-hexakis(trifluormethylthio)-2,2'-bi-2H-pyrrolyl (**5b**). Die Dimeren zerfallen in Lösung in Pyrrolyl-Radikale; 3-Chlor-2,4,5-Tris(trifluormethylthio)pyrrolyl wurde ESR- und ENDOR-spektroskopisch vermessen, Kopplungskonstanten werden angegeben. Für die neu dargestellten Verbindungen werden Schmelzpunkte, ¹⁹F-NMR- und IR-Spektren angegeben.

J. Heterocyclic Chem., 22, 1689 (1985).

2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (**1**) zeichnet sich durch ein hohes Maß an thermischer Stabilität [2], sowie ein spezifisches chemisches Eigenschaftsspektrum aus, das durch den Stickstoff als vorherrschendes Reaktionszentrum gekennzeichnet ist [2-5]. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu dem analogen 2,3,4,5-Tetrachlorpyrrol, dessen thermische Empfindlichkeit und unübersichtliches Reaktionsverhalten dokumentiert wurde [6]. Gemischt Chlor/Trifluormethylthio-substituierte Pyrrole [7] wurden daher u. a. mit dem Ziel synthetisiert, Übergänge zwischen diesen konträren Eigenschaften zu etablieren.

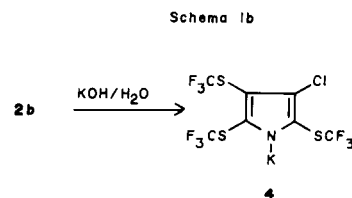
Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Frage, inwieweit typische Reaktionen von **1** in analoger Form ablaufen, wenn Trifluormethylthio-Gruppen in unterschiedlichen Ringpositionen durch Chlor ersetzt werden. Exemplarisch wurden hierzu die Salzbildung, die Dimerisierung, sowie der Zerfall der Dimeren in Pyrrolyl-Radikale untersucht - Reaktionen, die das besondere chemische Verhalten von **1** als das eines parahalogenen [8] höherer Ableitung besonders signifikant aufzeigen.

Analog zu **1** bilden 2-Chlor-3,4,5-tris(trifluormethylthio)pyrrol (**2a**), 3-Chlor-2,4,5-tris(trifluormethylthio)pyrrol (**2b**) und 3,4-Dichlor-2,5-bis(trifluormethylthio)pyrrol (**2c**) mit Silbernitrat/Silberacetat die entsprechenden Silbersalze **3a-c** gemäß Schema (1):



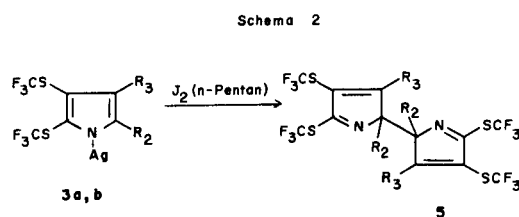
Auffällig bei dieser Umsetzung ist der, im Gegensatz zur analogen Reaktion von **1**, notwendige Einsatz des Puffers Silberacetat. Dies weist auf eine geringere Säurestärke von **2a** bis **c** gegenüber **1** hin. Verbindungen **3a** bis **c** fallen als farblose kristalline Festkörper, mit Ausnahme von **3c** (Zersetzung schon bei Raumtemperatur) analysenrein an. Verbindung **3c** erweist sich auch insofern als thermolabil, als im Massenspektrum praktisch ausschließlich die Signale eines Dimers mit unbekannter Struktur beobachtet werden.

Von **2b** wurde in Anlehnung an **1** [5] auch ein Kaliumsalz in 82% Ausbeute **4** gemäß Scheme (1) dargestellt:

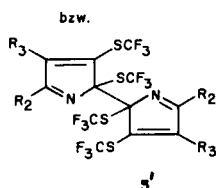


Verbindung **4** fällt als farbloser, hygroskopischer Feststoff an, dessen thermische Stabilität geringer als die des Kaliumsalzes von **1** ist: schon am Schmelzpunkt (145-146°) zersetzt es sich partiell unter Braunfärbung.

Reaktion von **3a** bzw. **3b** mit Jod in absolutem n-Pentan führte - wiederum in Analogie zu der entsprechenden Reaktion des Silberderivats von **1** [4] - zu den Dimeren **5a** und **5b** gemäß Schema (2):



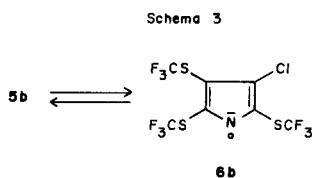
5/5'	R ₂	R ₃	Ausbeute in %
a	Cl	CF ₃ S	31.3
b	CF ₃ S	Cl	19.7



Die C-C-Verknüpfung der beiden Pyrrol-Ring in α -Position, die zur Punktsymmetrie der Dimeren-Moleküle führt, läßt sich eindeutig anhand der ¹⁹F-NMR-Spektren und deren Ähnlichkeit mit den Signalen des Dimers von **1** [4] belegen. Unklar bleibt, ob es sich um die 2,2'- (**5**) oder die 5,5'-verknüpften Isomeren (**5'**) handelt. Diese Frage läßt sich mit den gängigen spektroskopischen Analysemethoden nicht beantworten. Aus sterischen Gründen wird **5** bevorzugt.

Lösungen von **5a** bzw. **5b**, z. B. in *n*-Pentan, weisen ebenso wie die Schmelzen eine orange bis rote Farbe auf, die auf die Existenz radikalischer Spezies [4] schließen läßt. Zur näheren Charakterisierung sind Lösungen von **5b** exemplarisch ESR- und ENDOR-spektroskopisch untersucht worden.

Das 3-Chlor-2,4,5-tris(trifluormethylmercapto)pyrrolyl-Radikal **6** liegt (in Lösung) bei Raumtemperatur nahezu ausschließlich in dimerer Form vor,



so daß zur ESR- und ENDOR-spektroskopischen Untersuchung erhöhte Temperaturen (ca. 100°) erforderlich sind. Allerdings ist die Radikalkonzentration auch bei diesen erhöhten Temperaturen gering, und die Radikallösung ist infolge von Zerfallsreaktionen wenig haltbar (irreversible Braunfärbung; Begrenzung der Meßzeit auf ca. eine Stunde). Dennoch gelang die Aufnahme von ENDOR-Spektren (Mineralöl SHELL Ondina, 380 K), die eindeutig drei Paare von ¹⁹F-ENDOR-Linien symmetrisch zur freien Fluorfrequenz (13.76 MHz) zeigten (Signal-Rausch-Verhältnis ca. 3:1 bis 5:1; Kopplungskonstanten 4.62, 3.90 und 0.45 MHz \pm 10 KHz). Infolge des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses konnten ¹⁴N-ENDOR-Linien nicht aufgefunden werden, aus dem gleichen Grunde wurde auch auf die Aufnahme von TRIPLE-Spektren verzichtet.

Bei 380-400 K (Lösungsmittel: Mineralöl oder *o*-Terphenyl) konnten auch strukturierte ESR-Spektren aufgenommen werden. Auffällig ist die Asymmetrie der Spektren, d. h., die Tieffeldseite ist besser aufgelöst als die Hochfeldseite. Eine Erklärung dafür könnte in einem asymmetrischen Linienbreiteneffekt [9] liegen. Hiergegen spricht allerdings, daß ein derartiger Effekt im Falle des

verwandten Radikals von **1** unter vergleichbaren Bedingungen nicht beobachtet wurde [4]. Folglich kann nicht ausgeschlossen werden, daß unter den Meßbedingungen noch eine zweite radikalische Spezies vorlag. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß der Habitus der ESR-Spektren in den beiden Lösungsmitteln Mineralöl und *o*-Terphenyl gleich war. Infolge der unzureichenden Auflösung, der geschilderten Asymmetrie und der Unsicherheit bezüglich der Randlinien war es nicht möglich, den ESR-Spektren die ¹⁴N- und die ³⁵Cl/³⁷Cl-Kopplung in eindeutiger Weise zu entnehmen. Zahlreiche simulationsversuche führten nicht zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich **2a,b,c** im großen und ganzen chemisch ähnlich verhalten wie **1**. Alle bilden Silbersalze, deren Stabilität allerdings mit steigendem Chlorgehalt der Ausgangsverbindungen schnell abnimmt. Verbindung **5a** und **5b** zerfallen in Radikale **6a** und **6b**, wobei **6b** ESR- und ENDOR-spektroskopisch vermessen wurde. Dabei zeigte sich, daß die Bildung von **6b** offenbar komplexeren Gesetzmäßigkeiten unterliegt, als es ein einfaches Zerfalls-Rekombinations-Gleichgewicht vermuten läßt.

Das aus **2b** und einer wässrigen Kaliumhydroxidlösung hergestellte 3-Chlor-2,4,5-tris(trifluormethylthio)pyrrolylkalium (**4**) ist thermisch instabiler als Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrolylkalium und weist einen niedrigeren Zersetzungspunkt auf. Somit kommt **2a** und **b** im Rahmen des Elementverschiebungsprinzips [8] der Charakter von Parahalogenen höherer Ordnung zu (Säurenatur, Salzbildung, Dimerisierung). Allerdings spielen auf Grund des steigenden Chlorgehaltes Nebenreaktionen eine Rolle, die das Reaktionsverhalten zunehmend komplizieren. Die Paraelement-Element-Beziehung verliert zwangsläufig an Tragfähigkeit, je mehr Sekundärreaktionen die betrachteten Atomgruppen zulassen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines.

¹⁹F-NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, auf einem Bruker HX-60/5-Spektrometer in Hexafluorbenzol bei 20° registriert. Die Messung der chemischen Verschiebungen erfolgte in ppm relativ zum inneren Standard Hexafluorbenzol. Die angegebenen chemischen Verschiebungen sind auf den Standard Fluortrichlormethan ($\delta = 0$ ppm) umgerechnete Werte, wobei positive Werte einer Verschiebung feldaufwärts von Fluortrichlormethan entsprechen. Angabe der Kopplungskonstanten *J* in Hz.

Geräte:

Die ESR-Spektren wurden mit einem Bruker ER 200 D- oder ER 220 D-Spektrometer aufgenommen. ENDOR-Spektren wurden mit einem breitbandigen Spektrometer aufgenommen, das aus einem AEG-20 XT- oder einem Bruker ER 220 D-ESR-Spektrometer mit einem Bruker ENDOR-Resonator (ER 200 ENB) und einem selbst aufgebauten ENDOR-Zusatz besteht [10]. -IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitter-Spektro-

photometer; Schultern und schwache Banden werden nicht aufgeführt.

2-Chlor-3,4,5-tris(trifluormethylthio)pyrrol-1-yl-silber **3a**.

Verbindung **2a** (2.55 g, 6.4 mmol) werden über Nacht zu einer Lösung von 2 g Silbernitrat und 2 g Silberacetat in 60 ml Wasser zugetropft. Der zunächst vorliegende Bodenkörper von Silberacetat geht dabei in Lösung. Der entstandene weiße, feinverteilte Niederschlag wird abfiltriert, mehrfach mit Wasser und *n*-Pentan gewaschen und über Nacht i. Vak. getrocknet; Ausbeute, 2.2 g (68%), Zersp., ca. 240°; ¹⁹F-NMR (Hexafluorbenzol/Aceton 1:1): 42.93 (qu), 43.67 (m), 43.87 (qu); IR (Nujol-Verreibungen): 1415 (s), 1338 (m), 1245 (m), 1163 (vs), 1138 (vs), 1095 (vs), 1050 (m), 1010 (s), 757 (s), 603 (m) cm⁻¹.

Anal. Ber. für C₇NCIF₃S₃Ag (508.6): C, 16.5; N, 2.8. Gef.: C, 16.4; N, 2.9.

3-Chlor-2,4,5-tris(trifluormethylthio)pyrrol-1-yl-silber **3b**.

Darstellung analog **3a** aus 2.92 g (7.3 mmol) **2b**, Ausbeute, 2.25 g (61%, d. Th.) Zersp., ca. 192°; ¹⁹F-NMR (Hexafluorbenzol/Aceton 1:1): 42.74 (qu), 42.95 (s), 43.69 (qu); IR (Nujol-Verreibung): 1430 (m), 1292 (m), 1190 (vs), 1175 (vs), 1140 (vs), 1095 (vs), 1045 (s), 1012 (s), 758 (s), 461 (m) cm⁻¹.

Anal. Ber. für C₇NCIF₃S₃Ag (508.6): C, 16.5; N, 2.8. Gef.: C, 16.3; N, 2.8.

3,4-Dichlor-2,5-bis(trifluormethylthio)pyrrol-1-yl-silber **3c**.

Darstellung analog **3a** aus 1.5 g (3.4 mmol) **2c**, Ausbeute, 1.62 g (81.9% d. Th.); ¹⁹F-NMR (Hexafluorbenzol/Aceton 1:1): 43.23 (s); IR (Nujol-Verreibungen): 1420 (m), 1299 (m), 1280 (s), 1260 (m), 1208 (vs), 1178 (vs), 1132 (vs), 1100 (vs), 1042 (s), 1019 (s), 758 (s), 462 (m) cm⁻¹.

Anal. Ber. für C₆NC₂F₆S₂Ag (443.0): C, 16.3; N, 3.2. Gef.: C, 16.6; N, 3.3.

3-Chlor-2,4,5-tris(trifluormethylthio)pyrrol-1-yl-kalium **4**.

Fünf g (12.5 mmol) **2b** werden mit 20 ml 50 proz. Kalilauge 12 h digeriert, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, im Vakuum getrocknet, anschließend in absolutem Dioxan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand sorgfältig getrocknet, Ausbeute, 4.5 g (82% d. Th.), Schmp, 145-146° Zers.; ¹⁹F-NMR (Dioxan/Hexafluorbenzol 1:1): 43.32 (qu), 43.36 (m), 44.82 (qu), J (F,F) = 2.1 Hz; IR (Kaliumbromid-Preßling): 1405 (m), 1257 (m), 1203 (s), 1181 (vs), 1160 (vs), 1143 (vs), 1085 (vs), 1028 (s), 970 (s), 741 (m), 453 (m) cm⁻¹.

Anal. Ber. für C₇NCIF₃S₃K (439.8): C, 3.18; N, 19.12. Gef.: C, 3.23; N, 19.40.

2,2'-Dichlor-3,3',4,4',5,5'-hexakis(trifluormethylthio)-2,2'-bi-2H-pyrrolyl **5a**.

Verbindung **3a** (1.5 g, 3 mmol) werden 12 h bei 10⁻³ Torr und 100° in einem 250 ml-Schlenk-Kolben getrocknet. Anschließend werden an einer Vakuumlinie 40 ml wasserfreies *n*-Pentan aufkondensiert und nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur 370 mg (1.5 mmol) fein pulverisiertes Jod unter Argon zugesetzt. Man läßt 12 h bei starkem Rühren reagieren. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und mit wenig kaltem *n*-Pentan gewaschen. Der gelbe Feststoff wird mehrere Male mit heißem *n*-Pentan extrahiert und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt. Der zu-

rückbleibende farblose Feststoff wird aus *n*-Hexan umkristallisiert; Ausbeute, 400 mg (31% d. Th.), Schmp, 140.5-141°; ¹⁹F-NMR: 36.66 (qu), 38.66 (qu), 39.46 (s); IR (Kaliumbromid-Verreibung): 1569 (s), 1565 (s), 1205 (vs), 1192 (vs), 1178 (vs), 1166 (vs), 1143 (vs), 1126 (s), 1095 (vs), 1073 (vs), 1040 (s), 899 (m), 801 (m), 765 (m), 760 (m) cm⁻¹.

Anal. Ber. für C₁₄N₂Cl₂F₁₈S₆ (801.4): C, 21.0; N, 3.5. Gef.: C, 20.8; N, 3.3.

3,3'-Dichlor-2,2',4,4',5,5'-hexakis(trifluormethylthio)-2,2'-bi-2H-pyrrolyl **5b**.

Darstellung analog **5a** aus 2.2 g (4.3 mmol) **3b** und 500 mg (2 mmol) J₂, Ausbeute, 340 mg (20% d. Th.), Schmp, 109-110°; ¹⁹F-NMR: 37.74 (m), 38.13 (m), 38.54 (m); IR (Kaliumbromid-Verreibung): 1574 (s), 1511 (m), 1220 (s), 1191 (vs), 1186 (vs), 1175 (vs), 1161 (vs), 1149 (vs), 1115 (vs), 1096 (vs), 1027 (m), 999 (m), 931 (m), 892 (m), 810 (m), 768 (s), 760 (s), 460 (m) cm⁻¹.

Anal. Ber. für C₁₄N₂Cl₂F₁₈S₆ (801.4): C, 21.0; N, 3.5. Gef.: C, 20.7; N, 3.5.

LITERATUR UND NOTEN

- [1] XX. Mitteilung: A. Haas und T. Maciej, *Z. anorg. allg. Chem.*, **524**, 33 (1985).
- [2] S. Dorn, P. Eggenberg, M. R. C. Gerstenberger, A. Haas, U. Niemann und P. Zobrist, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 1442 (1979).
- [3] M. R. C. Gerstenberger, A. Haas und F. Liebig, *J. Fluorine Chem.*, **19**, 461 (1982).
- [4] M. R. C. Gerstenberger, A. Haas, B. Kirste, C. Krüger und H. Kurreck, *Chem. Ber.*, **115**, 2540 (1982).
- [5] D. M. Ceacareanu, M. R. C. Gerstenberger und A. Haas, *Chem. Ber.*, **116**, 3325 (1983).
- [6] G. L. Ciamician und P. Silber, *Ber.*, **16**, 2388 (1883).
- [7] D. M. Ceacareanu, M. R. C. Gerstenberger und A. Haas, *J. Heterocyclic Chem.*, **22**, 281 (1985).
- [8] A. Haas, *Chem. Z.*, **106**, 239 (1982).
- [9] A. Hudson und G. R. Luckhurst, *Chem. Rev.*, **69**, 191 (1969).
- [10] H. J. Fey, H. Kurreck und W. Lubitz, *Tetrahedron*, **35**, 905 (1979).

English Summary.

2-Chloro-3,4,5-tris(trifluoromethylthio)pyrrole (**2a**), 3-Chloro-2,4,5-tris(trifluoromethylthio)pyrrole (**2b**) and 3,4-Dichloro-2,5-bis(trifluoromethylthio)pyrrole (**2c**) react with silver nitrate/silver acetate in good yield to give the corresponding *N*-silver salts **3a-c**. Compound **2b** forms with an aqueous potassium hydroxide solution the *N*-potassium salt **4**. Compounds **3a** and **3b** react with iodine to give the dimers 2,2'-dichloro-3,3',4,4',5,5'-hexakis(trifluoromethylthio)-2,2'-bi-2H-pyrrolyl (**5a**) and 3,3'-dichloro-2,2',4,4',5,5'-hexakis(trifluoromethylthio)-2,2'-bi-2H-pyrrolyl (**5b**). The dimers dissociate in solution to the corresponding pyrrolyl radicals. The esr and endor spectra of 3-chloro-2,4,5-tris(trifluoromethylthio)pyrrolyl were measured; coupling constants are given. For the newly prepared substances melting-points, ¹⁹F-nmr and ir spectroscopical data are provided.