

TRIFLUORTHIOACETALDEHYD

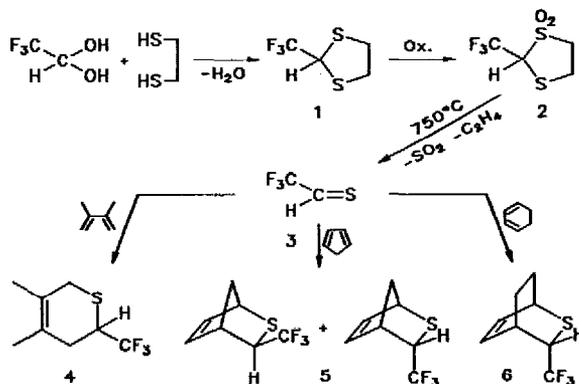
Bernhard Schuler und Wolfgang Sundermeyer*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

ABSTRACT: The extremely reactive trifluorothioacetaldehyde, CF_3CHS , was synthesized and its existence was proved by spectroscopic methods and Diels-Alder reactions.

Erst in jüngster Zeit gelang die Darstellung einzelner Vertreter monomerer Thioaldehyde, wobei ihre starke Neigung zur Oligo- bzw. Polymerisation nur durch sterisch anspruchsvolle Gruppen oder Elektronenentzug aus der labilen CS-Doppelbindung durch mesomere Effekte verringert werden konnte^[1]. Als besonders polymerisationsfreudig erwies sich der Trifluorthioacetaldehyd (**3**). Auf die mögliche Existenz von **3** konnte bislang nur auf Grund eines analysengleichen Polymeren geschlossen werden^[2].

Setzt man Trifluoracetaldehyd-Hydrat mit 1,2-Ethandithiol und BF_3 -Etherat als Dehydratisierungsmittel in Chloroform bei Siedetemperatur um^[3], so erhält man das 2-Trifluormethyl-1,3-dithiolan **1**^[4]. Dieses kann in einem Reaktionsschritt im Zweiphasensystem Wasser/Dichlormethan in Gegenwart von Essigsäure/ 18 Cr 6 durch Kaliumpermanganat zum 2-Trifluormethyl-1,3-dithiolan-1,1-dioxid **2**^[5] oxidiert werden. Im Rahmen unserer Untersuchungen der Vakuum-Thermolyse S-oxidierter 1,3-Dithiolane^[6] zur Synthese CS-ungesättigter Verbindungen erhielten wir nun ausgehend von **2** den Trifluorthioacetaldehyd (**3**)^[7], der durch die sonst übliche Spaltung von 1,3-Dithiolanen mit Basen^[8] nicht zugänglich war.



Die Bedingungen der Thermolyse wurden durch direkte Kopplung mit dem Massenspektrometer ermittelt, wobei **3** sich als unerwartet stabil erwies. Die optimale Umsetzung von **2** erfolgte bei 750°C , und auch bei $8-900^\circ\text{C}$ traten noch keine Zersetzungsprodukte von **3** auf. Demgegenüber polymerisiert das tiefrosa gefärbte Produkt in fester Phase bereits bei -196°C in wenigen Minuten zu einer farblosen plastischen Masse. Neben dem Massenspektrum konnte auch das IR-Spektrum von **3** in einer Argon-Matrix vermessen werden, und sogar photolytisch ist **3** bei einstündiger Vakuum-UV-Bestrahlung unter diesen Bedingungen stabil.

Trotz der extremen Polymerisationsneigung gelang uns auch der chemische Beweis für die Existenz von **3**, indem die N₂-verdünnten Pyrolysegase direkt in eine auf -78°C gekühlte Dichlormethanolösung verschiedener 1,3-Diene eingeleitet wurden. Selbst bei den dadurch erreichten niedrigen Konzentrationen von **3** in dieser Lösung erhält man vornehmlich dessen Polymeres. Erst wenn man die offensichtlich über radikalische Zwischenstufen ablaufende Polymerisation durch Zusatz von Radikalfängern verhindert, führen die [2 + 4]-Cycloadditionen zu guten Ausbeuten. Auf diese Weise erhielten wir aus **3** mit 2,3-Dimethylbutadien, Cyclopentadien und 1,3-Cyclohexadien die Diels-Alder-Addukte **4**, **5** (95% endo-Produkt) und **6** (100% endo-Produkt)^[9].

LITERATURZITATE UND ANMERKUNGEN

- [1] J. Voss in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie, Band E 11, Thieme, Stuttgart, 1985, S. 188.
- [2] E.I. du Pont de Nemours Comp. (Erf.: J.F. Harris) US-Pat. 3 047 545 v. 19.6.59/31.7.62.
- [3] R.K. Olson, J.O. Currie jr. in S. Patai, Ed., The Chemistry of the Thiol Group, Part 2, John Wiley & Sons, New York 1974, S. 519.
- [4] **1**: Sdp.: 60°C (20 Torr); IR: 1312, 1261, 1163, 1113. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 3.30 (q, ⁵J(H,F) = 1 Hz, 4H), 4.75 (q, ³J(H,F) = 7.5 Hz, 1H); ¹⁹F-NMR (84.3 MHz, CDCl₃): -72.2 (dp, ³J(H,F) = 7.5 Hz, ⁵J(H,F) = 1 Hz). MS: 174(M⁺, 82), 155(4), 146(3), 105(100), 45(71).
- [5] **2**: Sdp.: 67°C (0.01 Torr); IR: 1355, 1308, 1262, 1248, 1190, 1122. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 3.33 (m, 4H), 4.41 (q, ³J(H,F) = 7.3 Hz, 1H). ¹⁹F-NMR (84.3 MHz, CDCl₃): -67.6 (d, ³J(H,F) = 7.3 Hz). MS: 206(M⁺, 18), 142(14), 114(66), 45(100).
- [6] B. Schuler, Dissertation, Universität Heidelberg 1989.
- [7] **3**: Matrix-IR-Spektrum (Ar, 10 K): 1144, 1155, 1290, 1292, 1355. MS: 114(M⁺, 72), 113(4), 95(8), 94(5), 69(11), 45(100).
- [8] E. Schaumann, Bull. Soc. Chim. Belg. **95** (1986) 995; Perspectives in the Organic Chemistry of Sulfur, B. Zwanenburg, A.J.H. Klunder, Ed., Elsevier Science Publ. B.V., Amsterdam, 1987, S. 251.
- [9] **4**: (3,6-Dihydro-2-trifluormethyl-4,5-dimethyl-2H-thiin): Sdp.: 194°C; IR: 1340, 1321, 1285, 1272, 1257, 1229, 1188, 1179, 1161, 1121, 1097. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 1.70(s, 6H), 2.37(m, 2H), 3.07 (s, breit, 2H), 3.36(m, 1H). ¹⁹F-NMR (84.3 MHz, CDCl₃): -71.1(d, ³J(H,F) = 8.3 Hz). MS: 196(M⁺, 100), 181(93), 147(31), 85(29), 67(40).
- 5**: (3-Trifluormethyl-2-thiabicyclo[2,2,1]hept-5-en): Sdp.: 163°C; IR: 1353, 1331, 1280, 1158, 1133, 1117, 1100, 789. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 1.64(m, 2H), 3.66(m, 1H), 4.13(s, 1H), 4.20(dq, ³J(H,F) = 8.6 Hz, J = 3.7 Hz, 1H), 5.81(m, 1H), 6.47(dd, J = 5.6 Hz, 2.9 Hz, 1H). ¹⁹F-NMR (84.3 MHz, CDCl₃): -65.4(d, ³J(H,F) = 8.6 Hz) (95%), -66.6(d, ³J(H,F) = 8.6 Hz) (5%). MS: 180(M⁺, 46), 147(36), 66(100).
- 6**: (3-Trifluormethyl-2-thiabicyclo[2,2,2]oct-5-en): Sdp.: 192°C; IR: 1352, 1330, 1278, 1224, 1143, 1114, 723. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 1.55(m, 3H), 2.05(m, 1H), 3.25(m, 1H), 3.47(m, 1H), 3.80(dq, ³J(H,F) = 8.5 Hz, J = 2.7 Hz, 1H), 6.10(dd, J = 7.8 Hz, 7.0 Hz, 1H), 6.61(dd, J = 7.8 Hz, 1H). ¹⁹F-NMR (84.3 MHz, CDCl₃): -70.4(d, ³J(H,F) = 8.5 Hz). MS: 194(M⁺, 44), 97(46), 80(33), 79(100).

(Received in Germany 22 May 1989)