

Perhalogenmethylthio-Heterocyclen, IV¹⁾

Cl_{3-n}F_nCS-Substituierte Ketone und Diketone sowie deren Kondensation mit Phenylhydrazin¹⁾

Horst Bayreuther und Alois Haas*

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,
D-4630 Bochum-Querenburg, Postfach 2148

Eingegangen am 17. November 1972

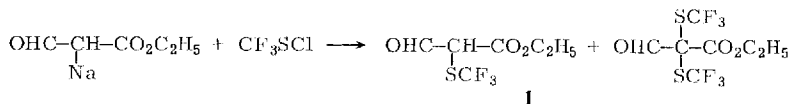
Die Umsetzung von F₃CSCl mit Aceton bzw. 2-Butanon führt zu (Trifluormethylthio)aceton bzw. 3-(Trifluormethylthio)-2-butanon (**2a, b**). Letzteres reagiert mit Hydroxylamin-hydrochlorid zum entsprechenden Oxim. Perhalogenmethansulfonylchloride liefern mit 2,4-Pentandion in 3-Stellung Cl_{3-n}F_nCS-substituierte Produkte (**3a–c**). Diese kondensieren mit Phenylhydrazin zu 4-(Perhalogenmethylthio)-3,5-dimethyl-1-phenylpyrazolen (**5a–c**). Die Substitution von Acetessigsäure-äthylester mit Cl_{3-n}F_nCSCl erfolgt in 2-Stellung (**4b, c**). Die erhaltenen Produkte lassen sich mit Phenylhydrazin zu 4-(Perhalogenmethylthio)-pyrazolonen (**6b, c**) cyclisieren.

(Perhalomethylthio)heterocycles, IV¹⁾

Cl_{3-n}F_nCS-Substituted Ketones and Diketones and their Condensation with Phenylhydrazine

F₃CSCl reacts with acetone or 2-butanone to give (trifluoromethylthio)acetone or 3-(trifluoromethylthio)-2-butanone (**2a, b**), respectively. The latter reacts with hydroxylamine hydrochloride to yield the corresponding oxime. Reaction of perhalomethanesulfonyl chlorides with 2,4-pentanedione leads to the formation of 3-substituted products (**3a–c**). These condense with phenylhydrazine to give 4-(perhalomethylthio)-3,5-dimethyl-1-phenylpyrazoles (**5a–c**). Substitution of ethyl acetoacetate with Cl_{3-n}F_nCSCl takes place in 2-position (**4b, c**). The products obtained can be cyclized with phenylhydrazine to give 4-(perhalomethylthio)pyrazolones (**6b, c**).

Natriumformylessigester reagiert mit CF₃SCL zu einem mono- (**1**) und disubstituierten Produkt²⁾.

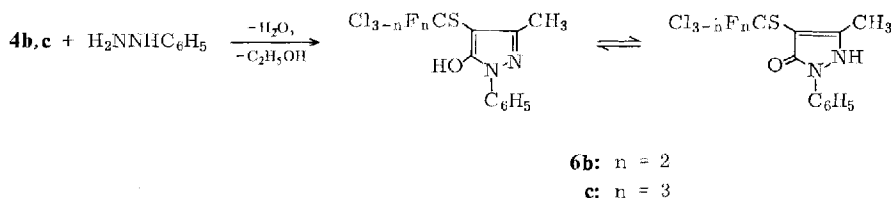
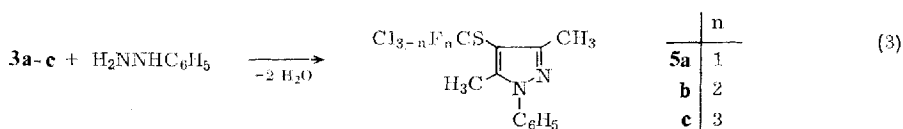
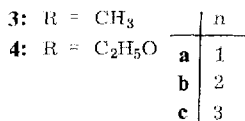
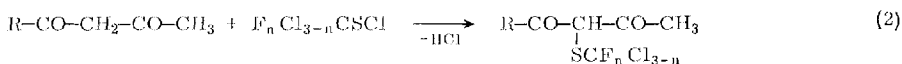
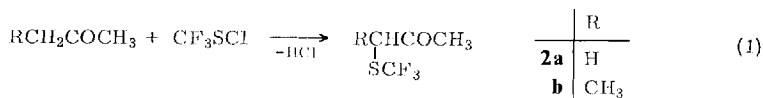


Ähnlich verlaufen Umsetzungen von Perhalogenmethansulfonylchloriden mit Ketonen, Diketonen und Ketoestern, die zu monosubstituierten Derivaten führen (Gleichung 1 und 2). Wie am Beispiel der Reaktion von 3-(Trifluormethylthio)-2-

¹⁾ III. Mittel.: A. Haas und W. Hinsch, Chem. Ber. **105**, 1887 (1972).

²⁾ A. Haas und W. Hinsch, Chem. Ber. **104**, 1855 (1971).

butanon (**2b**) mit Hydroxylamin-hydrochlorid gezeigt, wird durch die Substitution die Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe nicht beeinträchtigt, denn es bildet sich das entsprechende Oxim. Obwohl der bifunktionell reagierende Harnstoff mit **1** keine Ringkondensation eingeht²⁾, setzen sich **3a–c** mit Phenylhydrazin zu den 4-(Perhalogenmethylthio)pyrazolen **5a–c** und **4b, c** zu den 4-(Perhalogenmethylthio)-5-pyrazolonen **6b, c** um.



¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektren

Die ¹⁹F-NMR-Spektren der Verbindungen mit F₃CS-, F₂ClCS- und FCl₂CS-Gruppe zeigen Signale in den zu erwartenden Bereichen. So erscheint die F₃CS-Absorption bei δ 40–46 ppm, die der F₂ClCS- bzw. FCl₂CS-Gruppe bei δ 28–31 bzw. 20–21 ppm. Die Konstitutionsermittlung von **2b** erfolgte mit Hilfe des ¹H-NMR-Spektrums, das drei Liniengruppen aufweist. Sie liegen bei δ 1.63 (d), 2.38 (s) und 4.03 ppm (qu) und sind der 4-CH₃-, 1-CH₃- und CH-Gruppe zuzuordnen mit *J*_{CH₃-CH} 7 und *J*_{H-F} 0.6 Hz. Dieser Befund zeigt eindeutig, daß die CF₃S-Substitution in 3-Stellung erfolgt ist. Das Oxim von **2b** weist ebenfalls drei Liniengruppen auf, die aber infolge der Kopplung mit dem N-Kern wegen dessen Quadrupolmoment stark verbreitert sind. Weitere NMR-Daten sind im experimentellen Teil aufgeführt. Sie bestätigen die angegebenen Konstitutionen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 125. ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren: Bruker HX-60/5-Spektrometer, innere Standards C_6F_6 (Werte auf CFCl_3 umgerechnet) und TMS. Massenspektren: Varian-MAT-Massenspektrometer, Modell CH-7 (70 eV, 300 μA). Es werden nur die für die einzelnen Verbindungen charakteristischen Bruchstücke aufgeführt, nicht jedoch Bruchstücke mit kleineren Massen wie SCH^+ (45), SC^+ (44), CH_2CO^+ (42), CHCO^+ (41), C_2H_5^+ (29), CH_3^+ (15) mit einer relativen Häufigkeit $<10\%$ und mit dem ^{37}Cl -Isotop.

(Trifluormethylthio)aceton (**2a**): 8.6 g (63.3 mmol) CF_3SCl werden zu 5 g (86 mmol) Aceton in ein Bombenrohr kondensiert. Nach Abschmelzen wird 12–14 h in ein Kühlbad von -80°C gestellt, dann 30 min bei 20°C geschüttelt. Hierbei entfärbt sich die gelbe Lösung. Das substituierte Keton wird mit Hilfe einer Drehbandkolonne fraktioniert, Sdp. 132°C , Ausb. 8.2 g (86%).

IR (kapillar): 3010 (w), 2970 (w), 2920 (w), 2370 (w), 2310 (w), 1720 (s), 1420 (w), 1400 (m), 1360 (m), 1290 (m), 1224 (w), 1155 (vs), 1112 (vs), 1010 (w), 753 (m), 565 (w), 467 cm^{-1} (w). — ^{19}F -NMR (C_6F_6): δ 41.7 ppm. — ^1H -NMR (TMS): CH_3 δ 2.27, CH_3 3.82 ppm. — Massenspektrum: *m/e* 158 (12%, M^+), 115 (18%), 82 (4%), 69 (30%), 57 (8%), 43 (100%).

$\text{C}_4\text{H}_5\text{F}_3\text{OS}$ (158.1) Ber. C 30.38 H 3.19 S 20.28 Gef. C 30.45 H 3.28 S 20.70

3-(Trifluormethylthio)-2-butanon (**2b**): Wie vorstehend werden 4.15 g (30.5 mmol) CF_3SCl mit 2.2 g (30.5 mmol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$ umgesetzt. Sdp. 130°C , Ausb. 4.3 g (82%).

IR (kapillar): 2980 (w), 2940 (w), 1723 (s), 1451 (m), 1424 (w), 1378 (w), 1358 (m), 1296 (w), 1235 (w), 1210 (w), 1157 (vs), 1114 (vs), 1065 (w), 965 (w), 754 (m), 595 (w), 555 (w), 505 (w), 485 (w), 468 cm^{-1} (w). — ^{19}F -NMR (C_6F_6): δ 40.01 ppm (d, $J_{\text{F-H}} = 0.6$ Hz). — ^1H -NMR (TMS): CH_3 δ 1.63 ppm (d), CH 4.03 (qu, $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz), COCH_3 2.38 (s). — Massenspektrum: *m/e* 172 (38.5%, M^+), 129 (29%), 87 (7.7%), 69 (19.3%), 60 (23%), 59 (25%), 43 (100%).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{F}_3\text{OS}$ (172.2) Ber. C 34.88 H 4.10 F 33.10 S 18.62

Gef. C 35.42 H 4.26 F 33.79 S 18.26

Oxim von **2b**: 1.3 g (19.2 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid und 1.32 g (15.6 mmol) Natriumacetat werden in 20 ml Wasser auf 60°C erwärmt. Unter Rühren tropft man nun 2.2 g (12.8 mmol) **2b** hinzu, rührt dann noch 30 min, kühlt auf 0°C ab und extrahiert das Oxim mit Äther. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und das Oxim i. Vak. destilliert. Sdp. $45^\circ\text{C}/0.15$ Torr, Ausb. 1.7 g (72%).

^{19}F -NMR (C_6F_6): δ 40.9 ppm. — ^1H -NMR (TMS): drei Multipletts CH_3 δ 1.46, CH_2 1.95, OH 9.95 ppm.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{F}_3\text{NOS}$ (187.2) Ber. C 32.08 H 4.31 F 30.45 N 7.48 S 17.13

Gef. C 31.72 H 4.76 F 29.86 N 7.18 S 17.38

3-(Dichlorfluormethylthio)-2,4-pentandion (**3a**): Im 50°C -Ölbad werden zu 21.2 g (212 mmol) 2,4-Pentandion langsam unter Rühren 35 g (212 mmol) Cl_2FCSCl getropft. Nach 24 h wird die jetzt farblose Flüssigkeit über eine Füllkörperkolonne i. Vak. destilliert. Sdp. $40^\circ\text{C}/0.28$ Torr, Ausb. 37 g (75%).

^{19}F -NMR (C_6F_6): δ 21.6 ppm. — ^1H -NMR (TMS): CH δ 17.77, CH_3 2.46 ppm. — Massenspektrum: *m/e* 232 (97%, M^+), 197 (66%), 161 (22%), 131 (100%), 115 (24%), 101 (36%), 88 (97%), 87 (36%), 43 (100%).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_2\text{FO}_2\text{S}$ (233.1) Ber. C 30.92 H 3.03 Cl 30.42 F 8.16 O 13.73 S 13.76

Gef. C 31.08 H 3.04 Cl 30.33 F 8.04 O 13.67 S 13.84

3-(Chlordifluormethylthio)-2,4-pentandion (3b): Wie vorstehend werden 25 g (250 mmol) 2,4-Pentandion mit 25 g (167 mmol) ClF_2CSCl umgesetzt und das Reaktionsprodukt i. Vak. gereinigt. Sdp. $35^\circ\text{C}/0.15$ Torr, Ausb. 26 g (72%).

^{19}F -NMR (C_6F_6): δ 31.29 ppm. — ^1H -NMR (TMS): CH δ 17.62, CH_3 2.50 ppm. — Massenspektrum: *m/e* 216 (25%, M^+), 181 (9.3%), 131 (36.7%), 88 (10.6%), 85 (2%), 43 (100%).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{ClF}_2\text{O}_2\text{S}$ (216.6) Ber. C 33.27 H 3.26 Cl 16.37 F 17.54 O 14.76 S 14.80
Gef. C 33.47 H 3.35 Cl 16.10 F 17.48 O 14.64 S 14.96

3-(Trifluormethylthio)-2,4-pentandion (3c): Zu 18 g (180 mmol) 2,4-Pentandion werden unter Rühren bei -20°C 31.7 g (230 mmol) F_3CSCl kondensiert. Dem Rückflußkühler wird eine auf -80°C gekühlte Falle vorgeschaltet (Feuchtigkeitsschutz). Danach läßt man auf 24°C erwärmen, rührt bei dieser Temp. 24 h und destilliert dann die farblose Flüssigkeit i. Vak., Sdp. $28^\circ\text{C}/0.15$ Torr, Ausb. 30 g (83%).

^{19}F -NMR (C_6F_6): δ 46.31 ppm. — ^1H -NMR (TMS): CH δ 17.59, CH_3 2.52 ppm. — Massenspektrum: *m/e* 200 (48.1%, M^+), 185 (11%), 157 (7.4%), 131 (13%), 69 (5.9%), 43 (100%).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_2\text{S}$ (200.2) Ber. C 36.00 H 3.52 F 28.47 O 15.99 S 16.02
Gef. C 36.35 H 3.21 F 28.41 O 15.96 S 16.07

2-(Dichlorfluormethylthio)acetessigsäure-äthylester (4a): Analog **3c** reagieren 33.0 g (196.4 mmol) FCl_2CSCl mit 23.4 g (180 mmol) Acetessigester. Die farblose Flüssigkeit wird i. Vak. destilliert. Sdp. $43^\circ\text{C}/0.2$ Torr, Ausb. 34.2 g (72%).

^{19}F -NMR (C_6F_6): δ 21.44 ppm. — ^1H -NMR (TMS): CH_3 δ 1.34 ppm (t), CH_2 4.37 (qu), $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz; CH_3 2.42 (s), CH 14.25 (s). — Massenspektrum: *m/e* 262 (14%, M^+), 216 (3%), 161 (42%), 115 (6%), 101 (6%), 88 (8%), 87 (38%), 43 (100%).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}_2\text{FO}_3\text{S}$ (263.1) Ber. C 31.95 H 3.45 Cl 26.95 F 7.22 S 12.19
Gef. C 32.34 H 3.57 Cl 26.85 F 7.33 S 12.33

2-(Chlordifluormethylthio)acetessigsäure-äthylester (4b): Wie bei **3c** beschrieben, reagieren 38.1 g (250 mmol) F_2ClCSCl mit 26.2 g (200 mmol) Acetessigester. Die farblose Flüssigkeit wird i. Vak. destilliert. Sdp. $39^\circ\text{C}/0.2$ Torr, Ausb. 33.1 g (67%).

^{19}F -NMR (C_6F_6): δ 30.9 ppm. — ^1H -NMR (TMS): CH_3 δ 1.46 ppm (t), CH_2 4.37 (qu), $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz; CH_3 2.47 (s), CH 14.16 (s). — Massenspektrum: *m/e* 246 (95.5%, M^+), 200 (52.6%), 161 (82%), 115 (31%), 88 (58%), 87 (96%), 85 (20%), 43 (100%).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{ClF}_2\text{O}_3\text{S}$ (246.7) Ber. C 34.09 H 3.68 Cl 14.37 F 15.40 S 13.00
Gef. C 35.39 H 3.80 Cl 13.80 F 14.85 S 12.95

2-(Trifluormethylthio)acetessigsäure-äthylester (4c): Wie bei **3c** angegeben, reagieren 13 g (100 mmol) Acetessigester mit 16.5 g (120 mmol) F_3CSCl . Die farblose Flüssigkeit wird i. Vak. destilliert. Sdp. $29^\circ\text{C}/2$ Torr, Ausb. 22 g (96%).

^{19}F -NMR (C_6F_6): δ 46.26 ppm. — ^1H -NMR (TMS): CH_3 δ 1.36 ppm (t), CH_2 4.28 (qu), $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz; CH_3 2.41 (s), CH 14.13 (s). — Massenspektrum: *m/e* 230 (96%, M^+), 185 (20%), 184 (95%), 161 (20%), 157 (12%), 142 (60%), 115 (14%), 88 (70%), 87 (84%), 69 (36%), 43 (100%).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$ (230.2) Ber. C 36.52 H 3.94 F 24.76 O 20.85 S 13.93
Gef. C 37.49 H 3.86 F 24.28 O 20.31 S 14.06

4-(Dichlorfluormethylthio)-3,5-dimethyl-1-phenylpyrazol (5a): Zu 10 g (43 mmol) **3a** in 30 ml Toluol werden langsam unter Rühren bei 0°C 6.0 g (55.5 mmol) Phenylhydrazin getropft. Die Reaktion ist beendet, wenn sich kein Wasser mehr abscheidet (Wasser-

abscheider). Die sich ausscheidenden farblosen Kristalle werden aus Äthanol (Aktivkohle) umkristallisiert, Schmp. 92°C, Ausb. 8.2 g (63%).

^{19}F -NMR (C_6F_6): δ 19.95 ppm. — ^1H -NMR (CDCl_3): CH_3 δ 2.38, C_6H_5 7.43 ppm (komplexes m).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{FN}_2\text{S}$ (305.2) Ber. C 47.23 H 3.63 Cl 23.23 F 6.22 N 9.18 S 10.51
Gef. C 47.29 H 3.65 Cl 23.07 F 6.28 N 9.33 S 10.38

4-(Chlordifluormethylthio)-3,5-dimethyl-1-phenylpyrazol (**5b**): Wie vorstehend, jedoch bei 24°C, werden zu 80 g (36.8 mmol) **3b** in 30 ml Toluol 4.8 g (44.4 mmol) Phenylhydrazin getropft. Nach Kristallisation wie oben Schmp. 88°C, Ausb. 7.3 g (69%).

^{19}F -NMR (C_6F_6): δ 28.72 ppm. — ^1H -NMR (CDCl_3): CH_3 δ 2.37, C_6H_5 7.42 ppm (Zentrum eines komplexen Multipletts).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ClF}_2\text{N}_2\text{S}$ (288.7) Ber. C 49.92 H 3.85 Cl 12.28 F 13.15 N 9.70 S 11.10
Gef. C 49.62 H 3.91 Cl 12.24 F 13.74 N 9.43 S 11.06

3,5-Dimethyl-1-phenyl-4-(trifluormethylthio)pyrazol (**5c**): Wie bei **5a** werden 4.0 g (20 mmol) **3c** in 30 ml Toluol mit 2.6 g (24 mmol) Phenylhydrazin umgesetzt. Nach Abdestillieren des Toluols wird das gelbe Öl i. Vak. destilliert. Sdp. 87°C/0.15 Torr, Ausb. 4.1 g (75%).

^{19}F -NMR (C_6F_6): δ 44.82 ppm. — ^1H -NMR (CDCl_3): 5- CH_3 δ 2.23, 3- CH_3 2.27, C_6H_5 7.18 ppm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_2\text{S}$ (272.3) Ber. C 52.93 H 4.07 F 20.93 N 10.29 S 11.78
Gef. C 53.92 H 4.33 F 20.28 N 10.06 S 11.41

3-Methyl-1-phenyl-4-(trifluormethylthio)-3-pyrazolin-5-on (**6c**): Zu 6.45 g (28 mmol) **4c** in 20 ml konz. Essigsäure werden langsam unter Rühren 3.03 g (28 mmol) Phenylhydrazin getropft. Dann wird 3 h auf 50°C erhitzt. Es scheiden sich farblose Kristalle aus. Aus Äthanol (Aktivkohle) Schmp. 144°C, Ausb. 5.46 g (71.5%).

^{19}F -NMR (C_6F_6): δ 45.09 ppm. — ^1H -NMR (CD_3COCD_3): 2-H δ 2.1 ppm (Zentrum eines breiten Multipletts), 3- CH_3 2.31 (s), C_6H_5 7.6 (Zentrum eines breiten Multipletts).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{OS}$ (273.3) Ber. C 48.35 H 2.95 F 20.86 N 10.25 S 11.73
Gef. C 48.29 H 3.19 F 21.10 N 10.03 S 11.82

4-(Chlordifluormethylthio)-3-methyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on (**6b**): Wie vorstehend reagieren 8.1 g (32.8 mmol) **4b** mit 3.8 g (35.2 mmol) Phenylhydrazin. Die farblosen Kristalle werden mit Aktivkohle behandelt und aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 152°C, Ausb. 60 g (62%).

^{19}F -NMR (C_6F_6): δ 29.43 ppm. — ^1H -NMR (CD_3COCD_3): 2-H δ 2.07 ppm (Zentrum eines Multipletts), 3- CH_3 2.27 (s), C_6H_5 7.53 (Zentrum eines Multipletts).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClF}_2\text{N}_2\text{OS}$ (290.7) Ber. C 45.45 H 3.12 Cl 12.19 F 13.07 N 9.64 S 11.03
Gef. C 45.42 H 3.18 Cl 11.94 F 12.75 N 9.68 S 11.22

[417/72]