

Received: October 8, 1984; accepted: December 10, 1984

DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON TRIFLUORMETHYLTHIO-
CYCLOPROPANEN

A. HAAS und W. HINSKEN

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum
Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum 1 (B.R.D.)

SUMMARY

The reactions of dihalogenocarbenes (CX_2 , $X = F, Cl, Br$) with $CF_3SCH=CH_2$ or $(CF_3S)_2C=CH_2$ yield the corresponding substituted cyclopropanes. 1,1-Dibromo-2-trifluoromethylthio- or 1,1-dibromo-2,2-bis(trifluoromethylthio)cyclopropanes react with $(n-C_4H_9)_3SnH$ to form trifluoromethylthio- or 1,1-bis(trifluoromethylthio)cyclopropane in good yields. Physical and spectroscopic data of the new substances are provided.

ZUSAMMENFASSUNG

Dihalogencarbene (CX_2 , $X = F, Cl, Br$) reagieren mit $CF_3SCH=CH_2$ bzw. $(CF_3S)_2C=CH_2$ zu entsprechend substituierten Cyclopropanen. 1,1-Dibrom-2-trifluormethylthio- bzw. 1,1-Dibrom-2,2-bis(trifluormethylthio)cyclopropan wird mittels $(n-C_4H_9)_3SNH$ in Trifluormethylthio- bzw. 1,1-Bis(trifluormethylthio)cyclopropan umgewandelt. Physikalische und spektroskopische Daten der neu hergestellten Verbindungen werden angegeben.

EINLEITUNG

Während bisher eine Reihe von CF_3S -substituierten Heterocyclen wie z. B. Thiophene [1], Pyrrole [2] usw. synthetisiert und charakterisiert werden konnten, kennt man innerhalb der Klasse gesättigter Ringsysteme lediglich Trifluormethylthiocyclohexan [3]. Weitere, entsprechende Vertreter sind bisher unbekannt. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese CF_3S -substituierter Cyclopropane.

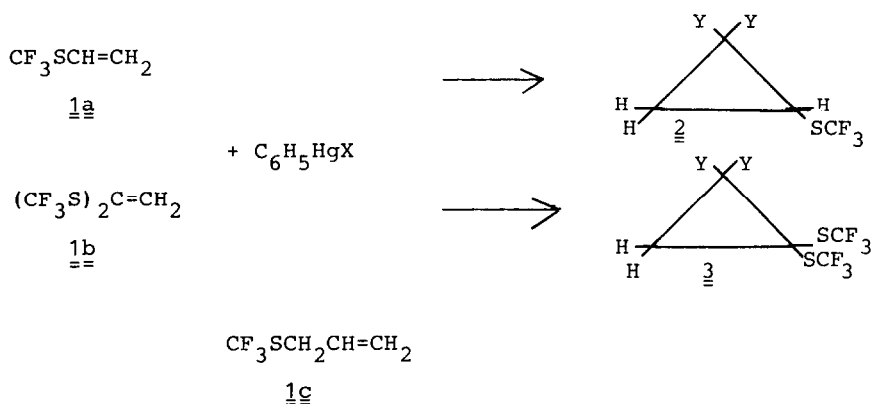
Zur Einführung der CF_3S -Gruppe in organische Moleküle eignen sich nachfolgend aufgeführte Verfahren:

- 1) Elektrophile Substitution des Substrats oder dessen Metallderivat mit CF_3SCl [4].
- 2) Nukleophile Substitution von Organohalogenen mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ [5], AgSCF_3 [6] und CuSCF_3 [7].
- 3) Radikalische Substitutionen bzw. Additionen, z. B. $\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ [3] bzw. $\text{CF}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ [3] aus Toluol bzw. Ethen und CF_3SCl .

Versuche, Trifluormethylthiocyclopropane mit Hilfe dieser Verfahren zu synthetisieren, führten zu unbefriedigenden Ergebnissen. So beobachtet man bei der Umsetzung von Bromcyclopropan mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ Ringöffnung und Umlagerung zu 3-Trifluormethylthiopropen (1c) und Reaktionen von Cyclopropylmagnesiumchlorid bzw. -lithium mit CF_3SCl liefern Trifluormethylthiocyclopropan (2d) nur in Ausbeuten kleiner 2 %.

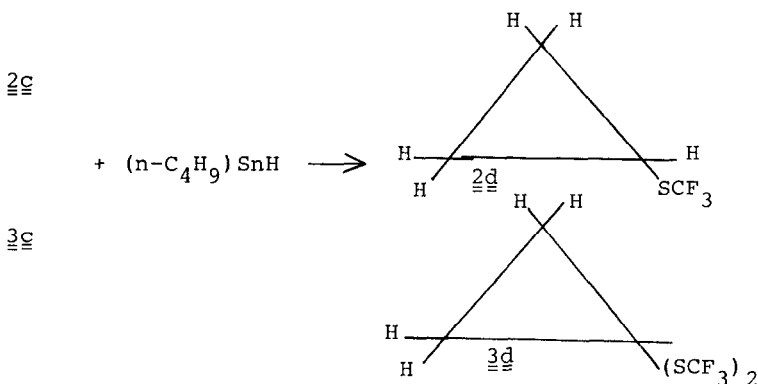
Nachdem Substitutionsreaktionen nicht zum Ziel geführt haben, werden Cyclopropanierungsreaktionen mittels Carbene versucht.

Die Phasentransfer-Katalyse [8], durchgeführt unter Beachtung der von Dehmlow und Lissel [9] angegebenen Reaktionsbedingungen, lieferte bei der Umsetzung von Trifluormethylthioethen (1a) mit Dichlorcarben (in situ hergestellt aus CHCl_3 und 50 proz. NaOH-Lösung) lediglich 6 % 1,1-Dichlor-2-trifluormethylthiocyclopropan (2b). Verwendet man dagegen Phenyl(trihalomethyl)-quecksilber [10] als Carbenquelle, so erzielt man zufriedenstellende Ausbeuten. Die Thermolyse von $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCX}_3$, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, in Gegenwart von 1a bzw. 1,1-Bis(trifluormethylthio)eten (1b) führt zu 1,1-Dihalogen-2-trifluormethylthiocyclopropan (2) bzw. 1,1-Dihalogen-2,2-bis(trifluormethylthio)cyclopropan (3) gemäß:



<u>2</u>	<u>3</u>	Y	X
<u>a</u>		F	CF_3
<u>b</u>		Cl	CCl_2Br
<u>c</u>		Br	CBr_3

Durch Hydrogenierung der Dibromcyclopropane 2c und 3c mit $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$ werden Trifluormethylthio- (2d) und 1,1-Bis(trifluormethylthio)cyclopropan (3d) erhalten nach:



Die Ausgangsverbindung 1a ist durch Dehydrochlorierung von $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{SCF}_3$ [5] mittels alkoholischer KOH-Lösung synthetisiert worden. Analog wird 1b durch HCl-Abspaltung von $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{SCF}_3)_2$ [5] mittels Triethylamin hergestellt.

EXPERIMENTELLES

IR-Spektren: Gitterspektrophotometer Perkin-Elmer 325

Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten. Das lichtflüchtige 2a wurde in einer 10 cm Gasküvette mit KBr-Fenster vermessen. Schwache Banden und Schultern werden angegeben.

NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY und Bruker WM 250 PFT-Spektrometer.

Als interne Locksubstanz diente CDCl_3 .

^1H bzw. ^{13}C : Innerer Standard: CHCl_3 als Anteil in CDCl_3 ; $\delta = 7.25$ bzw. 77.0 bezogen auf $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

^{19}F : Innerer Standard: CFCl_3 . Negatives Vorzeichen bedeutet

Hochfeldverschiebung. Die Zuordnung der einzelnen Signale wurde durch selektive Entkopplungsexperimente ermittelt. Die Kopplungskonstanten werden nur bei Spektren 1. Ordnung angegeben. Massenspektren: Varian Mat CH 4 oder CH 7, 70 eV, Emission 100 μA . Es wird lediglich der Molekülpeak angegeben.

Darstellung von 1,1-Bis(trifluormethylthio)-ethen (1b)

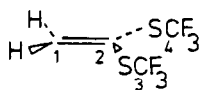
In einem 250-ml-Zweihalskolben, versehen mit Magnetrührstab, Tropftrichter und Rückflußkühler mit CaCl_2 -Trockenrohr, wird unter Argon eine Lösung von 37.4 g (0.14 mol) $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ [5] in 140 ml absolutem Ether vorgelegt. Unter Eiskühlung tropft man, über einen Zeitraum von 25 Minuten, eine Lösung aus 15 g (0.15 mol), über KOH getrocknetem und frisch destilliertem Triethylamin in 50 ml Ether hinzu. Sofort ausfallendes Hydrochlorid indiziert die Reaktion. Anschließend wird 3 h im Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit verdünnter HCl angesäuert, wobei der ausgefallene Festkörper in Lösung geht. Die Phasen werden getrennt, die Ether-Phase bis zur Neutralreaktion mit Wasser gewaschen und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird über eine 15-cm-Vigreuxkolonne abdestilliert und das farblose Produkt durch Destillation über eine Spaltrohrkolonne rein erhalten.

Auswaage: 20.6 g (63.3 %). Sdp. 86.5°C .

$\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_6\text{S}_2$ (228.2); $m/e = 228$ (38 %) M^+ . Ber.: C 21.06 H 0.88

Gef.: C 21.1 H 0.9

Das Spinsystem wurde nicht genau analysiert. Mittlere Werte für die Multipletts werden als chemische Verschiebung δ angegeben.



$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.43$ ppm (3 Signale)

$^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -43.2$ ppm (3 Signale)

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{C-1}) = 140.8$ ppm (t),

$^1\text{J}(\text{C-H}) = 165,0$ Hz; $\delta(\text{C-2}) =$

122.9 ppm (s); $\delta(\text{C-3/C-4}) =$

128.7 ppm (q), $^1\text{J}(\text{F-C}) =$

310.9 Hz.

IR: 1595 (m), 1130 (vs, br), 1075 (vs), 780 (m), 758 (vs), 517 (m)

3-Trifluormethylthiopropen (1g)

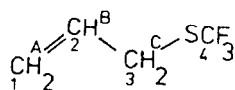
In einem 25-ml-Rundkolben, versehen mit Magnetührstab und Rückflußkühler, werden 17.3 g (43.0 mmol) $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ mit 5.2 g (43.0 mmol) Bromcyclopropan versetzt. Man erhitzt 6 d unter Rühren im Rückfluß und kondensiert anschließend alle flüchtigen Bestandteile der dunkelbraunen Schmelze im Ölpumpenvakuum in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle. Es wird mittels einer Spaltrohrkolonne destilliert, wobei 1g als farbloses Produkt bei 62°C destilliert.

Auswaage: 5.6 g (91.7 %). Sdp.: 62°C.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{F}_3\text{S}$ (142.1), $m/e = 142$ (42 %) M^+

Ber.: C 33.80 H 3.55 S 22.56

Gef.: C 33.7 H 3.4 S 22.6



$^1\text{H-NMR}$: (H^{A}) = 5.25 ppm (m), (H^{B}) = 5.90 ppm (m), (H^{C}) = 3.53 ppm (d).

$^{19}\text{F-NMR}$: = -42.1 ppm (s).

$^{13}\text{C-NMR}$: (C-1) = 119.2 ppm (t), $^1\text{J}(\text{C-H}) = 157.4$ Hz; (C-2) = 132.1 ppm (d), $^1\text{J}(\text{C-H}) = 150.7$ Hz; (C-3) = 32.9 ppm (t), $^1\text{J}(\text{C-H}) = 145.9$ Hz; (C-4) = 131.2 ppm (q), $^1\text{J}(\text{F-C}) = 307.1$ Hz.

IR: 3096 (m), 2990 (m), 1640 (m), 1429 (m), 1410 (m), 1262 (m), 1249 (s), 1118 (vs, br), 985 (m), 936 (s), 805 (m, br), 756 (m), 733 (m).

1,1-Difluor-2-trifluormethylthio-cyclopropan (2a)

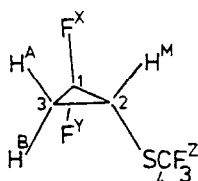
In einem 80 ml fassenden Cariusrohr, versehen mit Teflonventil, werden 18.4 g (125 mmol) NaJ im Vakuum bei 150°C (24 h) getrocknet.

Nach dem Abkühlen fügt man im Argongegenstrom 14.2 g (41.0 mmol) PhHgCF_3 sowie 30 ml absolutes Toluol hinzu. Das Cariusrohr wird an einer Vakuumapparatur unter Kühlen mit flüssigem Stickstoff evakuiert und anschließend werden 10.4 g (82.0 mmol) 1a kondensiert. Nach Verschließen des Reaktionsgefäßes wird das Gemisch 3 d unter kräftigem Rühren auf 110°C erhitzt. Man läßt abkühlen und kondensiert die flüchtigen Komponenten in eine Falle. Die erhaltene wasserklare Lösung wird an einer Spaltrohrkolonne destilliert, wobei 2a zwischen 70 - 75°C verunreinigt übergeht. Die weitere Reinigung des noch mit Edukt und Lösungsmittel verunreinigten Produktes erfolgt mittels präparativer Gaschromatographie. (10 % OV 17 auf Chromosorb P-AW 45-60 mesh, Säulentemperatur: 55°C, Glassäule: 4.5 m, 6 mm Ø).

Auswaage: 1.4 g (19.2 %), Sdp.: 72°C.

$\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_5\text{S}$ (178.1), $m/e = 178$ (10 %) M^+ . Ber.: C 26.97 H 1.70

Gef.: C 26.9 H 1.7



$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{H}^{\text{M}}) = 2.86 \text{ ppm (d,d,d,d)}$;

$\delta(\text{H}^{\text{A}}) = 2.00 \text{ ppm (d,d,d,d)}$;

$\delta(\text{H}^{\text{B}}) = 1.67 \text{ ppm (m)}$.

Durch Entkopplung der Fluorkerne der CF_3S -Gruppe ergibt sich für das H^{B} -Proton:

$\delta(\text{H}^{\text{B}}) = 1.67 \text{ ppm (d,d,d,d)}$.

$^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{F}^{\text{X}}) = -128.5 \text{ ppm (d,d,d,d)}$; $\delta(\text{F}^{\text{Y}}) = -138.5 \text{ ppm (m)}$;

$\delta(\text{F}^{\text{Z}}) = -42.6 \text{ ppm (d,br)}$.

Durch Entkopplung der Fluorkerne der CF_3S -Gruppe ergibt sich für das F^{Y} -Atom:

$\delta(\text{F}^{\text{Y}}) = -138.5 \text{ ppm (d,d,d,d)}$.

Kopplungskonstanten (in Hz):

$^3J(M-A) = 10.5$, $^3J(A-X) = 11.6$, $^5J(B-Z) = 0.6$, $^3J(M-B) = 6.8$,
 $^3J(A-Y) = 5.1$, $^5J(Y-Z) = 3.8$, $^3J(M-X) = 11.9$, $^3J(B-X) = 4.5$,
 $^3J(M-Y) = 1.5$, $^3J(B-Y) = 11.4$, $^3J(A-B) = 8.6$, $^3J(X-Y) = 156.7$.

Die Kopplungskonstante $^5J(B-Z)$ wird im ^{19}F -Spektrum nicht mehr aufgelöst.

^{13}C -NMR: $\delta(C-1) = 110.8$ ppm (t), $^1J(F-C) = 284.8$ Hz; $\delta(C-2) = 19.4$ ppm (d), $^1J(C-H) = 181.7$ Hz; $\delta(C-3) = 19.8$ ppm (t), $^1J(C-H) = 166.8$ Hz; $\delta(C-4) = 129.8$ ppm (q), $^1J(F-C) = 307.9$ Hz.
 IR: 3120 (m), 3042 (m), 1460 (vs), 1424 (s), 1368 (vs), 1287 (vs), 1210 (vs), 1117 (vs,br), 1022 (vs), 963 (s), 942 (s), 895 (s), 758 (s), 719 (m).

1,1-Dichlor-2-trifluormethylthio-cyclopropan (2b)

12.1 g (27.0 mmol) $PhHgCCl_2Br$ werden in einem gut ausgeheizten 80-ml-Cariusrohr, versehen mit Younghahn und Magnetrührstab, in 30 ml absolutem Benzol gelöst. Nach dem Evakuieren des Reaktionsgefäßes werden 10.3 g (81.0 mmol) 1a i. Vak. bei $-196^\circ C$ kondensiert. Das Reaktionsgefäß wird 3 d unter kräftigem Rühren auf $95^\circ C$ erhitzt. Die zunächst farblose, klare Lösung verfärbt sich mit der Zeit gelblich und trübt sich durch den Niederschlag eines weißen Festkörpers. Man filtriert vom ausgefallenen $PhHgBr$ und destilliert das Lösungsmittel über eine 15-cm-Vigreuxkolonne. Erneute Filtration und Destillation des gelblichen Rohproduktes mittels einer Mikrodestillationsapparatur liefert farblores 1b.
 Auswaage: 3.1 g (54.4 %), Sdp.: $89^\circ C/200$ Torr.

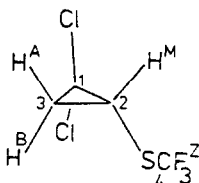
$C_4H_3Cl_2F_3S$ (211.0), $m/e = 210$ (0.7 %) M^+ .

Ber.: C 22.77 H 1.43 S 15.19

Gef.: C 22.8 H 1.5 S 15.3

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{H}^{\text{M}}) = 2.94 \text{ ppm (d,d)}$; $\delta(\text{H}^{\text{A}}) = 2.07 \text{ ppm (d,d)}$;
 $\delta(\text{H}^{\text{B}}) = 1.58 \text{ ppm (d,d,q)}$.

Beim ^{19}F -entkoppelten Spektrum ergibt sich für das H^{B} -Proton:
 $\delta(\text{H}^{\text{B}}) = 1.62 \text{ ppm (d,d)}$.



$^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -42.7 \text{ ppm (s,br)}$.

Kopplungskonstanten:

$^3\text{J}(\text{A-M}) = 10.1 \text{ Hz}$; $^3\text{J}(\text{B-M}) = 7.1 \text{ Hz}$; $^3\text{J}(\text{A-B}) = 8.0 \text{ Hz}$;
 $^5\text{J}(\text{B-Z}) = 0.6 \text{ Hz}$.

Die Kopplungskonstante $^5\text{J}(\text{B-Z})$ wird im ^{19}F -Spektrum nicht mehr aufgelöst.

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{C-1}) = 59.3 \text{ ppm (s)}$; $\delta(\text{C-2}) = 28.6 \text{ ppm (d)}$, $^1\text{J}(\text{C-H})$
 186.8 Hz ; $\delta(\text{C-3}) = 28.2 \text{ ppm (t)}$, $^1\text{J}(\text{C-H}) = 169.6 \text{ Hz}$; $\delta(\text{C-4}) =$
 129.9 ppm (q) , $^1\text{J}(\text{F-C}) = 308.8 \text{ Hz}$.

IR: 1424 (m) , 1222 (m) , 1166 (vs,br) , 1117 (vs,br) , 1059 (s) ,
 921 (m) , 885 (m) , 763 (vs) , 757 (vs) , 522 (m) , 480 (m) .

1,1-Dibrom-2-trifluormethylthio-cyclopropan (2c)

Wie bei 2b angegeben werden $33.2 \text{ g (63.0 mmol)}$ PhHgCBr_3 , 190 ml
absolutes Benzol und $19.5 \text{ g (153.0 mmol)}$ 1a in ein 300-ml -Reak-
tionsgefäß gegeben. Unter kräftigem Rühren wird auf 95°C (24 h)
erhitzt und anschließend aufgearbeitet. Das farblose 2c färbt
sich bei längerem Aufbewahren braun, kann aber durch Umkonsensa-
tion wieder gereinigt werden.

Auswaage: 10.2 g (54.0 \%) , Sdp.: $87^\circ\text{C}/60 \text{ Torr}$.

$C_4H_3Br_2F_3S$ (299.9), $m/e = 300$ (1 %) M^+ .

Ber.: C 16.02 H 1.01 S 10.69

Gef.: C 16.1 H 1.1 S 10.4

1H -NMR: $\delta(H^M) = 2.99$ ppm (d,d); $\delta(H^A) = 2.23$ ppm (d,d);
 $\delta(H^B) = 1.71$ ppm (d,d,q).

Durch ^{19}F -Entkopplung folgt für das H^B -Proton: $\delta(H^B) = 1.71$ ppm (d,d).

^{19}F -NMR: $\delta = -42.5$ ppm (s,br).

Kopplungskonstanten:

$^3J(A-M) = 10.0$ Hz; $^3J(B-M) = 7.1$ Hz; $^3J(A-B) = 8.3$ Hz;

$^5J(B-Z) = 0.6$ Hz (wird im ^{19}F -Spektrum nicht aufgelöst).

^{13}C -NMR: $\delta(C-1) = 24.6$ ppm (s); $\delta(C-2) = 29.1$ ppm (d), $^1J(C-H)$
 186.9 Hz; $\delta(C-3) = 29.6$ ppm (t), $^1J(C-H) = 168.8$ Hz; $\delta(C-4) =$
 129.8 ppm (q), $^1J(F-C) = 309.0$ Hz.

IR: 3090 (m), 3018 (m), 1428 (m), 1211 (m), 1165 (vs,br), 1115 (vs,br), 1063 (vs), 913 (m), 871 (m), 808 (m), 758 (vs), 692 (vs) 483 (m).

Trifluormethylthio-cyclopropan (2d)

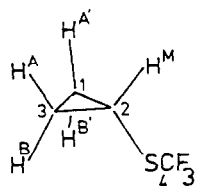
3.5 g (12.0 mmol) 2c werden unter Argon in einem gut ausgeheizten 10-ml-Rundkolben, versehen mit Magnetührstab und Tropftrichter, vorgelegt. Unter Eiskühlung tropft man über einen Zeitraum von 15 Minuten 6.8 g (24.0 mmol) Tri-n-butylzinn-hydrid hinzu und rührt 1 h bei 0°C. Die farblose, klare Lösung wird eine weitere Stunde bei 30°C gerührt. Durch sorgfältige fraktionierte Kondensation an einer Stock'schen Vakuumapparatur (Falle 1: 0°C/Falle 2: -196°C) läßt sich reines 2d als farblose Flüssigkeit in Falle 2 erhalten.

Auswaage: 1.5 g (91.6 %), Sdp.: 65°C.

$C_4H_5F_3S$ (142.1), $m/e = 142$ (36 %) M^+ .

Ber.: C 33.80 H 3.55

Gef.: C 33.80 H 3.50



1H -NMR: $\delta(H^M) = 2.17$ ppm (m);

$\delta(H^A) = 1.05$ ppm (m);

$\delta(H^B) = 0.79$ ppm (m).

Beim ^{19}F -entkoppelten Spektrum verändert sich nur das Multiplett des H^B -Protons.

^{19}F -NMR: $\delta = -43.3$ ppm (s,br).

^{13}C -NMR: $\delta(C-1/C-3) = 7.7$ ppm (t), $^1J(C-H) = 165.9$ Hz; $\delta(C-2) = 8.9$ ppm (d), $^1J(C-H) = 173.4$ Hz; $\delta(C-4) = 131.0$ ppm (q), $^1J(F-C) = 307.1$ Hz.

IR: 3104 (m), 1295 (s), 1168 (vs,br), 1135 (vs,br), 1038 (s), 888 (s), 824 (m,br), 759 (s), 485 (m).

1,1-Difluor-2,2-bis(trifluormethylthio)-cyclopropan (3a)

7.5 g (50.0 mmol) NaJ werden in einem 50-ml-Rundkolben, versehen mit Magnetührstab, bei 150°C (24 h) i. Vak. getrocknet. Nach dem Abkühlen füllt man unter Argon 5.7 g (16.0 mmol) $PhHgCF_3$ sowie eine Lösung von 3.8 g (16.0 mmol) 1b in 35 ml absolutem Benzol ein. Der Kolben wird mit Rückflußkühler und $CaCl_2$ -Trockenrohr versehen und unter Rühren auf 110°C (3 d) erhitzt. Nach dem Abkühlen wird von Ungelöstem abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Erneute Filtration liefert das Rohprodukt, welches zur Reindarstellung der farblosen Verbindung mittels präparativer Gaschromatogra-

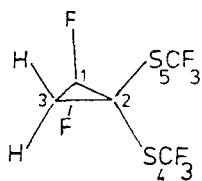
phie gereinigt wird. (10 % Ov 17 auf Chromosorb P-AW 45-60 mesh, Säulentemperatur: 100°C, Glassäule: 4.5 m 6 mm Ø).

Auswaage: 0.6 g (13.5 %). Sdp.: 115°C.

$C_5H_2F_8S_2$ (278.2), $m/e = 209$ (53 %) M^+-CF_3 .

Ber.: C 21.59 H 0.72

Gef.: C 21.3 H 0.7



^1H-NMR : $\delta = 2.41$ ppm (m).

$^{19}F-NMR$: $\delta(CF_3) = -41.5$ ppm (m);

$\delta(F) = -129.6$ ppm (m).

$^{13}C-NMR$: $\delta(C-1) = 110.7$ ppm (t),

$^1J(F-C) = 290.9$ Hz; $\delta(C-2) = 33.8$ ppm (s); $\delta(C-3) = 30.5$ ppm (t),

$^1J(C-H) = 169.8$ Hz; $\delta(C-4, C-5) = 129.3$ ppm (q), $^1J(F-C) = 310.9$ Hz

IR: 3120 (m), 3030 (m), 1438 (vs), 1363 (vs), 1267 (vs), 1145 (vs, br), 1115 (vs, br), 1081 (m), 1063 (vs), 1050 (vs), 1005 (s), 950 (vs), 908 (s), 805 (m), 759 (vs), 736 (m), 664 (s), 492 (m), 459 (m).

1,1-Dichlor-2,2-bis(trifluormethylthio)-cyclopropan (3b)

In einem gut ausgeheizten 50-ml-Zweihalskolben, ausgestattet mit Magnetührstab, werden eine Lösung von 4.0 g (18.0 mmol) 1b in 20 ml absolutem Benzol und 7.7 g (17.0 mmol) $PhHgCCl_2Br$ im Argongegenstrom eingefüllt. Man setzt einen Rückflußkühler mit $CaCl_2$ -Trockenrohr auf und erhitzt 3 d unter kräftigem Rühren im Argonsstrom im Rückfluß. Die allmähliche Trübung der klaren Lösung durch ausfallendes $PhHgBr$ indiziert die Reaktion. Die Auf-

arbeitung der gelblichen Reaktionsmischung erfolgt gemäß 3a. Das Rohprodukt wird anschließend durch fraktionierte Kondensation an einer Stock'schen Vakuumapparatur (Falle 1: -30°C/Falle 2: -196°C) aufgetrennt, wobei 3b als farblose Flüssigkeit in Falle 1 kondensiert.

Auswaage: 1.9 g (36 %). Sdp.: 112°C/150 Torr.

$C_5H_2Cl_2F_6S_2$ (311.1), $m/e = 311$ (2-%) M^+ .

Ber.: C 19.30 H 0.65

Gef.: C 19.5 H 0.7

1H -NMR: $\delta = 2.38$ ppm (s). ^{19}F -NMR: $\delta = -40.5$ ppm (s).

^{13}C -NMR: $\delta(C-1) = 65.9$ ppm (s); $\delta(C-2) = 40.8$ ppm (s); $\delta(C-3) = 37.9$ ppm (t), $^1J(C-H) = 170.7$ Hz; $\delta(C-4, C-5) = 129.2$ ppm (q), $^1J(F-C) = 310.9$ Hz.

IR: 1411 (m), 1236 (m), 1145 (vs), 1116 (vs,br), 1084 (vs), 1028 (s), 857 (m), 792 (m), 770 (s), 759 (vs), 630 (m), 487 (m).

1.1-Dibrom-2.2-bis(trifluormethylthio)-cyclopropan (3c)

Wie bei 3c angegeben, wird ein 250-ml-Zweihalskolben mit 16.0 g (70.0 mmol) 1b, 190 ml absolutem Benzol und 37.1 g (70.0 mmol) $PhGhCBr_3$ im Argongegenstrom beschickt. Unter Rühren wird im Rückfluß (24 h) erhitzt. Nach Filtration des braunen Rohproduktes wird über eine 15-cm-Vigreuxkolonne fraktioniert und zur Beseitigung von ca. 5 % Tetrabromethen das Kondensat gaschromatographisch aufgetrennt. Eventuell auftretende Zersetzungsprodukte lassen sich durch Umkondensieren der Substanz abtrennen. (10 % OV 17 auf Chromosorb P-AW 45-60 mesh, Säulentemperatur: 185°C, Glassäule 4.5 m 6 mm ϕ).

Auswaage: 10.9 g (38.9 %). Sdp.: 73°C/2-3 Torr.

$C_5H_2Br_2F_6S_2$ (400.0), $m/e = 400$ (0.4 %) M^+ .

Ber.: C 15.01 H 0.50 S 16.03

Gef.: C 15.0 H 0.5 S 16.0

1H -NMR: $\delta = 2,42$ ppm (s). ^{19}F -NMR: $\delta = -40.2$ ppm (s).

^{13}C -NMR: $\delta(C-1) = 32.0$ ppm (s); $\delta(C-2) = 39.8$ ppm (s); $\delta(C-3) = 39.2$ ppm (t), $^1J(C-H) = 170.8$ Hz; $\delta(C-4, C-5) = 129.1$ ppm (q), $^1J(F-C) = 310.9$ Hz.

IR: 1418 (m), 1221 (m), 1150 (vs,br), 1113 (vs,br), 1073 (vs), 758 (vs), 700 (s).

1.1-Bis(trifluormethylthio)cyclopropan (3d)

Wie bei 2d beschrieben, werden 2.5 g (6.0 mmol) 1,1-Dibrom-2.2-bis(trifluormethylthio)-cyclopropan mit 3.6 g (12.0 mmol) Tri-n-butylzinn-hydrid umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Destillation in einer Mikrodestillationsapparatur.

Auswaage: 1.2 g (83.6 %). Sdp.: 87°C/220 Torr.

$C_5H_4F_6S_2$ (242.2), $m/4 = 242$ (2) M^+ .

Ber.: C 24.79 H 1.66

Gef.: C 24.6 H 1.7

1H -NMR: $\delta = 1.7$ ppm (s). ^{19}F -NMR: $\delta = -42.2$ ppm (s).

^{13}C -NMR: $\delta(C-1, C-3) = 20.9$ ppm (t), $^1J(C-H) = 168.8$ Hz; $\delta(C-2) = 24.5$ ppm (s); $\delta(C-4, C-5) = 130.4$ ppm (q), $^1J(F-C) = 310.9$ Hz.

IR: 1424 (m), 1125 (vs,br), 1095 (vs,br), 1044 (s), 955 (m), 881 (s), 755 (vs), 728 (s), 504 (s), 407 (m).

LITERATUR

- 1 A. Haas und V. Hellwig, Chem. Ber. 109, 2475 (1976).
- 2 A. Haas und U. Niemann, Chem. Ber. 110, 67 (1977); S. Dorn,
P. Eggenberg, M. R. C. Gerstenberger, A. Haas, U. Niemann und
P. Zobrist, Helv. Chim. Acta 62, 1442 (1979).
- 3 J. Harris, J. Org. Chem. 31, 931 (1966).
- 4 A. Haas und W. Hinsch, Chem. Ber. 104, 1855 (1971);
W. A. Sheppard, J. Org. Chem. 29, 895 (1964).
- 5 J. F. Harris, J. Org. Chem. 32, 2063 (1967).
- 6 H. J. Emeléus und D. E. MacDuffie, J. Chem. Soc. 1961, 2597.
- 7 L. M. Yagupolskii, M. V. Kondratenko und V. P. Sombar,
Synthesis 1975, 721; D. C. Remy, R. F. Rittle, C. A. Hunt und
M. B. Freedman, J. Org. Chem. 41, 1644 (1976).
- 8 M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659;
M. Makosza und M. Fredorynski, Synth. Com. 3, 305 (1973).
- 9 E. V. Dehmlow und W. Lissel, Chem. Ber. 111, 3873 (1978).
- 10 D. Seyferth, Acc. Chem. Res. 5, 65 (1972).