

Alois Haas und Wilhelm Hinsch

Perhalogenmethylmercapto-Heterocyclen, I

Perhalogenmethylmercapto-uracile

Aus dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum

(Eingegangen am 8. Februar 1971)

Umsetzungen von Natrium-formylessigester (4) mit F_3C-SCl führen zu α -Trifluormethylmercapto- (5) und α,α -Bis-trifluormethylmercapto-formylessigsäure-äthylester (6). 5 kondensiert mit Harnstoff zu α -Trifluormethylmercapto- β -ureido-acrylsäure-äthylester (8). Uracil reagiert mit F_3C-SCl in Anwesenheit von Pyridin zu 5-Trifluormethylmercapto-uracil (7). Mit FCl_2C-SCl und Cl_3C-SCl erfolgt unter den gleichen Bedingungen Disubstitution in 1- und 3-Stellung am Stickstoff zu 10 bzw. 9. Die 1-substituierten Uracile 12–14 werden aus Natrium-uracil und $F_nCl_{3-n}C-SCl$ ($n = 0, 1, 2$) erhalten. Die Konstitutionsermittlung erfolgte spektroskopisch. 7 zeigt keine krebshemmende Wirkung.

(Perhalomethylthio)heterocycles, I

(Perhalomethylthio)uracils

Reaction of sodium ethyl formylacetate (4) with F_3C-SCl leads to ethyl α -(trifluoromethylthio)- (5) and ethyl α,α -bis(trifluoromethylthio)formylacetate (6). 5 condenses with urea yielding ethyl α -(trifluoromethylthio)- β -ureidoacrylate (8). Uracil reacts with F_3C-SCl in the presence of pyridine to give 5-(trifluoromethylthio)uracil (7). Under the same conditions the reaction with FCl_2C-SCl and Cl_3C-SCl gives rise to the formation of 1,3-disubstituted uracils (10 or 9, respectively). Starting with sodium uracil and $F_nCl_{3-n}C-SCl$ ($n = 0, 1, 2$), 1-substituted uracils are synthesized. The structures of the compounds are confirmed by spectroscopic methods. 7 does not show inhibition of tumors.

Derivate von Sulfensäurehalogeniden zeigen oft eine starke biozide Wirksamkeit, die vor allem bei *N*-Trihalogenmethylmercapto-Verbindungen wie 1 stark ausgeprägt ist¹⁾.

Ersetzt man ein Halogen in solchen Phthalimidderivaten durch eine SCF_3 -Gruppe, so bleiben die bioziden Eigenschaften oft erhalten²⁾. Der Austausch von Halogenatomen durch Trifluormethylmercaptogruppen kann zu Verbindungen führen, die ebenfalls biologisch wirksam sind.

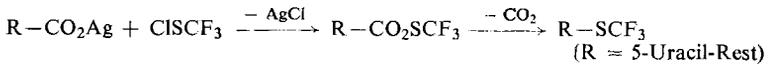
Eine stark tumorhemmende Wirkung zeigen die von Heidelberg³⁾ und Mitarbb. hergestellten Verbindungen 5-Fluor-uracil (2) und Fluororotsäure (3).

¹⁾ E. Kühle, E. Klauke und F. Grewe, *Angew. Chem.* **76**, 807 (1964).

²⁾ *Farbenfabriken Bayer AG* (Erf. E. Kühle, A. Haas, W. Klug und F. Grewe), D. O. S. 1908 680 (1969).

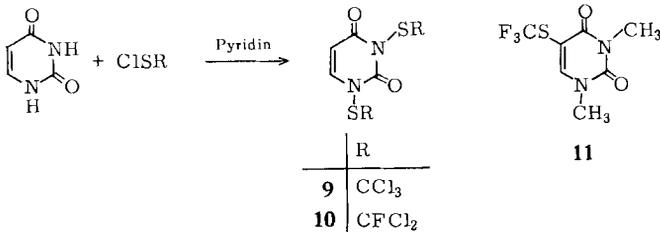
³⁾ C. Heidelberg, N. K. Chaudhuri, P. Danneberg, D. Mooren, L. Griesbach, R. Duschinsky, R. J. Schnitzer, E. Plevin und J. Scheiner, *Nature* [London] **179**, 663 (1957).

Auch der Versuch, **7** aus F_3C-SCl und dem Silbersalz der Uracil-carbonsäure-(5) über das entsprechende Sulfonylcarboxylat⁸⁾ und anschließende CO_2 -Abspaltung herzustellen, führte nicht zum Ziel.



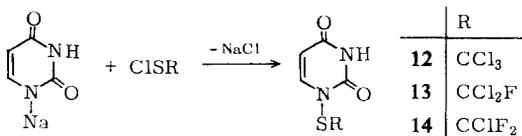
Setzt man jedoch Uracil mit F_3C-SCl in Pyridin als HCl -Fänger um, so erhält man in etwa 70% Ausbeute das gewünschte 5-Trifluormethylmercapto-uracil (**7**). Dieses ist unempfindlich gegen Wasser und Säuren, wird aber von wäßriger $NaOH$ langsam zersetzt. Im Gegensatz zum 5-Brom-uracil⁹⁾ wird der Substituent nicht gegen Amine wie Piperidin und Methylamin ausgetauscht, sondern es bilden sich Addukte äquimolarer Zusammensetzung, deren Struktur nicht weiter untersucht wurde.

Die anderen Sulfensäurehalogenide der Reihe $F_nCl_{3-n}C-SCl$ ($n = 0 - 3$) sollten, unter obigen Bedingungen umgesetzt, zu **7**-analogen Verbindungen führen. Tatsächlich erhält man jedoch mit Cl_3C-SCl und FCl_2C-SCl keine Substitution in 5-Stellung, sondern es entstehen in beiden Fällen, da stets mit einem Überschuß an Sulfensäurechlorid gearbeitet wurde, die an den Stickstoffatomen substituierten Uracile **9** und **10**.



Alle am Stickstoff sulfonylierten Derivate des Uracils sind nur bei tiefer Temperatur länger haltbar. Bei der Umsetzung von Uracil mit Difluorchlormethansulfensäurechlorid konnte bisher kein definiertes Produkt isoliert werden. Eine theoretische Deutung der unterschiedlichen Substitution mit den einzelnen Sulfensäurehalogeniden kann nicht gegeben werden. Allerdings ist die naheliegende Möglichkeit, daß alle Sulfensäurehalogenide zuerst am Stickstoff als der elektronenreichsten Stelle¹⁰⁾ angreifen und die F_3CS -Verbindung sich dann in das stabilere 5-substituierte Produkt umlagert, auszuschließen, da sich das 1,3-Dimethyl-uracil, in dem beide Stickstoffatome blockiert sind, mit F_3C-SCl in fast 50prozentiger Ausbeute zu **11** umsetzt.

Um auf einfache Weise zu den an einem N-Atom substituierten Verbindungen zu gelangen, wurde das Natriumsalz des Uracils¹¹⁾ mit den Sulfensäurehalogeniden $F_nCl_{3-n}C-SCl$ ($n = 0 - 3$) umgesetzt. In glatter Reaktion entstanden **12 - 14***).



*) **12** wurde bereits von *E. Jeney* und *T. Zsolnai* [Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh. Hyg., I. Abt., Orig. **193**, 516 (1964)] ohne weitere Angabe von Daten erwähnt.

⁸⁾ *A. Haas* und *D. Y. Oh*, Chem. Ber. **102**, 77 (1969).

⁹⁾ *A. P. Phillips*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1061 (1951).

¹⁰⁾ *A. Veillard* und *B. Pullmann*, J. theoret. Biol. **4**, 37 (1963).

¹¹⁾ *V. C. Myers*, J. biol. Chemistry **7**, 254 (1908).

14 ist recht unbeständig und zersetzt sich rasch unter Abspaltung des Sulfonylrestes, so daß die Analyse bereits zu hohe C, H, N-Werte sowie zu niedrige S, F, Cl-Werte anzeigt.

Für R = CF₃ konnte auf diese Weise keine nennenswerte Menge Produkt erhalten werden. Zwar wurde ein Massenspektrum aufgenommen, das den Molekülpeak (212) zeigt, jedoch war die Stellung des F₃CS-Restes nicht eindeutig zu bestimmen.

Die Ausbeute an in 1-Stellung substituierten Uracilen nimmt mit steigendem Fluorierungsgrad der eingesetzten Sulfensäurechloride ab.

Tab. 1. ¹H- und ¹⁹F-chemische Verschiebungen (δ-Werte in ppm) der dargestellten halogenmethylmercapto-substituierten Uracile

Verb.	¹⁹ F-NMR (gegen CFCl ₃)	¹ H-NMR (gegen int. TMS)	Lösungs- mittel	J (Hz)	Zuordnung
5	47.5	7.65 4.30 q 1.30 t	—	7 7	F ₃ CS—C—H Aldehydproton Äthylgruppe
6	42.5	5.32 4.32 q 1.29 t	—	7 7	Aldehydproton Äthylgruppe
7	44.5 (in THF)	10.6 br 7.95 d	THF-d ₈	6	1-H, 3-H 6-H; J _{6,1}
8	43.9 (in HMPT)				
9	—	7.71 d 6.02 d	CDCl ₃	8 8	6-H; J _{6,5} 5-H; J _{5,6}
10	21.8 26.2 (in CHCl ₃)	7.58 d 6.01 d	CDCl ₃	8 8	6-H; J _{6,5} 5-H; J _{5,6}
11	45.1 (in CHCl ₃)	8.21 *) 3.82 3.68	CDCl ₃		6-H 1-, 3-Methyl
12	—	10.8 br 7.77 d 5.72 d	THF-d ₈	8 8	3-H 6-H; J _{6,5} 5-H; J _{5,6} (aufgespalten)
13	25.3 (in THF)	11 br 7.69 d 5.74 d	THF-d ₈	8 8	3-H 6-H; J _{6,5} (aufgespalten) 5-H; J _{5,6} (aufgespalten)
14	36.8 (in THF)	10.9 br 7.67 d 5.72 d	THF-d ₈	8 8	3-H 6-H; J _{6,5} 5-H; J _{5,6} (aufgespalten)
Uracil	—	10.8 } br 10.95 } 7.34 dd 5.42 d	DMSO-d ₆	{ 7.7 u. 5.7 7.7	1-H, 3-H 6-H; J _{6,5} J _{6,1} 5-H; J _{5,6} (doppelt aufgespalten)

*) Gegen ext. HMDSO.

5-Trifluormethylmercapto-uracil (**7**) wurde auf seine tumorhemmende Wirkung untersucht. Es wurde gegen Ehrlich-Adeno-Carcinom auf NMRI-Mäusen, gegen lymphatische Leukämie L 1210 auf B6D2F1-Mäusen und gegen ein transplantiertes menschliches Colon-Carcinom (GW 77) auf unconditionierten syrischen Goldhamstern geprüft; dabei war keine cancerostatische Wirkung zu beobachten.

Diskussion der IR- und NMR-Spektren

Die neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse sowie durch ihre IR-, ^1H -NMR- und, soweit möglich, ^{19}F -NMR-Spektren identifiziert. Bei einigen Substanzen wurde auch die Massenspektroskopie zur Analyse herangezogen.

Charakteristische Infrarot-Absorptionsbanden liegen für Perhalogenmethansulfensäurereste in den angegebenen¹²⁾Bereichen 1000–1200/cm ($\nu\text{C}-\text{F}$) und 745–770/cm ($\delta-\text{C}-\text{F}_{\text{symm}}$, gekoppelt mit $\nu\text{C}-\text{S}$) sowie zwischen 750 und 900/cm ($\nu\text{C}-\text{Cl}$). Charakteristische Uracilbanden bewirken die NH-Valenzschwingungen zwischen 3000 und 3150/cm sowie die starken Schwingungen im Gebiet der Doppelbindungen zwischen 1600 und 1800/cm für die C=O- und C=C-Valenzschwingungen.

Die NMR-Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die ^{19}F -chemischen Verschiebungen liegen in den in der Literatur angegebenen Bereichen für F_3CS - (40–55 ppm), F_2ClCS - (um 35 ppm) und FCl_2CS -Verbindungen (um 25 ppm). Auch die ^1H -NMR-Spektren zeigen Signale in den zu erwartenden Bereichen des Uracils (Tab. 1).

12–14 zeigen für 5-H neben der Aufspaltung durch 6-H eine weitere Aufspaltung von 2.2 Hz. Sie ist durch die Kopplung mit dem an N-3 gebundenen Proton gegeben und verschwindet in deuteriertem Methanol. Im Vergleich dazu zeigt das Uracil bei guter Auflösung eine doppelte Aufspaltung des 5-H-Dubletts ($J = \text{ca. } 2.2 \text{ Hz}$). Dieser Effekt ist auf Kopplung sowohl mit 1-H als auch mit 3-H zurückzuführen.

Bei **13** ist außerdem das Dublett des 6-H aufgespalten ($J = 0.6 \text{ Hz}$). Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um eine H-F-Kopplung.

Für die biologische Prüfung von **7** sowie für die Überlassung von Chemikalien danken wir den *Farbenfabriken Bayer AG*, Leverkusen und Wuppertal-Elberfeld.

Beschreibung der Versuche

Infrarotspektren flüssiger Substanzen wurden als Kapillarschichten zwischen KBr-Platten, feste Substanzen als KBr-Preßlinge mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 125 aufgenommen. ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-Kernresonanzspektrometer 60 MHz gegen die inneren Standards C_6F_6 (umgerechnet auf CFCl_3) und TMS in gesättigten Lösungen, soweit nicht anders vermerkt, aufgenommen. **5**, **6** und **8** wurden mit einem Varian A 56/60 High Resolution Spectrometer gegen die äußeren Standards CFCl_3 und TMS vermessen.

α -Trifluormethylmercapto-formylessigsäure-äthylester (5) und α,α -Bis-trifluormethylmercapto-formylessigsäure-äthylester (6): In einem 500-ccm-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer und Rückflußkühler, werden 20.7 g (150 mMol) **4** in 50 ccm absol. Äther vorgelegt. Bei -25° werden unter Rühren langsam 20.5 g (150 mMol) F_3CSCl eingeleitet. Nach 2stdg. Rühren wird auf Raumtemp. erwärmt und vom ausgeschiedenen NaCl und unumgesetzten Ausgangs-

¹²⁾ S. N. Nabi und N. Sheppard, J. chem. Soc. [London] **1959**, 1422; A. Haas und D. Y. Oh, Chem. Ber. **100**, 480 (1967); H. Kloosterziel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **80**, 1234 (1961).

produkt abfiltriert. Der Äther und entstandenes F_3CSCF_3 werden abdestilliert und der Rest i. Vak. fraktioniert. Hierbei erhält man 12.7 g rohes **5** und **6**. Die weitere Auftrennung erfolgt mit einem Perkin-Elmer F 21 Präparativen Gaschromatographen an einer Kolonne, die mit 20% Silicon DC 550 auf C 22 Firebrick 42/60 gefüllt ist (He, 110°). **5** und **6** liegen in etwa äquimolarem Verhältnis vor.

5: Ausb. 5.1 g (24%, bez. auf eingesetztes F_3CSCl).

$C_6H_7F_3O_3S$ (216.2) Ber. C 33.33 H 3.24 F 26.4 S 14.80
Gef. C 33.35 H 3.24 F 26.5 S 14.95

Die Dampfdruckkurve von **5** wurde für den Bereich von 33.5–97.5° mit einem Spiralo-
rohrmanometer aufgenommen.

T (°C)	33.5	42.5	52.3	62.2	73.2	84.5	97.5
p (Torr)	29.5	40.0	52.5	66.5	87.0	115.7	172.5

Die gefundenen Werte werden durch die Gleichung $\lg p = 5.95 - 1390/T$ in guter Näherung
wiedergegeben. Der hieraus extrapolierte Sdp. beträgt 181°.

IR *): 2990 (w), 2946 (vw), 2915 (vw), 1658 (ms), 1590 (ms), 1480 (w), 1470 (w), 1450 (w),
1405 (ms), 1381 (ms), 1354 (ms), 1321 (w), 1280 (m), 1209 (s), 1161 (ms), 1117 (s), 1060 (m),
1017 (w), 987 (w), 849 (w), 780 (w), 754/cm (w).

6: Ausb. 7.6 g (24%, bez. auf eingesetztes F_3CSCl).

$C_7H_6F_6O_3S_2$ (316.2) Ber. C 26.58 H 1.96 F 36.1 S 20.25
Gef. C 26.09 H 2.26 F 36.9 S 21.03

Die Dampfdruckkurve von **6** wurde für den Bereich von 42–132° mit einem Spiralo-
rohrmanometer aufgenommen.

T (°C)	42.0	48.8	66.8	80.0	97.0	132.0
p (Torr)	17.0	36.5	48.0	79.0	111.0	425.0

Die gefundenen Werte werden durch die Gleichung $\lg p = 6.06 - 1410/T$ in guter Näherung
wiedergegeben. Der hieraus extrapolierte Sdp. beträgt 170°.

IR: 2995 (m), 2950 (w), 2920 (w), 1755 (s), 1750 (s), 1590 (w), 1475 (w), 1470 (w), 1449 (w),
1394 (w), 1371 (m), 1302 (ms), 1265 (ms), 1140 (ms), 1117 (s), 1098 (s), 1020 (ms), 870 (w),
760 (ms), 473/cm (w).

α -Trifluormethylmercapto- β -ureido-acrylsäure-äthylester (**8**): 8.0 g des aus **4** und F_3CSCl
erhaltenen Rohproduktes, das etwa 3.2 g (15 mMol) **5** enthält, werden mit 1.2 g (20 mMol)
Harnstoff und 5 Tropfen 96proz. *Ameisensäure* 24 Std. bei 155–160° erhitzt. Der beim
Abkühlen ausfallende Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat
wird mit 10 ccm Wasser versetzt, wobei weiterer Feststoff ausfällt. Die vereinigten Roh-
produkte geben aus Alkohol/Wasser farblose Kristalle, Schmp. 234°. Ausb. 0.5 g (9%, bez.
auf **5**).

$C_7H_9F_3N_2O_3S$ (258.2) Ber. C 32.60 H 3.50 N 10.80 F 22.2
Gef. C 32.72 H 3.57 N 11.08 F 22.4

IR: 3405 (s), 3350 (ms), 3308 (ms), 3241 (ms), 3068 (w), 3000 (w), 2965 (w), 2905 (w),
1724 (s), 1700 (s), 1667 (s), 1630 (m), 1585 (s), 1480 (w), 1397 (ms), 1380 (s), 1342 (s), 1296 (ms),
1280 (m), 1228 (w), 1163 (ms), 1141 (s), 1113 (s), 1060 (m), 1021 (ms), 977 (m), 969 (m),
841 (w), 791 (ms), 755 (ms), 683 (w), 588 (m), 550 (ms), 535 (m, sh), 484 (m), 470/cm (w).

*): vw = sehr schwach; w = schwach; m = mittel; ms = mittelstark; s = stark, vs =
sehr stark; sh = Schulter.

5-Trifluormethylmercapto-uracil (7): Zu 5.6 g (50 mMol) *Uracil* und 15.8 g (200 mMol) *Pyridin* werden in einem ca. 100 ccm fassenden Glasbombenrohr 13.7 g (100 mMol) F_3CSCl kondensiert und eingeschmolzen. Das Reaktionsgefäß wird unter schwachem Kühlen vorsichtig ca. 30 Min. geschüttelt. Anschließend werden überschüssiges F_3CSCl und *Pyridin* i. Vak. abdestilliert. Der zähflüssige bis feste Rückstand wird mit ca. 200 ccm Eiswasser versetzt, wobei das entstandene *Pyridin*-hydrochlorid in Lösung geht. Der Rückstand wird bei 100° getrocknet und anschließend in wenig Tetrahydrofuran gelöst. Die trübe Lösung wird filtriert und das Filtrat mit etwa 250 ccm Petroläther (40–60°) versetzt; **7** scheidet sich in farblosen Kristallen ab, die bei 70–80° getrocknet werden. Ausb. 6.95 g (66%), Schmp. 241–242°.

$C_6H_3F_3N_2O_2S$ (212.7) Ber. C 28.31 H 1.41 F 26.79 N 13.16 S 15.11
Gef. C 28.27 H 1.46 F 26.82 N 13.25 S 15.07

IR: 3210 (ms), 3160 (s), 2975 (m), 1777 (m), 1732 (s), 1674 (s), 1610 (ms), 1491 (m), 1429 (ms), 1318 (m), 1218 (ms), 1181 (s), 1144 (s), 1110 (s), 1080 (m), 982 (w), 848 (w), 804 (m), 762 (m), 752 (w), 674 (m), 564 (m), 433 (m), 413/cm (w).

1.3-Bis-trichlormethylmercapto-uracil (9): 3.6 g (32 mMol) *Uracil* werden in 17 g (215 mMol) *Pyridin* suspendiert und auf –20° gekühlt. Innerhalb 90 Min. werden 26.0 g (140 mMol) Cl_3CSCl zugetropft. Es wird noch 1/2 Stde. bei gleicher Temp. gerührt, dann bei 0° *Pyridin* und Cl_3CSCl (Sdp.₇₆₀ ca. 150°) bei gutem Vak. abgezogen. Der klebrige Rückstand wird mehrfach mit trockenem THF extrahiert und das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Der in trockenem $CHCl_3$ lösliche Rückstand wird auf eine 20 cm lange, mit Kieselgel (0.05–0.2 mm) beschickte Chromatographiersäule aufgegeben und mit $CHCl_3$ eluiert. Das ölig oder fest anfallende Produkt wird erneut in $CHCl_3$ gelöst und mit Petroläther **9** als farbloses, kristallines Produkt gefällt. Ausb. 6.6 g (50%). Schmp. 150° (CCl_4).

$C_6H_2Cl_6N_2O_2S_2$ (410.9) Ber. C 17.54 H 0.49 Cl 51.76 N 6.82 S 15.61
Gef. C 17.45 H 0.58 Cl 52.50 N 7.22 S 15.65

IR: 3100 (m), 3085 (m), 1746 (s), 1716 (s), 1698 (s), 1620 (ms), 1519 (m), 1510 (m), 1392 (m), 1304 (s), 1253 (s), 1152 (s), 1071 (w), 1060 (w), 1048 (w), 1020 (m), 821 (m), 803 (ms), 748 (s), 735 (s), 711 (m), 612 (w), 596 (m), 470 (w), 452 (m), 423/cm (m).

1.3-Bis-fluordichlormethylmercapto-uracil (10): 3.3 g (29 mMol) *Uracil* werden in 15 g (190 mMol) *Pyridin* suspendiert und auf –20° gekühlt. Innerhalb von einer Stde. werden 21.4 g (126 mMol) *Fluordichlormethansulfenylchlorid* zugetropft und es wird weitere 30 Min. bei –20° gerührt. Anschließend werden im Vak. unterhalb von 0° überschüssiges *Pyridin* und FCl_2CSCl (Sdp.₇₆₀ 98°) abdestilliert (bei höherer Temp. reagiert FCl_2CSCl mit dem *Pyridin*). Der Rückstand wird mit Eiswasser digeriert, der übrigbleibende Feststoff über P_2O_5 i. Vak. getrocknet. Es wird in trockenem $CHCl_3$ gelöst, dann wird filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird erneut in $CHCl_3$ gelöst und mit trockenem Petroläther (40–60°) das reine Produkt in Form farbloser Kristalle ausgefällt. Ausb. 7.6 g (67%), Schmp. 152° (CCl_4).

$C_6H_2Cl_4F_2N_2O_2S_2$ (378.0) Ber. C 19.06 H 0.53 Cl 37.51 F 10.05 N 7.41 S 16.96
Gef. C 18.70 H 0.70 Cl 37.55 F 9.80 N 7.26 S 16.69

IR: 3100 (m), 2042 (w), 1750 (ms), 1709 (s), 1638 (ms), 1620 (m), 1400 (m), 1312 (s), 1259 (ms), 1165 (ms), 1045 (ms), 1034 (ms), 1021 (m), 835 (sh), 825 (s), 805 (s), 747 (ms), 650 (w), 611 (w), 599 (w), 531 (w), 435/cm (m).

5-Trifluormethylmercapto-1.3-dimethyl-uracil (11): 5.6 g (40 mMol) *1.3-Dimethyl-uracil* werden in einem Bombenrohr in 15 g (190 mMol) *Pyridin* suspendiert und dazu 20 g (146 mMol) F_3CSCl kondensiert. Es wird 12 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt, anschließend

überschüssiges F_3CSCl und Pyridin i. Vak. abdestilliert. Aus dem Extrakt des Rückstandes mit 50 ccm trockenem THF werden mit Petroläther (60–80°) schwach gelbliche Nadeln gefällt. Ausb. 4.5 g (47%). Mit Aktivkohle erhält man die Nadeln farblos.

$C_7H_7F_3N_2O_2S$ (240.7) Ber. C 35.00 H 2.94 F 23.73 N 11.66 S 13.35
Gef. C 34.61 H 3.19 F 23.32 N 11.71 S 13.24

IR: 3043 (m), 2955 (w), 2940 (w), 1712 (s), 1664 (s), 1610 (s), 1510 (w), 1481 (m), 1440 (ms), 1396 (m), 1340 (ms), 1212 (ms), 1157 (s), 1145 (s), 1108 (s), 1069 (w), 1016 (w), 970 (w), 961 (w), 765 (ms), 754 (ms), 531 (w), 493 (w), 474 (w), 446 (w), 422 (m), 409/cm (w).

Umsetzungen von Natriumuracil mit Cl_3CSCl , FCl_2CSCl und $F_2ClCSCl$: 1.34 g (10 mMol) Natriumuracil, in 10 ccm trockenem THF suspendiert, werden unter Rühren innerhalb $1/2$ Stde. mit 10 mMol des jeweiligen Sulfensäurechlorids versetzt, wobei schwache Erwärmung auftritt. Es wird noch eine halbe Stunde gerührt, abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit insgesamt 20 ccm trockenem THF gut ausgewaschen. Aus den vereinigten Lösungen fällt Petroläther das Produkt in farblosen Kristallen, die i. Vak. über P_2O_5 getrocknet werden. Die Zersetzlichkeit der einzelnen Substanzen nimmt mit zunehmendem Fluorierungsgrad zu.

In Tab. 2 werden Einwaagen, Ausbeuten, Zers.-Punkte und Analysen, in Tab. 3 die IR-Daten der dargestellten *N*-monosubstituierten Uracile **12–14** angegeben.

Tab. 2. Einwaagen, Ausbeuten, Zers.-Punkte und Analysen der dargestellten *N*-monosubstituierten Uracile **12–14**

-uracil	Einges. Sulfonyl- halogenid (g)	Zers.-P.	Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen					
					C	H	Cl	F	N	S
1-Trichlor- methylmercapto- 12	Cl_3CSCl 1.86 g	178°	1.40 g (54%)	$C_5H_3Cl_3N_2O_2S$ (261.5)	Ber. 22.96 Gef. 23.15	1.16 1.36	40.67 40.68	-- --	10.71 10.71	12.26 11.62
1-Fluordichlor- methylmercapto- 13	Cl_2FCSCl 1.70 g	155°	0.85 g (35%)	$C_5H_3Cl_2FN_2O_2S$ (245.1)	Ber. 24.51 Gef. 23.83	1.23 1.42	28.93 29.45	7.75 7.60	11.43 11.47	13.08 13.26
1-Difluorchlor- methylmercapto- 14	ClF_2CSCl 1.53 g	135°	0.39 g (17%)	$C_5H_3ClF_2N_2O_2S$ (228.6)	Ber. 26.27 Gef. 29.36	1.32 2.20	15.51 14.25	16.62 11.90	11.25 14.11	14.03 ^{*)} 11.49

^{*)} Es konnte nur eine Analyse der bereits z. T. zersetzten Substanz aufgenommen werden.

Tab. 3. Infrarotspektren der *N*-monosubstituierten Uracile **12–14**

12:	3120 (ms), 3095 (m), 3040 (ms), 2875 (w), 2835 (m), 1742 (s), 1707 (s), 1609 (m), 1446 (m), 1402 (s), 1354 (s), 1255 (s), 1248 (s), 1101 (m), 1042 (ms), 980 (s), 857 (m), 821 (ms), 804 (ms), 750 (ms), 739 (ms), 683 (m), 599 (w), 545 (ms), 461 (m), 450 (m), 436/cm (m).
13:	3118 (ms), 3085 (w), 3040 (ms), 2880 (w), 2835 (m), 2040 (m), 1730 (s), 1710 (s), 1676 (m), 1610 (m), 1447 (m), 1401 (ms), 1354 (ms), 1255 (s), 1248 (s), 1101 (m), 1047 (ms), 1019 (ms), 838 (s), 822 (s), 758 (w), 748 (m), 725 (w), 684 (w), 649 (w), 599 (w), 545 (ms), 529 (m), 445 (ms), 438/cm (ms).
14:	3110 (s), 3040 (s), 2940 (w), 2835 (m), 2045 (m), 1740 (s), 1720 (s), 1678 (s), 1613 (s), 1507 (w), 1450 (m), 1416 (ms), 1401 (ms), 1355 (m), 1256 (s), 1237 (ms), 1182 (w), 1104 (s), 1041 (w), 1001 (w), 991 (w), 900 (ms), 852 (ms), 821 (ms), 759 (m), 750 (w), 725 (w), 688 (w), 650 (w), 582 (w), 563 (m), 546 (ms), 475 (w), 436/cm (m).

Massenspektrum von **14**: Außer dem Molekülpeak bei m/e 228 erhält man charakteristische Bruchstücke wie 193 ($M^+ - Cl$), 185 ($M^+ - HNCO$), 150 ($M^+ - HNCO - Cl$), 117 (CF_2ClS) und 85 (CF_2Cl); für M^+ tritt neben 228 (mit ^{35}Cl) auch 230 (mit ^{37}Cl) im Verhältnis ca. 3:1 auf. [41/71]