

## [4 + 2]-Cycloadditionsprodukte von Perfluororgano-N-sulfinylaminen und deren Oxidation

Ulrich Jäger und Wolfgang Sundermeyer\*

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

Eingegangen am 11. Juni 1986

Perfluororgano-*N*-sulfinylamine **1a–c** ( $R_f$ –NSO,  $R_f$  = CF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, CF<sub>3</sub>CO) reagieren mit Dimethylbutadien als typischem Beispiel eines aktivierten Dien unter Bildung der 3,6-Dihydro-4,5-dimethyl-2*H*-1,2-thiazin-1-oxide **2a–c**. Durch Oxidation von **2a** und **2b** mit *m*CPBA erhält man das Epoxid **4a** und die Epoxysultame **5a** und **5b**. Durch alkalische Hydrolyse von **2b** wird das Pyrrol **3b** erhalten.

### [4 + 2]-Cycloaddition Products of Perfluoroorgano-*N*-sulfinylamines and their Oxidation

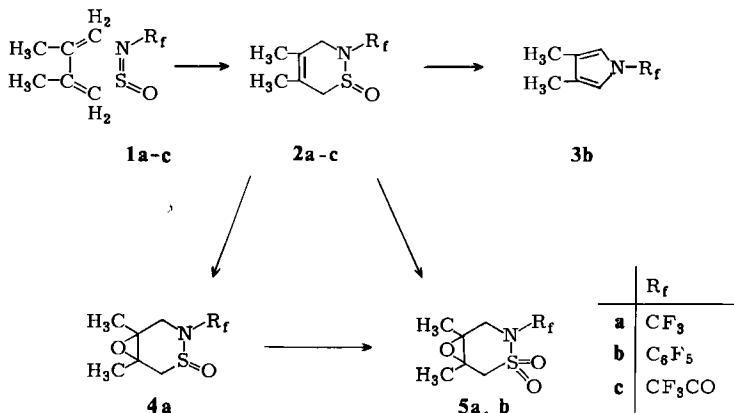
Perfluoroorgano-*N*-sulfinylamines **1a–c** ( $R_f$ –NSO,  $R_f$  = CF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, CF<sub>3</sub>CO) react with dimethylbutadiene as an example of an activated diene under formation of 3,6-dihydro-4,5-dimethyl-2*H*-1,2-thiazine 1-oxides **2a–c**. By oxidation of **2a** and **2b** with *m*CPBA the epoxide **4a** and the epoxysultames **5a** and **5b**, respectively, are obtained. The pyrrole **3b** is formed by alkaline hydrolysis of **2b**.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktionen perfluorierter Heterorükumulene interessiert uns deren Verhalten bei Cycloadditionen. So konnten wir bei der Umsetzung von *N*-Sulfinylaminen mit Bis(trifluormethyl)keten 1,2-Thiazan-3-on-1-oxide erhalten<sup>1)</sup>. Durch [4 + 2]-Cycloaddition von Perfluororgano-*N*-sulfinylaminen mit 2,3-Dimethylbutadien, das wir nur beispielhaft als typisches aktiviertes Dien wählten, erhielten wir die entsprechenden 3,6-Dihydro-2*H*-1,2-thiazin-1-oxide. Durch so geartete Reaktionen wäre die Einführung von fluorierten Substituenten beispielsweise in Wirkstoffe möglich.

Die Reaktion von Dimethylbutadien mit *N*-Sulfinylaminen wurde erstmals von Wichterle und Roček beschrieben<sup>2)</sup>. In der Zwischenzeit wurde in einigen Veröffentlichungen<sup>3)</sup> über Reaktionen von verschiedenen Butadienen mit akzeptorsubstituierten *N*-Sulfinylaminen berichtet. Roesky et al.<sup>4)</sup> erhielten bei der Umsetzung von *N*-(Trifluormethylsulfonyl)sulfinylamin und *N*-(Fluorsulfonyl)sulfinylamin mit Dimethylbutadien nur offenkettige Produkte.

Das Cycloaddukt **2a** entsteht in guter Ausbeute aus **1a**<sup>5)</sup> und Dimethylbutadien ohne Lösungsmittel bei 0 °C. Das Öl kristallisiert beim Anreiben bzw. mehrmaligen Abkühlen auf –78 °C aus. Der erhaltene Feststoff kann im Hochvakuum bei 30 °C sublimiert werden. Beim Aufbewahren an der Luft tritt nach wenigen Tagen unter Braunfärbung Zersetzung ein. Im Vakuum dagegen ist die Substanz unbegrenzt haltbar.

Im Gegensatz zu **1a** reagiert **1b**<sup>6)</sup> nicht spontan mit Dimethylbutadien. Wird die Reaktionsmischung ohne Lösungsmittel erhitzt, tritt Braunkärbung und Zersetzung ein. Man erhält **2b** nach mehrstündigem Erhitzen der Edukte in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein braunes Öl zurück, das nach einigen Tagen im Kühlschrank kristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan kann **2b** in farblosen rechteckigen Kristallen erhalten werden.



Bei der Darstellung von **2c** wurde das Edukt **1c** wegen dessen hoher Zersetzungslöslichkeit nicht isoliert. Wir stellten es nach Lit.<sup>7)</sup> bei  $-30^{\circ}\text{C}$  her und setzten es sofort bei dieser Temperatur mit Dimethylbutadien um. Trotz dieser schonenden Arbeitsweise konnte **2c** nur in mäßigen Ausbeuten gewonnen werden, die in etwa den Literaturangaben für **1c** entsprechen. Nach mehrmaliger Hochvakuum-Sublimation erhält man das Addukt in farblosen Nadeln. Alle Addukte wurden NMR-, IR- und massenspektroskopisch vermessen.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren treten dabei für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen Multipletts mit großer Linienbreite auf. Eine genaue Ermittlung der Kopplungsmuster ist daher nicht möglich. Die Zahl der Linien lässt auf zwei AB-Systeme schließen. NMR- sowie IR-Daten deuten auf eine cyclische Struktur hin. Die Umsetzung von **1a – c** mit weniger reaktiven Dienen wie Anthracen führte nicht zur Bildung von Cycloaddukten.

### Oxidation von 2a + b

Im folgenden versuchten wir, die 3,6-Dihydro-2H-1,2-thiazin-1-oxide **2a** + **b** zu oxidieren, um die entsprechenden 3,6-Dihydro-2H-1,2-thiazin-1,1-dioxide zu erhalten, die als Addukte der monomeren *N*-Sulfonylamine anzusehen sind. **2a** reagiert mit *m*CPBA bei 0°C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu **4a**. Im ersten Schritt ist hier also die aktivierte C=C-Doppelbindung und nicht die S=O-Gruppe angegriffen worden. Den Beweis für das Epoxid **4a** liefert vor allem das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. Die Signale der C-Atome 4 und 5 sind deutlich zu höherem Feld verschoben, verglichen mit denen der C=C-Doppelbindung im Edukt **2a**. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt

für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen jeweils zwei Dubletts, entsprechend zwei AB-Systemen mit sehr viel geringerer Linienbreite als bei **2a**.

Setzt man **4a** mit einem weiteren Äquivalent *m*CPBA unter Rückfluß in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  um, so erhält man das Epoxysultam **5a**. Die gleiche Verbindung kann auch aus **2a** durch Reaktion mit zwei Äquivalenten *m*CPBA dargestellt werden. Die Reinigung erfolgt jeweils durch Hochvakuum-Sublimation und Umkristallisation aus Cyclohexan.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5a** sind die Signale erwartungsgemäß weiter zu tieferem Feld verschoben. Eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe erscheint als ein einziges etwas verbreiteres Signal, während die andere in zwei Dubletts aufspaltet.

Bei der Oxidation von **2b** mit *m*CPBA konnte als Zwischenstufe nicht das Epoxid isoliert werden. Tropft man eine Lösung der Persäure in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur zu **2b**, gelöst in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , so tritt unter Erwärmung bis zum Rückfluß Reaktion ein und *m*CBA fällt aus. Als Produkt erhält man das Epoxysultam **5b** in farblosen Kristallen, die aus Cyclohexan umkristallisiert werden können. Im Unterschied zu **5a** erscheinen hier beide  $\text{CH}_2$ -Gruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als AB-Systeme mit jeweils zwei Dubletts. Auch das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Besonderheit. Im Edukt **2b** werden für die *o*-, *m*- und *p*-Fluoratome des Pentafluorphenyl-Restes 3 Signale im Verhältnis 2:2:1 beobachtet; die beiden *o*-Fluoratome sind also äquivalent. In **5b** erhält man 4 Signale im Verhältnis 1:1:1:2, was auf eine Nichtäquivalenz der *o*-Fluoratome hindeutet, hervorgerufen durch die eingeschränkte Drehbarkeit des großen Pentafluorphenyl-Restes.

## Hydrolyse von **2b**

Bei der Hydrolyse von **2b** fanden wir, daß bei halbstündigem Erhitzen in  $\text{KOH}/\text{Ethanol}$  bei  $70^\circ\text{C}$  3,4-Dimethyl-1-(pentafluorphenyl)pyrrol (**3b**) entsteht, das aus einem  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch umkristallisiert werden kann. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von *Roček*<sup>8)</sup>, der bei der alkalischen Hydrolyse von 2-Aryl-3,6-dihydro-2*H*-1,2-thiazin-1-oxiden ebenfalls *N*-Arylpyrrole erhielt. Weiteres Erhitzen der Reaktionsmischung führt dagegen zu einem Angriff von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\ominus$  auf den Pentafluorphenyl-Ring unter Bildung des *para*-substituierten Produktes, was hier aber nicht weiter untersucht wurde.

Herrn Dr. *R. Geist* danken wir für die massenspektrometrischen Messungen. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und der *Fonds der Chemischen Industrie* stellten Sachmittel, die *BASF AG* und die *Hoechst AG* Chemikalien dankenswerterweise zur Verfügung.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren: Jeol FX-90 Q, TMS bzw.  $\text{CFCl}_3$  interner Standard,  $\delta$  (in ppm) mit negativem Vorzeichen nach hohem Feld hin verschoben. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 457; vs = sehr stark, s = stark, sh = Schulter, m = mittel, w = schwach, br = breit. — Massenspektren: 7070 VG. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — Schmelzpunkte: Unkorrigiert.

**3,6-Dihydro-4,5-dimethyl-2-(trifluormethyl)-2*H*-1,2-thiazin-1-oxid (2a):** In einem 25-ml-Kolben mit aufgesetztem Hahn werden 0.6 g (7.3 mmol) 2,3-Dimethylbutadien vorgelegt,

auf  $-196^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und evakuiert. Über den Vakuum-Rechen werden 0.7 g (5.3 mmol) **1a**<sup>5)</sup> zukondensiert, der Hahn geschlossen und langsam auf  $0^{\circ}\text{C}$  aufgetaut. Bei dieser Temp. wird 2 h gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile abgezogen, das zurückbleibende Öl durch Anreiben zur Kristallisation gebracht und i. Vak. sublimiert ( $30^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  mbar). Ausb. 1.0 g (90%), Schmp.  $49-50^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr): 1305 vs, 1285 vs, 1235 vs, 1100 vs, 1085 vs, 1065 vs,  $535\text{ cm}^{-1}$  s. —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1 Signal bei  $\delta = -60.8$  (s). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2 Signalgruppen im Verhältnis 6:4 bei  $\delta = 1.79$  (s), 3.0–3.8 (m). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $^1\text{H}$ -entkoppelt):  $\delta = 16.5, 18.8, 40.2, 54.1, 114.5, 122.0$  (q,  $J_{\text{C-F}} = 262$  Hz), 122.8. — MS (70 eV):  $m/z = 213$  ( $\text{M}^+$ , 54%), 67 (100).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NOS}$  (213.2) Ber. C 39.43 H 4.72 F 26.75 S 15.03  
Gef. C 39.62 H 4.76 F 27.0 S 15.01

**3,6-Dihydro-4,5-dimethyl-2-(pentafluorphenyl)-2H-1,2-thiazin-1-oxid (2b):** In einem 50-ml-Zweihalskolben werden zu einer Lösung von 2.0 g (8.7 mmol) **1b**<sup>6)</sup> in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1.25 g (15.0 mmol) 2,3-Dimethylbutadien zugetropft. Anschließend wird 5 h zum Sieden erhitzt. Danach werden Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylbutadien i. Vak. abgezogen und der ölige Rückstand im Kühlschrank binnnen mehrerer Tage zur Kristallisation gebracht. Das Rohprodukt wird mehrmals aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 2.0 g (75%), Schmp.  $57-58^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr): 1490–1520 vs, br, 1448 vs, 1390 s, 1370 s, 1184 s, 1095 vs, 1075 vs, 1005 vs, sh,  $975\text{ cm}^{-1}$  vs. —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3 Signale im Verhältnis 2:1:2 bei  $\delta = -162.0$  (m),  $-155.9$  (m),  $-145.4$  (m). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2 Signalgruppen im Verhältnis 6:4 bei  $\delta = 1.70$  (s), 1.76 (s), 2.99–4.45 (m, breit). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $^1\text{H}$ -entkoppelt):  $\delta = 16.8, 19.6, 47.3, 54.8, 115.0, 124.0$  (C–F nicht sichtbar). — MS (70 eV):  $m/z = 311$  ( $\text{M}^+$ , 13%), 82 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_5\text{NOS}$  (311.3) Ber. C 46.31 H 3.23 F 30.5 N 4.45 S 10.30  
Gef. C 46.35 H 3.31 F 30.8 N 4.49 S 10.25

**3,6-Dihydro-4,5-dimethyl-2-(trifluoracetyl)-2H-1,2-thiazin-1-oxid (2c):** **1c** wird nach Lit.<sup>7)</sup> in einem 100-ml-Zweihalskolben durch Zutropfen von 7.25 g (61.4 mmol) Thionylchlorid zu 15.8 g (61.4 mmol) *N,O*-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetimidäsäure<sup>7)</sup> bei  $-30^{\circ}\text{C}$  hergestellt. Zu der Reaktionsmischung werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  5.0 g (61.4 mmol) 2,3-Dimethylbutadien zugetropft. Anschließend lässt man unter Rühren innerhalb 3 h auf Raumtemp. auftauen. Dabei färbt sich die anfangs gelbe Lösung braun. Die flüchtigen Anteile werden abgezogen und der feste Rückstand mehrmals sublimiert ( $40^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  mbar). Ausb. 2.8 g (20%), Schmp.  $76-78^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr): 1720 vs, 1693 s, 1455 s, 1390 vs, 1215 vs, 1190 vs, 1155 vs,  $1117\text{ cm}^{-1}$  vs. —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1 Signal bei  $\delta = -69.7$  (s). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2 Signalgruppen im Verhältnis 6:4 bei  $\delta = 1.76$  (s), 3.13–4.4 (m, breit). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $^1\text{H}$ -entkoppelt):  $\delta = 17.1, 19.7, 41.0, 54.3, 114.3, 124.1$  (C–F nicht sichtbar). — MS (70 eV):  $m/z = 241$  ( $\text{M}^+$ , 49%), 193 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}$  (241.2) Ber. C 39.83 H 4.18 F 23.63 N 5.80 S 13.29  
Gef. C 39.69 H 4.14 F 23.9 N 5.73 S 13.38

**1,6-Dimethyl-4-(trifluormethyl)-7-oxa-3-thia-4-azabicyclo[4.1.0]heptan-3-oxid (4a):** In einem 50-ml-Zweihalskolben werden zu einer Lösung von 0.8 g (3.7 mmol) **2a** in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  0.8 g (3.7 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoësäure, gelöst in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , bei  $0^{\circ}\text{C}$  zugetropft. Man röhrt noch 3 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  und anschließend 4 h bei Raumtemp. Die Bildung von **4a** kann  $^{19}\text{F-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt werden. Nach Beendigung der Reaktion gießt man die Mischung in 50 ml gesättigte  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, extrahiert noch zweimal mit je 50 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, wäscht zweimal mit Wasser und trocknet die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der farblose Rückstand aus

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /n-Pentan bei  $-20^\circ\text{C}$  umkristallisiert und anschließend sublimiert. Ausb. 0.5 g (58%), Schmp.  $84^\circ\text{C}$ . — IR (KBr): 1320 s, 1255 vs, 1220 vs, 1130 vs, 1115 vs, 1097 vs, 1070  $\text{cm}^{-1}$  s. —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1 Signal bei  $\delta = -59.7$  (s). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2 Signalgruppen im Verhältnis 6:4 bei  $\delta = 1.41$  (s), 1.44 (s), 2.91 (d,  $J = 14$  Hz), 3.21 (d,  $J = 14$  Hz), 3.35 (d,  $J = 14$  Hz), 3.64 (d,  $J = 14$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $^1\text{H}$ -entkoppelt):  $\delta = 16.7, 22.2, 38.7, 54.6, 54.7, 58.5$  (C—F nicht zu sehen). — MS (70 eV):  $m/z = 229$  ( $\text{M}^+$ , 3%), 43 (100).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}$  (229.2) Ber. C 36.71 H 4.39 F 24.8 N 6.11 S 14.00  
Gef. C 36.84 H 4.51 F 24.4 N 6.07 S 14.12

**1,6-Dimethyl-4-(trifluormethyl)-7-oxa-3-thia-4-azabicyclo[4.1.0]heptan-3,3-dioxid (5a):** Zu einer Lösung von 1.0 g (4.4 mmol) **4a** in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 0.93 g (4.4 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoësäure, gelöst in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zugetropft. Die Mischung wird zum Rückfluß erhitzt, bis das Signal von **4a** im  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum verschwunden ist. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **4a** angegeben. Der farblose Rückstand wird aus Cyclohexan umkristallisiert und sublimiert ( $40^\circ\text{C}/10^{-2}$  mbar). Ausb. 0.65 g (60%), Schmp.  $67-68^\circ\text{C}$ . — IR (KBr): 1370 vs, 1300 vs, 1285 vs, br, 1143 vs, br, 1115 s, 1095 s, 1075 s, 1050  $\text{cm}^{-1}$  s. —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1 Signal bei  $\delta = -52.7$  (s). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 5 Signale im Verhältnis 3:3:1:1:2 bei  $\delta = 1.36$  (s), 1.48 (s), 3.27 (d,  $J = 14.9$  Hz), 3.66 (d,  $J = 14.9$  Hz), 4.0 (s). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $^1\text{H}$ -entkoppelt):  $\delta = 15.6, 21.5, 49.5, 53.2, 56.9, 59.1$  (C—F nicht sichtbar). — MS (70 eV):  $m/z = 246$  ( $\text{M}^+ + 1$ , 0.1%), 43 (100).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}_3\text{S}$  (245.2) Ber. C 34.29 H 4.16 F 23.24 N 5.71 S 13.07  
Gef. C 34.25 H 4.15 F 23.6 N 5.66 S 12.91

**1,6-Dimethyl-4-(pentafluorophenyl)-7-oxa-3-thia-4-azabicyclo[4.1.0]heptan-3,3-dioxid (5b):** In einem 100-ml-Zweihalskolben werden 3.0 g (9.6 mmol) **2b** in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt. Bei  $0^\circ\text{C}$  wird dazu eine Lösung von 4.15 g (19.2 mmol) 80proz. *m*-Chlorperbenzoësäure in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugetropft. Bereits bei  $0^\circ\text{C}$  beginnt *m*-Chlorbenzoësäure auszufallen. Anschließend wird 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren der *m*-Chlorbenzoësäure wird wie üblich aufgearbeitet. Der farblose Rückstand wird aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (45%), Schmp.  $102-104^\circ\text{C}$ . — IR (KBr): 1510 vs, sh, 1295 s, 1175 s, 1140 vs, 1095 s, 1042 s, 1030 s, 988  $\text{cm}^{-1}$  vs. —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4 Signale im Verhältnis 2:1:1:1 bei  $\delta = -162.0$  (m),  $-154.1$  (m),  $-145.2$  (m),  $-141.0$  (m). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 6 Signale im Verhältnis 3:3:1:1:1:1 bei  $\delta = 1.34$  (s), 1.51 (s), 3.32 (d,  $J = 14$  Hz), 3.54 (d,  $J = 14$  Hz), 3.74 (d,  $J = 14$  Hz), 4.34 (d,  $J = 14$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $^1\text{H}$ -entkoppelt):  $\delta = 16.3, 21.9, 53.7, 54.9, 57.9, 60.4$  (C—F nicht sichtbar). — MS (70 eV):  $m/z = 343$  ( $\text{M}^+$ , 27%), 196 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_5\text{NO}_3\text{S}$  (343.3) Ber. C 41.98 H 2.93 F 27.67 N 4.08 S 9.34  
Gef. C 41.91 H 2.95 F 27.9 N 4.02 S 9.40

**3,4-Dimethyl-1-(pentafluorophenyl)pyrrol (3b):** In einem 50-ml-Kolben werden eine Mischung aus 1.8 g (5.8 mmol) **2b** und 0.6 g KOH in 20 ml Ethanol 0.5 h auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen und zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird in 10 ml Methanol warm gelöst und bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Nach mehrstündigem Stehenlassen im Kühlschrank erhält man **3b** in blaßgelben blättrigen Kristallen. Ausb. 0.5 g (33%), Schmp.  $91-92^\circ\text{C}$ . — IR (KBr): 1510 vs, sh, 990 vs, 825 s, 780  $\text{cm}^{-1}$  s. —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3 Signale im Verhältnis 2:1:2 bei  $\delta = -162.2$  (m),  $-158.8$  (m),  $-150.2$  (m). —  $^1\text{H-NMR}$

(CDCl<sub>3</sub>): 2 Signale im Verhältnis 6:2 bei δ = 2.0 (s), 6.5 (s). — MS (70 eV): *m/z* = 261 (M<sup>+</sup>, 84%), 260 (100).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>F<sub>2</sub>N (261.2) Ber. C 55.18 H 3.08 F 36.36 N 5.36  
Gef. C 55.15 H 3.22 F 35.9 N 5.21

**CAS-Registry-Nummern**

**1a:** 10564-49-5 / **1b:** 22001-09-8 / **1c:** 26454-68-2 / **2a:** 103693-16-9 / **2b:** 103693-17-0 / **2c:** 103693-18-1 / **3b:** 103693-19-2 / **4a:** 103693-20-5 / **5a:** 103693-21-6 / **5b:** 103693-22-7 / 2,3-Dimethylbutadien: 513-81-5

- <sup>1)</sup> U. Jäger, M. Schwab und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **119**, 1127 (1986).  
<sup>2)</sup> O. Wichterle und J. Roček, Chem. Listy **47**, 1768 (1953).  
<sup>3)</sup> R. Beckert und R. Meyer, N-Sulfinylverbindungen, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. E11, S. 558ff, Thieme Verlag, Stuttgart 1985.  
<sup>4)</sup> H. W. Roesky und G. Holtzschneider, Z. Anorg. Allg. Chem. **378**, 168 (1970).  
<sup>5)</sup> M. Lustig, Inorg. Chem. **5**, 1317 (1966).  
<sup>6)</sup> O. Glemser, S. P. v. Halasz und U. Biermann, Inorg. Chem. Lett. **4**, 591 (1968).  
<sup>7)</sup> S. P. v. Halasz und O. Glemser, Chem. Ber. **103**, 553 (1970).  
<sup>8)</sup> J. Roček, Chem. Listy **47**, 1781 (1953).

[120/86]