

Received: December 12, 1988; accepted: February 26, 1989

DARSTELLUNG VON BIS(TRIFLUORMETHYLTHIO)KETEN $(CF_3S)_2C=C=O$ *

A. HAAS, M. LIEB and H.-W. PRAAS

Ruhr-Universität Bochum, Anorganische Chemie II, Postfach
102 148, D-4630 Bochum (F.R.G.)

SUMMARY

Bis(trifluoromethylthio)ketene $(CF_3S)_2C=C=O$ has been synthesized by dehydration of $(CF_3S)_2CHC(O)OH$ or HCl elimination from $(CF_3S)_2CHC(O)Cl$ and fully characterized. Some reactions of the ketene are presented.

ZUSAMMENFASSUNG

Bis(trifluormethylthio)keten $(CF_3S)_2C=C=O$ ist durch Dehydratisierung aus $(CF_3S)_2CHC(O)OH$ oder durch HCl Abspaltung aus $(CF_3S)_2CHC(O)Cl$ dargestellt und vollständig charakterisiert worden. Einige Reaktionen des Ketens werden vorgestellt.

EINLEITUNG

Ketene gehören zu den vielseitigsten und reaktionsfähigsten Bausteinen für die organische Synthese [1]. Aus diesem Grund erschien es uns geboten, die Synthese eines Bis(trifluor-methylthio)ketens $(CF_3S)_2C=C=O$ zu versuchen.

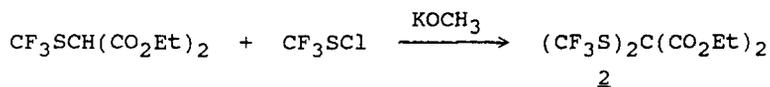
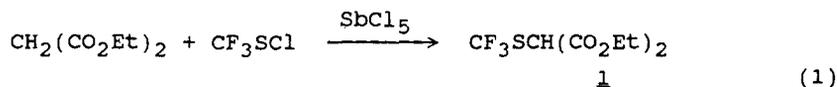
Da von den Standardmethoden zur Darstellung von Ketenen die meisten wegen der Nichtexistenz der Ausgangsverbindungen ausfielen, ist zunächst versucht worden, geeignete CF_3S -substituierte Malonester oder Essigsäuren sowie deren Derivate zu synthetisieren.

* Herrn Prof. Dr. F. Huber zum 60. Geburtstag gewidmet.

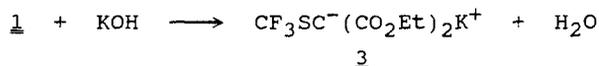
Anknüpfend an frühere Arbeiten [2] ist zunächst versucht worden, Mono- und Di-SCF₃-Malonsäurediethylester in guten Ausbeuten darzustellen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

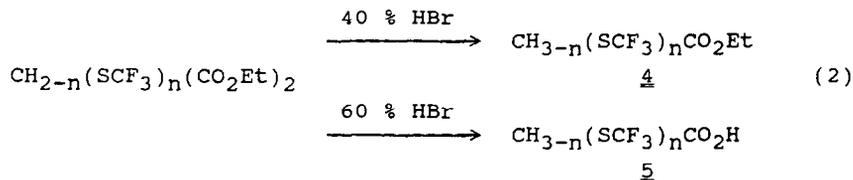
Hierbei konnte gezeigt werden, daß sich Malonsäurediethylester mit CF₃SCl in Gegenwart von Antimonpentachlorid fast quantitativ zu Trifluormethylthiomalonsäurediethylester (1) umsetzen läßt.

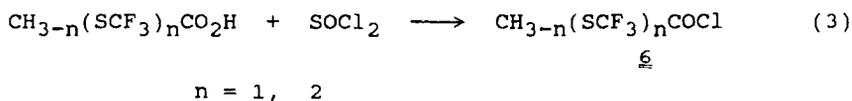


Dieser läßt sich wiederum in Gegenwart von Kaliummethylat mit CF₃SCl zum Bis(trifluormethylthio)malonsäurediethylester (2) gemäß (1) umsetzen. Das dabei intermediär gebildete Kaliumsalz kann bei Einsatz von wäßriger Kaliumhydroxyd-Lösung isoliert und charakterisiert werden.



Versuche, aus den Estern die entsprechenden Malonsäuren darzustellen, führten lediglich zu Essigsäurederivaten. Genauere Untersuchungen ergaben, daß bei Hydrolyse mit 40 proz. HBr Essigsäureester und mit 60 proz. HBr die Essigsäuren entstehen, gemäß (2).





4, 5, 6, 7 a b

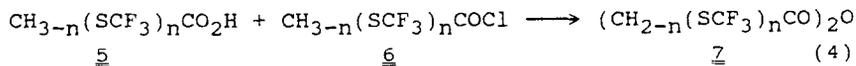
Durch Umsetzung von Orthoessigsäuretriestern mit CF_3SCl und anschließender Säurespaltung lassen sich 5a, b ebenfalls synthetisieren. Sie sind literaturbekannt [3,4,5] jedoch zeichnen sich die hier vorgestellten Verfahren durch wesentlich höhere Ausbeuten aus.

Zur Vervollständigung der möglichen Edukte zur Ketensynthese sind ebenfalls die Säurechloride von 5a, b, sowie deren Anhydride dargestellt worden.

Mit Thionylchlorid reagieren 5a, b in guten Ausbeuten zu den analogen Säurechloriden 6a, b, gemäß (3).

Für das bereits früher beschriebene 6a [6] fehlten bis dato alle spektroskopischen Daten.

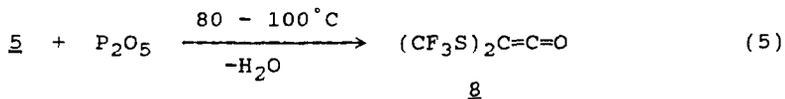
Bei der Dehydratation von 5a bzw. 5b mit Phosphorpentoxid konnten die Anhydride erhalten werden. Sie entstehen auch bei der Umsetzung von 5a, b mit 6a, b, gemäß (4). Dieses Verfahren ist auch zur Darstellung gemischter Anhydride geeignet, wie z.B. $\text{CF}_3\text{SCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}_3$ 7c.



Mit den so synthetisierten Synthonen 5b, 6b und 7b standen ideale Edukte zur Darstellung des Bis(trifluormethylthio)ketens zur Verfügung.

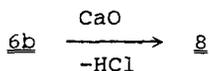
Erste Hinweise auf die Existenz des Zielmoleküls wurden bei der Umsetzung der Bis(trifluormethylthio)essigsäure mit P_2O_5 zum Säureanhydrid erhalten. Hierbei bildete sich eine Vorlaufkomponente, die im IR-Spektrum die ausgeprägte, typische Ketenvaleenzschwingung bei 2140 cm^{-1} zeigte.

Durch Verwendung der Lösemittel CCl_4 oder Dekalin läßt sich dieser Dehydratisierungsprozeß optimieren, wobei Bis(trifluormethylthio)keten (8) in 60 proz. Ausbeute gemäß (5) entsteht.



Bei Pyrolyse von 6b bzw. 7b bei 200 - 350°C entsteht 8 in Ausbeuten von nur etwa 10 %.

Dagegen werden gute Ergebnisse bei der Reaktion von 6b mit fein pulverisiertem CaO und Na_2SO_4 bei 140°C und 10^{-3} Torr erzielt.

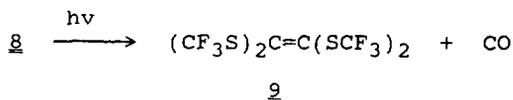


Alle Versuche, auf diesen Wegen auch aus Mono- CF_3S Keten herzustellen, führten leider nicht zum Ziel.

8 stellt eine wasserklare, im Vakuum bei 20°C stabile Flüssigkeit von erstaunlicher Stabilität dar. So kann die Substanz unzersetzt destilliert werden. Der extrapolierte Siedepunkt beträgt 68°C.

Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit wandelt sich 8 in 5b um.

Zur weiteren Charakterisierung von 8 wurde die Photolyse studiert. Bei der Photolyse wird statt des erwarteten cyclisch Dimeren Tetrakis(trifluormethylthio)ethen (9) [6] unter Abspaltung von Kohlenmonoxid erhalten.



EXPERIMENTELLES

Mono(trifluormethylthio)malonsäurediethylester (1) wird durch Umsatz von 16 g (0.1 mol) frisch destilliertem Malonsäureester und 20.5 g (0.15 mol) CF_3SCl in einem ausgeheizten Cariusrohr mit Teflonventil dargestellt. Hierzu wird 1 ml SbCl_5 im Argonstrom gegeben und das Gemisch 14 Tage bei Raumtemp. (RT) gerührt, wobei das entstehende HCl -Gas gelegentlich abgelassen wird. Die Aufarbeitung erfolgte destillativ über eine Zinkeapparatur. Ausbeute: 21.8 g (84 %).

Die physikalischen Daten entsprachen Literaturangaben [2].

Bis(trifluormethylthio)malonsäurediethylester (2) wird in einem ausgeheizten Zweihalskolben, versehen mit Tropftrichter und Magnetrührstab, synthetisiert. Hierzu werden unter Argon 0.55 g (7.9 mmol) KOCH_3 in 15 ml wasserfreiem Methanol vorgelegt und bei -60°C 2 g (7.9 mmol) 1 im Verlauf von 10 Min. zugetropft. Es wird 12 h bei RT nachgerührt, Methanol abgedampft und mit je 20 ml Ether 3 x extrahiert. Nach Abdestillieren des Ethers wird der Rückstand über eine Zinkeapparatur destilliert. Ausbeute: 2.25 g (81 %). Die physikalischen Daten entsprachen Literaturangaben [2].

Kalium-trifluormethylthio-malonsäurediethylester (3): In einem trockenen 25 ml-Zweihalskolben, ausgestattet mit CaCl_2 -Trockenrohr, Tropftrichter und Magnetrührstab, werden 1.5 g KOH (26.7 mmol) in 10 ml absolutem Ethanol (über CaH_2 getrocknet) gelöst. In die auf 0°C (Eis/Wasser) gekühlte Lösung wird innerhalb von 15 min. eine Lösung aus 2.0 g $\text{CH}(\text{SCF}_3)(\text{CO}_2\text{Et})_2$ (7.7 mmol) und 2 ml absolutem Ethanol unter Rühren zugetropft. Nach ca. der Hälfte der Zugabe fällt das Kaliumsalz als weißer Feststoff aus. Es wird nach Beendigung der Zugabe noch eine Stunde bei 0°C nachgerührt. Der entstandene Feststoff wird über eine G3-Fritte abgefrittet, zweimal mit -50°C kaltem Ethanol gewaschen und (10^{-3} Torr) bei RT 12 h getrocknet.

Ausbeute: 1.95 g (85 %). Smp.: 151.5°C (Zers.).

$C_8H_{11}O_4F_3S$ (298.32) Ber.: C 32.2 % H 3.36 %
Gef.: C 31.9 % H 3.35 %

1H -NMR (DMSO- d_6): = 1.71 ppm (t) 6 H; 4.02 ppm (q) 4 H;
 ^{19}F -NMR (DMSO- d_6): = -48.15 ppm (CF_3S)
IR: 1640 (s), 1574 (vs), 1108 (vs) cm^{-1}
MS: M (100 %) 187

Mono- (4a) und Bis(trifluormethylthio)essigsäureethylester (4b) werden durch Umsatz von 10.0 g (38.2 mmol) 1 oder 5.0 g (13.8 mmol) 2 mit 25 oder 30 ml einer 40 proz. wäßrigen HBr-Lösung innerhalb einer Stunde unter Rückfluß erhalten. Die Reaktionsgemische werden mit CH_2Cl_2 extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum über eine Zinkeapparatur destilliert.

4: Ausbeute: 4.2 g (58 %)

5: Ausbeute: 2.2 g (55 %)

Die physikalischen Daten der Verbindungen entsprachen Literaturangaben [6].

Mono- (5a) und Bis(trifluormethylthio)essigsäure (5b) werden, wie bei 4a und 4b beschrieben, jedoch mit 62 % HBr-Lösung, dargestellt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei 4a und 4b angegeben.

5a: Ausbeute: 12.3 g (67 %)

5b: Ausbeute: 10.6 g (70 %)

Die physikalischen Daten der Verbindungen entsprachen Literaturangaben [3,6].

Mono- (6a) und Bis(trifluormethylthio)essigsäurechlorid (6b) werden durch Umsatz von 3.0 g (18.8 mmol) 5a oder 1.7 g (6.5 mmol) 5b mit einem 10 proz. Überschuß Thionylchlorid in Gegenwart katalytischer Mengen DMF erhalten. Die Aufarbeitung erfolgt destillativ (Zinke-Apparatur).

6a: Ausbeute: 2.8 g (84 %), Sdp.: 48°C/50 Torr

$C_3H_2ClF_3OS$ (178.45) Ber.: C 20.1 % H 1.15 % S 17.9 %
Gef.: C 19.8 % H 1.2 % S 17.6 %

^{19}F -NMR ($CDCl_3$): = -41 ppm (CF_3S)

1H -NMR ($CDCl_3$): = 4.13 ppm (s)

IR: 1806 (vs), 1113 (vs) cm^{-1}

MS: M^+ (10 %), 115 (100 %)

6b: Ausbeute: 1.95 g (90 %), Sdp.: 85°C/10⁻³ Torr

$C_4HClF_6OS_2$ (278.45) Ber.: C 17.3 % H 0.4 % S 23.1 %
Gef.: C 17.3 % H 0.4 % S 23.2 %

^{19}F -NMR ($CDCl_3$): = -41 ppm (CF_3S)

1H -NMR ($CDCl_3$): = 5.31 ppm

IR: 1792 (s), 1152 (vs), 1134 (vs) cm^{-1}

MS: M^+ (3 %), 69 (100 %)

1,4-Bis(trifluormethylthio)essigsäureanhydrid (7a) und 1,1,4,4-Tetrakis(trifluormethylthio)essigsäureanhydrid (7b) lassen sich entweder durch Umsetzung der Säuren 5a und 5b mit einem Überschuß P_2O_5 in siedendem CCl_4 (A) oder durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen Säure und Säurechlorid erhalten (B). Die Aufarbeitung erfolgt in beiden Fällen durch Destillation über eine Zinke-Apparatur (7c Spaltrohr-Destillation).

7a: Ausbeuten: 75 % (A), 55 % (B); Sdp.: 70°C/10⁻² Torr

C₆H₄F₆O₃S₂ (302.1) Ber.: C 23.8 % H 1.3 % S 21.2 %
 Gef.: C 23.6 % H 1.3 % S 20.8 %

¹⁹F-NMR (CDCl₃): = -42.64 ppm

¹H-NMR (CDCl₃): = 3.81 ppm

IR: 1843 (vs), 1122 (vs), 1052 (vs) cm⁻¹

MS: 142 (38 %), 45 (100 %)

7b: Ausbeuten: 45 % (A), 65 % (B); Sdp.: 158°C/10⁻¹ Torr

C₈H₂F₁₂O₃S₄ (502.1) Ber.: C 19.1 % H 0.4 % S 25.5 %
 Gef.: C 19.0 % H 0.3 % S 25.1 %

¹⁹F-NMR (CDCl₃): = -41.2 ppm (CF₃S

¹H-NMR (CDCl₃): = 5.19 ppm (s)

IR: 1833 (vs), 1145 (vs), 1098 (vs)

MS: 298 (100 %), 69 (96 %)

7c: Ausbeuten: 46 %

C₅H₅F₃O₃S (202.1) Ber.: C 27.7 % H 2.5 %
 Gef.: C 27.4 % H 2.2 %

¹⁹F-NMR (CDCl₃): = -42.9 ppm

¹H-NMR (CDCl₃): = 2.24 ppm (s) 3 H

MS: 142 (31 %), 45 (100 %)

Bis(trifluoromethylthio)keten (8)

Methode A: 5 ml getrocknetes cis-Dekalin, 3.0 g (21.1 mmol) P₂O₅ und 3.0 g (11.5 mmol) 5b werden in ein ausgeheiztes Cariusrohr mit Teflonventil gegeben und 12 h auf 100°C erhitzt. Das Keten wird nach Abkühlen des Gemisches bei -30°C abdestilliert. Ausbeute: 1.8 g (65 %)

Methode B: In einem ausgeheizten Cariusrohr mit Teflon-ventil werden 3 g (21.1 mmol) Na_2SO_4 und 1.2 g (21.4 mmol) CaO mit 5 g (18 mmol) 6b 12 h bei 140°C umgesetzt. Das entstandene Keten wird bei 0°C im Vakuum abdestilliert. Ausbeute: 2.0 g (46 %). Sdp.: 68°C (extrapoliert).

$\text{C}_4\text{F}_6\text{OS}_2$ (242.1) Ber.: C 19.9 % S 26.4 %
 Gef.: C 20.1 % S 25.9 %

^{19}F -NMR (CDCl_3): = -47.1 ppm
 ^{13}C -NMR (CDCl_3): = 18.85 ppm (s) [$\text{C}(\text{SCF}_3)_2$]
 128.66 ppm (q); $J_{\text{CF}} = 313.1$ Hz
 171.8 ppm (s) (C=O)

IR: 2139 (vs), 1115 (vs)
 MS: 248 (M^+ 48 %), 145 (100 %)

LITERATUR

- 1 S. Patai, The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds, Wiley, New York, 1980.
- 2 M. Bauer, A. Haas and H. Muth, J. Fluorine Chem. 16, (1980) 129.
- 3 R. M. DeMarinis and W.M. Bregan, J. Org. Chem. 42 (1977) 2024.
- 4 J. F. Harris, J. Org. Chem. 32, (1967) 2063.
- 5 J. F. Harris, J. Org. Chem. 37, (1972) 1340.
- 6 W. L. Mendelson, Jih-Hua Liu, L. B. Killmer Jr. and S. H. Levison, J. Org. Chem. 48, (1983) 298.