

Received June 6 1988 accepted July 16 1988

(PERHALOGENMETHYLTHIO)HETEROCYCLEN XXV [1] SYNTHESE VON
N-SUBSTITUIERTEN 2,3,4,5-TETRAKIS(TRIFLUORMETHYLTHIO)-
PYRROLEN

ALOIS HAAS und CHRISTIANE KIARF

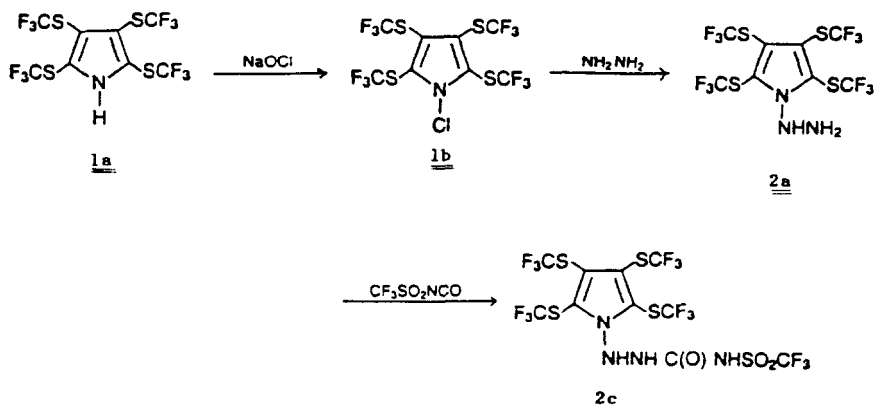
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität
Bochum, Postfach 102 148, D 4630 Bochum (B R D)

SUMMARY

1-Chloro-2,3,4,5-tetrakis(trifluoromethylthio)pyrrole (1b) is a good starting material for the preparation of other N-substituted derivatives of this type. Treatment with NaNH_2 or hydrazine provides facile routes to the corresponding amino (1c) and hydrazino (2a) compounds. The latter forms with $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ the expected urea derivative (2c). Hydrolysis of 1c leads to 1-hydroxytetrakis(trifluoromethylthio)pyrrole (2d). Insertion of HC(O)H into the N-H bond of tetrakis(trifluoromethylthio)pyrrole (1a) gives the analogously substituted methanol (2b) which forms with $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$, $2\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCO}$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONCS}$ the expected derivatives 2c-h. With $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ and 2b the silyl ether 2i is formed.

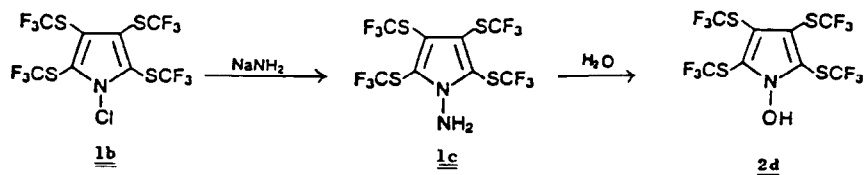
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie bereits veröffentlicht [2, 3], stellt 1-Chlor-2,3,4,5-tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (1b), hergestellt durch Chlorierung von 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol (1a) mit Natriumhypochlorit, ein interessantes Synthon zur Herstellung neuer N-funktionalisierter Pyrrol-Derivate dar. Durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat und anschließende Reaktion mit Trifluormethylsulfonylisocyanat konnten entsprechende Hydrazin (2a) bzw. Harnstoff-Derivate gemäß Schema (1) synthetisiert werden,



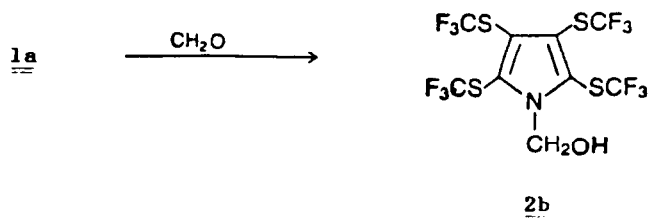
Schema (1)

Sowohl 2a als auch 2c sind hydrolyseempfindlich und reagieren mit Wasser unter Rückbildung von 1. 1-Hydroxy-[2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol] (2d) wird durch Hydrolyse des 1-Amino-[2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol] (1c) erhalten. Letzteres wird wie bereits berichtet [2], aus 1-Chloro-(2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol) und Natriumamid in Toluol nach Schema (2) synthetisiert.



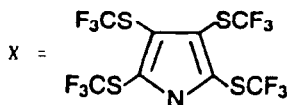
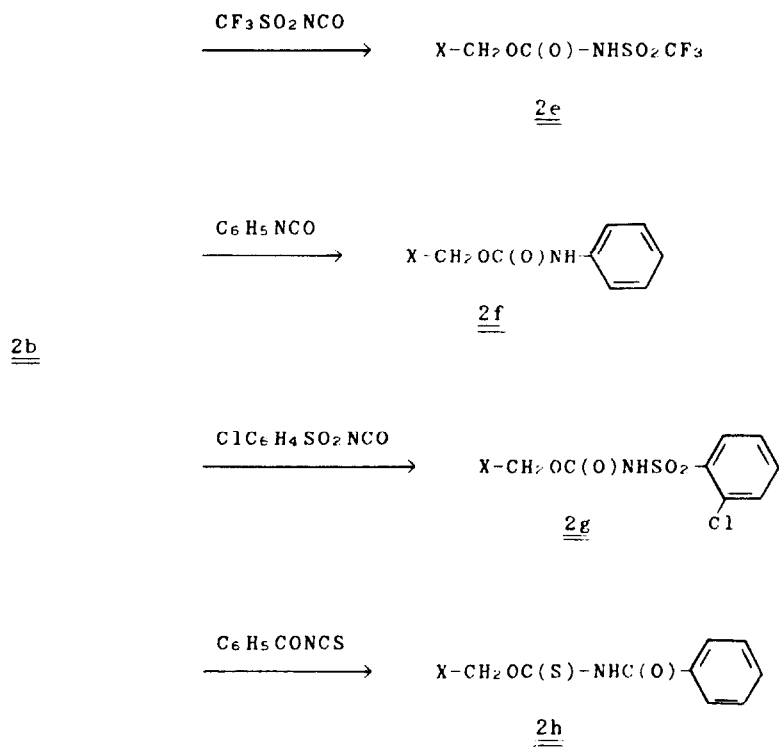
Schema (2)

Mit der Synthese des [2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)]pyrrolomethanols (2b) ist eine Substanz zugänglich geworden, die reaktiv ist und mannigfaltige Reaktionen ermöglicht. Die Darstellung von 2b erfolgt mittels einer Einschubreaktion von Formaldehyd in die N-H-Bindung [4] von 1a nach Schema (3)



Schema (3)

Gegenüber Säuren und starken Basen ist 2b empfindlich. Dieses Verhalten schränkt die Reaktionsmöglichkeiten von 2b ein. So sind Veresterungen mit org. Säuren (z.B. Benzoesäure) nicht möglich. Dagegen führen Umsetzungen mit Isocyanaten, wie Trifluormethylsulfonylisocyanat, Phenylisocyanat, o-Chlorphenylsulfonylisocyanat und Benzoylthioisocyanat nach Schema (4) zu den entsprechenden Carbamaten.

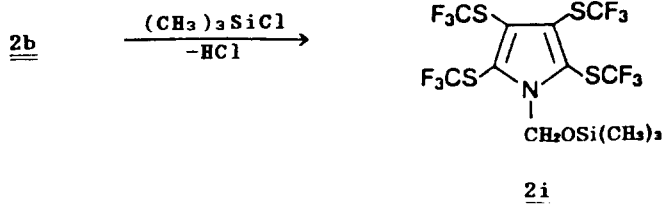


Schema (4)

Die so erhaltenen Carbamate 2e-h sind gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unempfindlich und auch thermisch stabil.

Die Umsetzung von 2b mit Trimethylchlorsilan liefert gemäß (5) die entsprechende Methoxytrimethylsilanverbindung (2i),

die ebenso wie die Carbamate gegenüber Luft und Feuchtigkeit beständig ist.



Schema (5)

EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren: Feste Substanzen als KBr- oder NaCl-Preßling; Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten. Bruker IFS 85 FT-Gerät. Schwache Banden und Schultern werden nicht aufgeführt.

NMR-Spektren: Bruker WM 250 FT bzw. Bruker HX 605 Spektrometer, interne Locksubstanz C_6D_6 , CD_3COCD_3 oder CDCl_3 . Interne Standards: ^1H und ^{13}C : TMS, ^{19}F : CFCl_3 . Negatives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung.

Massenspektren: Varian MAT CH 4 oder 7, 70 eV. Emission 100 μA : nur wichtige Fragmente werden aufgeführt. Es wurde stets in einem wasserfreien Reaktionsmedium gearbeitet.

Darstellung von 1-Hydrazino-2,3,4,5-Tetrakis(trifluoromethylthio)pyrrol (2a)

In einem 100 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit Dimrothkühler und Calciumchloridtrockenrohr, werden 0.6 g (1.19 mmol) 1b, gelöst in 30 ml CCl_4 , bei 0°C vorgelegt und 0.9 g (18 mmol) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rasch zugetropft. Das Gemisch wird bei

0°C (3 h) gerührt und anschließend vom entstandenen N_2H_5Cl durch Filtration getrennt. Überschüssiges N_2H_5OH wird von der organischen Phase abgetrennt und letztere über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kann aus dem gelben Kristallisat 2c innerhalb von Tagen heraussublimiert werden.

Ausbeute 0,5 g (54 %) farblose Kristalle mp. $69 + 1^\circ C$

^{19}F -NMR $\delta(CF_3S) = 42,20$ und $43,20$

1H -NMR $\delta(NH) = 6,2 - 6,8$

IR 3450 (sh), 3390 (m), 1632 (sh, m), 1614 (m), 1536 (m), 1420 (m), 1177 (s), 1156 (vs), 1111 (vs), 1054 (s), 894 (m), 756 (s), 694 (m), 480 (m), 461 (m)

MS $m/z = 497$ (10, M^+), 481 (11, $M^+ - NH_2$), 466 (94, $M - NHNH_2$)

$C_8F_7H_4N_2S_4$ (497,4) gemessen 500 ± 4 (kryoskopisch nach Beckmann)

Ber C 19,3 N 8,5 H 0,6

Gcf C 18,8 N 8,7 H 0,4

Darstellung von N-[2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-1-pyrrolyl]amino-N-(trifluormethylsulfonyl)harnstoff (2c)

In einem 200 ml Cariusrohr mit Teflonventil und Magnetruhrstab werden 0,5 g (1 mmol) 2a gelöst in 20 ml CCl_4 vorgelegt. Anschließend werden bei 10^{-3} Torr und $-198^\circ C$ 0,194 g (1,0 mmol) CF_3SO_2NCO einkondensiert. Beim Auftauen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur setzt Reaktion ein, wobei die kirschrote Lösung bei $20^\circ C$ noch 20 h gerührt wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein hellrosa Feststoff, der analytisch rein war.

Ausbeute 0.6 g (89 %), mp 139 ± 1°C (Zersetzung)

$^{19}\text{F-NMR}$ $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42.02$ und 42.92

$\delta(\text{CF}_3\text{SO}) = 79.15$

$^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{OH}) = 0.6$ 0.9 $\delta(\text{NH}) = 5.2$ 5.5 und 2.5 - 3.0

IR 3475 (m), 3210 (br, m), 3170 (sh, m), 1710 (s), 1490 (m), 1449 (m), 1402 (m), 1210 (sh), 1159 (vs), 1111 (vs), 1051 (s), 1000 (m), 756 (m), 591 (br, m)

MS m/z = 673 (0 M⁺), 571 (7, M⁺-(F₂O)), 519 (15 M⁺-SO₂CF₃)

C₁₀F₁₅H₄N₄O₄S (672.3)

Ber C 17.8 N 8.3 H 0.5

Geft C 17.7 N 8.5 H 0.8

Darstellung von [2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-1-pyrrolyl]hydroxomethan (2b)

Eine Lösung von 2.0 g (4.28 mmol) 1a in 40 ml CCl₄ wird mit 40 ml Formaldehyd (37% in H₂O) und einer Spatelspitze Na₂CO₃ 10h-0.6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird die organische über MgSO₄ getrocknet. Bei der anschließend durchgeführten fraktionierten Destillation wird 2b als farbloses Öl in 99.8 proz. Reinheit erhalten.

Ausbeute 1.2 g (56 %), b.p. 90°C/10⁻³ Torr

$^{19}\text{F-NMR}$ $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42.60$ und 43.51

$^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{CH}_2) = 5.01$

$\delta(\text{OH}) = 11.8$

IR 3150 (br, m), 2998 (m), 2902 (m), 1400 (m), 1299 (m),
1170 (vs), 1150 (vs) 1110 (vs), 1005 (s), 950 (s), 755
(s)

MS m/z - 497 (65, M) 479 (11, M - H₂O) 466 (100
M⁺ - CH₂OH

C₂₁F₁₂H₁₂NOS₂ (497.4)

Ber C 21.7 N 2.8 H 0.6

gef C 22.0 N 2.8 H 0.9

Darstellung von [2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-1-pyrrolyl]methyl N-(Trifluormethylsulfonyl)carbamate (2e)

In einem 200 ml Cariusrohr mit Teflonventil werden 4.0 g (8.04 mmol) 2b, gelöst in 20 ml CCl₄ vorgelegt. Dazu werden 1.5 g (8.57 mol) Trifluormethylsulfonylisocyanat kondensiert und 2 d bei 20°C gerührt. Anschließend werden das Lösungsmittel, nicht umgesetztes 2b und Trifluormethylsulfonylamid bei 10⁻³ Torr destillativ entfernt. Als Rückstand verbleibt ein farbloses, honigartig zahes Öl, das mit einem Ether/Pentan-Gemisch (1:1) versetzt und am Rückfluß erwärmt wird. Beim Abkühlen scheiden sich nach geräumter Zeit farblose Kristalle ab.

Ausbeute 3.5 g (65 %) mp 115 + 1°C

¹⁹F-NMR δ(CF₃S) = 41.93 und 42.51

δ(CF₃SO₂) = 78.4

¹H-NMR δ(NH) = 9.9 - 10.2

δ(CH₂) = 5.2

δ(OH) = 3.0

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 128.38$ und 127.40
 $\delta(\text{CF}_3\text{SO}_2) = 119.25$
 $\delta(\text{Pyrrol}) = 128.40$ (C-2,5) und 125.27 (C-3,4)
 $\delta[\text{C}(\text{O})\text{O}] = 149.78$
 $\delta(\text{CH}_2) = 73.37$

IR: 3309 (br, m), 2967 (w), 2898 (w), 1764 (s), 1448 (vs),
 1382 (vs), 1329 (s, sh), 1299 (s), 1262 (s), 1144 (vs),
 1109 (s), 1060 (s), 1014 (sh, s), 958 (m), 880 (m), 830
 (m), 791 (m), 757 (s), 675 (m), 611 (s), 524 (m).

MS: $m/z = 672$ (70, M^+); 653 (65, $\text{M}^+ - \text{F}$); 603 (42, $\text{M}^+ - \text{CF}_3$),
 539 (21, $\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{CF}_3$); 497 (34, $\text{M}^+ - \text{CONHSO}_2\text{CF}_3$); 466 (100, $\text{M}^+ -$
 $\text{CH}_2\text{OCONHSO}_2\text{CF}_3$).

$\text{C}_{11}\text{F}_{15}\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_5$ (672.4)

Ber.: N 4.2 C 19.65 H 0.45

Gef.: N 4.0 C 20.0 H 0.7

[2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-1-pyrrolyl]methyl N-phenylcarbamate (2f)

Wie bei 2c angegeben, werden 1.5 g (3.02 mmol) 2b mit
 3 g (25.18 mmol) Phenylisocyanat bei 60°C (4 d) unter
 Rühren getempert. Durch fraktionierte Distillation wird über-
 schüssiges Phenylisocyanat und nicht umgesetztes 2b abge-
 trennt. Zurück bleibt ein braunes Öl, aus dem durch Destil-
 lation mittels eines Kugelrohrfens bei 110°C und 10^{-3} Torr
 ein gelbes, zähflüssiges Öl isoliert werden kann.

Ausbeute: 0.84 g (45 % bezogen auf 2b).

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42.20$ und 43.20

^1H -NMR: $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.6 - 7.1$

$\delta(\text{CH}_2) = 4.97$

$\delta(\text{OH}) = 1.6$

$\delta(\text{NH}) = 9.8 - 10.2$

IR: 3120 (br, m), 3020 (m), 2995 (m), 2915 (m), 1723 (m), 1610 (m), 1560 (m), 1455 (m), 1180 (vs), 1110 (vs), 990 (s), 910 (m), 760 (s), 600 (m).

MS: $m/z = 616$ (5, M^+); 524 (8, $\text{M}^+ - \text{NHC}_6\text{H}_5$); 515 (7, $\text{M}^+ - \text{SCF}_3$); 466 (32, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCONH}$, C_6H_5); 398 (41, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCONHC}_6\text{H}_5 - \text{CF}_3$); 92 (21, NHC_6H_5); 77 (51, C_6H_5), 44 (100, CO_2).

$\text{C}_{16}\text{F}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$ (616.5)

Ber.: C 31.2 N 4.5 H 1.3

Gef.: C 31.9 N 4.4 H 1.6

Darstellung von [2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-1-pyrrolyl]methyl N-(2-chlorophenylsulfonyl)carbamate (2g)

Eine Lösung von 2.0 g (4.021 mmol) 2b in 20 mmol Toluol wird mit 0.9 g (4.136 mmol) Ortho-chlor-phenylsulfonylisocyanat in einem Cariusrohr unter Inertgas bei 70°C (2 d) getempert. Durch fraktionierte Destillation werden Toluol, überschüssiges Isocyanat sowie nicht umgesetzter Alkohol abgetrennt. Aus dem braunen Rückstand kann durch Kugelrohrfendestillation bei 120°C und 10^{-3} Torr ein gelbes, zähflüssiges Öl isoliert werden.

Ausbeute: 1.3 g (45 %).

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42.26$ und 43.22

^1H -NMR: $\delta(\text{NH}) = 10.7 - 10.2$

$\delta(\text{OH}) = 8.0 - 8.3$

$\delta(\text{C}_6\text{H}_4) = 7.3 - 7.7$

$\delta(\text{CH}_2) = 4.7$

IR: 3295 (br, m), 3010 (m), 2995 (m), 2900 (m), 1770 (s), 1580 (m), 1465 (s), 1390 (s), 1265 (s), 1170 (vs), 1120 (vs), 1060 (s), 1050 (s), 965 (m), 879 (m), 762 (vs), 712 (m), 670 (m), 590 (s), 560 (s).

MS: $m/z = 467$ (53, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCONHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 398 (57, $\text{M}^+ - \text{CF}_3 - \text{CH}_2\text{OCONHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 203 (32, $\text{CNHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 176 (86, $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 112 (100, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 75 (76, C_6H_4); 69 (51, CF_3).

$\text{C}_{16}\text{ClF}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_5$ (715.0)

Ber.: C 26.9 H 0.9 N 3.9

Gef.: C 26.5 H 0.9 N 4.1

Darstellung von [2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)]-pyrrolyl]methyl N-benzoylthiocarbamat (2b)

Unter Inertgas werden 1.2 g (2.413 mmol) 2b in 10 ml Tetramethylsulfolan mit 0.47 g (2.88 mmol) Benzoylthioisocyanat versetzt und bei 100°C Ölbadtemperatur 2 h am Rückfluß erwärmt und anschließend nochmals 2 h auf 150°C getempert. Mit Hilfe einer Mikrodestillationsapparatur wird durch fraktionierte Destillation das Lösungsmittel und die nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen abgetrennt. Der braune, ölige Rückstand wird mit Pentan aufgenommen und weiße, nadelartige Kristalle isoliert.

Ausbeute: 0.8 g (50 % bezogen auf 2b); m.p.: $53 \pm 1^\circ\text{C}$.

$^{19}\text{F-NMR}$ $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42.87$ und 43.39

$^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{C}_6\text{H}) = 7.3 - 7.65$

$\delta(\text{NH}) = 7.8 - 8.1$

$\delta(\text{OH}) = 1.2$

$\delta(\text{CH}_2) = 5.0$

$\delta(\text{SH}) = 3.8$

IR 3350 (m), 3020 (m), 2950 (m), 2890 (m), 1780 (m), 1660 (m), 1510 (m), 1410 (m), 1275 (s), 1210 (s), 1150 (vs), 1120 (v), 980 (s), 910 (s), 751 (s), 740 (s), 560 (s), 515 (m), 440 (s)

MS $m/z = 467$ (11, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC(SOCH}_2\text{)}^-$), 398 (10, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC(SOCH}_2\text{)}^- - \text{CF}_3$), 196 (34, $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{F}_{12}\text{NS}_4$), 180 (22, $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_8\text{F}_{12}\text{NS}_4$), 120 (50, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}$), 42 (100, CON)

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{F}_{12}\text{S}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (660.5)

Ber C 30.9 N 4.2 H 1.2

Gef C 30.2 N 4.3 H 1.4

Darstellung von [(2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)l-pyrrolyl]methoxytrimethylsilan (21)

Zu 0.7 g (1.408 mmol) 2b, gelöst in 30 ml CCl_4 , werden unter Inertgas 0.16 g (1.475 mmol) Trimethylchlorsilan gegeben. Anschliessend wird nach Zugabe von etwas Pyridin am Rückfluß (14 h) erhitzt. Durch fraktionierende Destillation kann 21 als farblose Flüssigkeit erhalten werden.
Ausbeute 0.5 g (62%) b.p. $90^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr

$^{19}\text{F-NMR}$ $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43.06$ und 43.91

$^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 0.1$

$\delta(\text{CH}_2) = 5.6$

IR 2980 (m), 2888 (m), 1445 (m), 1410 (m), 1300 (vs), 1270 (s), 1254 (s), 1140 (vs), 1100 (vs), 1050 (s), 1029 (s), 902 (s), 785 (s), 752 (s), 735 (s), 670 (m), 560 (s), 515 (m), 445 (s)

MS m/z = 467 (20 M⁺ SCF₃), 266 (15 M⁺ SCF₃), 101 (2 SCF₃), 103 (22 M⁺-C₆F₁₂NS₄), 89 (18 OSi(CH₃)₃), 69 (30 CF₃), 58 (68 H OSi), 43 (100, SiO)

C₁₂H₁₁F₁₂NOS₄Si (569.5)

Bcr C 25.31 N 2.46 H 1.9

Gef C 25.0 N 2.6 H 1.1

Darstellung von 1-Hydroxy-2,3,4,5-tetrakis(trifluoromethylthio)pyrrol Hydrat (2d)

Eine Lösung von 0.8 g (1.658 mmol) 1c in 30 ml Toluol wird in einem 50 ml Kolben, ausgestattet mit Rückflusskühler und Magnetrührstab, vorgelegt. Nach Zugabe von 2 ml Wasser erwärmt sich das Reaktionsgemisch unter Farbaufhellung. Zur Vervollständigung der Reaktion wird bei 20°C (5 d) nachgerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein gelber Feststoff.
Ausbeute: 0.80 g (96 %) m.p. 164°C (Zersetzung)

¹⁹F-NMR δ(CF₃S) = 42.00 und 42.90

¹H-NMR δ(OH) = 2.7 (b)

IR 3490 (br), 1620 (m), 1150 (s), 1110 (vs), 1095 (s), 990 (m), 752 (s)

MS: m/z = 467 (55, M⁺-OH), 414 (21, M⁺-CF₃), 262 (40, M⁺-2SCF₃, -F), 101 (51, SCF₃), 69 (71, -CF₃), 42 (100, NCO).

C₂F₁₂H₃NO₂S₄ (501.3)

Ber.: C 19.2 N 2.8 H 0.6

Gef.: C 18.9 N 2.8 H 2.0

LITERATUR

- 1 XXIV. Mitteilung: A. Haas und M. Lieb, J. Heterocycl. Chem. 23 (1986) 1079.
- 2 A. Haas und Ch. Klare, Chem. Ber. 118 (1985) 4588.
- 3 A. Haas und CH. Klare, J. Heterocyclic Chem. 22 (1985) 1631.
- 4 H. E. Borowski und A. Haas, Chem. Ber. 115 (1982) 533.