

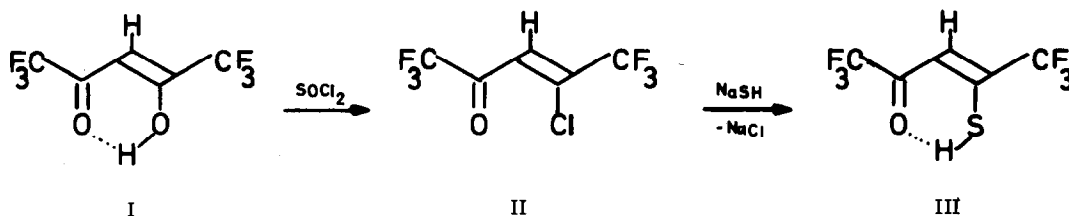
SYNTHESE UND KOMPLEXBILDUNG VON HEXAFLUOR-MONO-THIO-
ACETYLACETON

Ernst Bayer und Hanns-Peter Müller

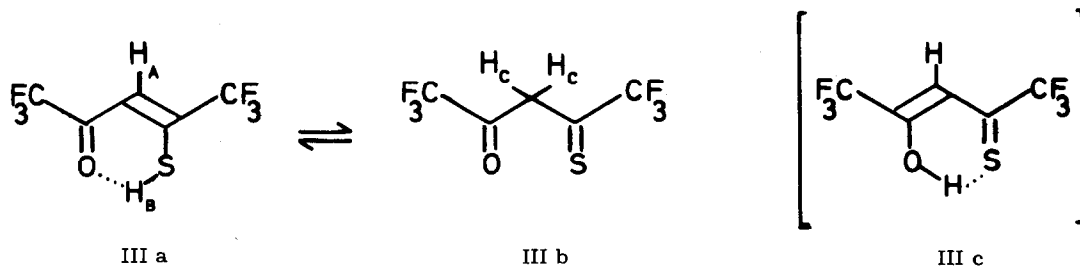
Chemisches Institut der Universität Tübingen, Germany

(Received in Germany 23 December 1970; received in UK for publication 11 January 1971)

Auf der Suche nach neuen Komplexbildnern, die leicht flüchtige, gaschromatographisch trennbare Komplexe geben, haben wir, ausgehend vom Hexafluoracetylaceton (HFA), versucht, die Sauerstoff-Funktionen durch Schwefel zu ersetzen. Präparative Gründe veranlaßten uns, zunächst nur eines der Sauerstoffatome durch Schwefel zu substituieren. Dies gelang durch Behandeln des HFA mit Thionylchlorid ¹⁾, wobei zunächst ein Enolchlorid (II) in 53%iger Ausbeute entsteht, das dann bei weiterer Umsetzung mit Natriumhydrogensulfid durch nucleophile Substitution die entsprechende Thio-enolverbindung ²⁾ liefert.



Diese neue Thio-enolverbindung (III) liegt nach NMR-Untersuchungen sowie Umsetzung mit D₂O in den folgenden zwei tautomeren Formen vor; das Tautomeriegleichgewicht läßt sich leicht durch die chemischen Verschiebungen (τ) im ¹H-NMR-Spektrum nachweisen ³⁾.



$$\tau_A : \tau_B : \tau_C = 1 : 1 : 1,84$$

(3, 25) (6, 8) (7, 35)

Demnach liegt die Verbindung III im Lösungsmittel CCl_4 zu 48 % in der Monothio-keto-form (III b) und zu 52 % in der Thio-enolform (III a) vor. Eine dritte mögliche tautomere Form (III c) wurde bisher noch nicht eindeutig identifiziert. Sie bildet sich vermutlich nach längerem Stehenlassen der Lösung von III in CCl_4 ebenfalls aus.

Die Massenspektren der Verbindungen II und III weisen intensive Ionen M-69 auf, die durch den Verlust einer $-\text{CF}_3$ -Gruppe entstehen. Weiterhin findet man die erwarteten Fragmente (vergl. Abb. 1 und Abb. 2).

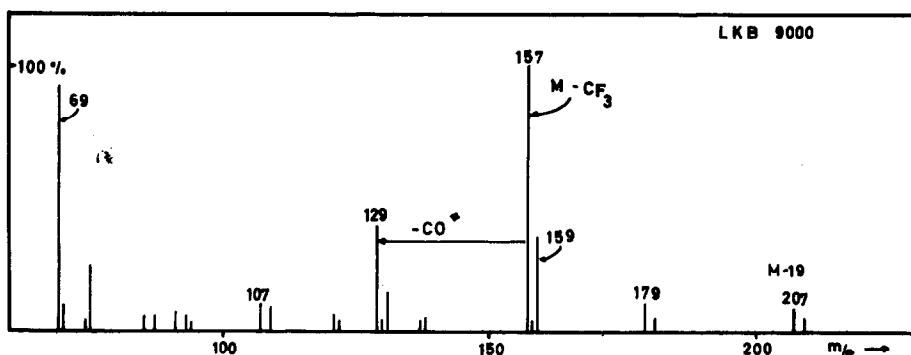


Abb. 1: Massenspektrum von 1, 1, 1, 5, 5, 5-Hexafluor-2-oxo-4-chlor-penten-(3)

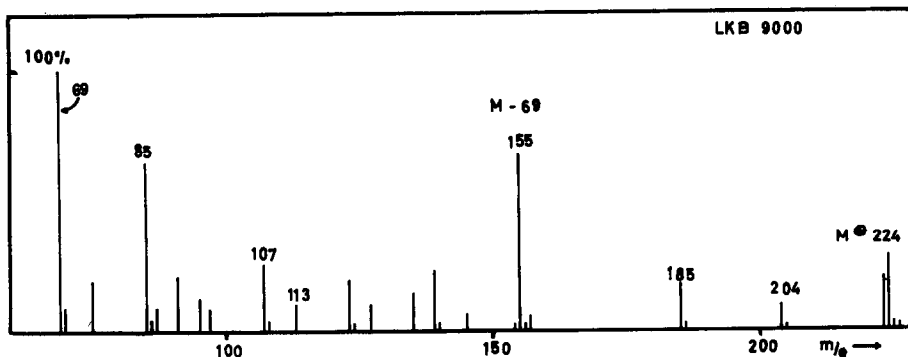


Abb. 2: Massenspektrum von 1, 1, 1, 5, 5, 5-Hexafluor-2-oxo-4-mercapto-penten-(3)

In den IR-Spektren der Verbindungen II und III erscheint eine für die Carbonylgruppe charakteristische Bande bei 1750 cm^{-1} .

Die Thio-enolverbindung (III) liefert mit Metallionen äußerst leicht Chelatkomplexe. Diese Komplexe sind flüchtig und lassen sich gaschromatographisch ⁴⁾ trennen. Das Gaschromatogramm und das Massenspektrum des Nickelkomplexes (IV) sind nachstehend abgebildet. Der Retentionsindex von IV (1362) wurde nach KOVATS ⁵⁾ bestimmt.

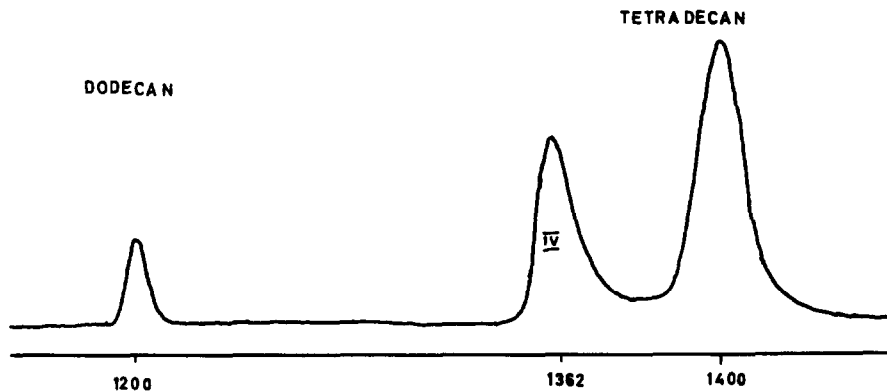


Abb. 3: Gaschromatogramm von IV. 3 m Glassäule 1 % SE 30 auf Chromosorb W
100 °C Säulentemperatur, Trägergas Helium 16 ml/min.

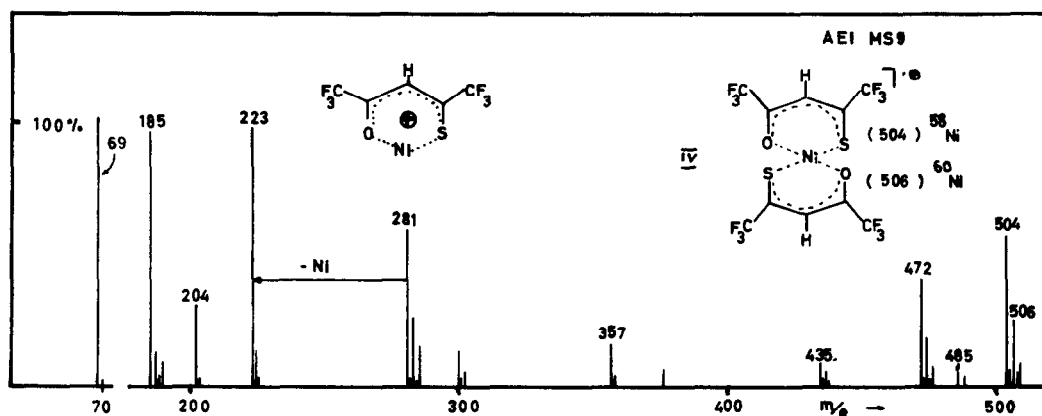
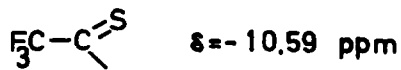
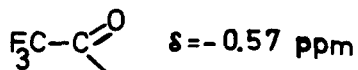


Abb. 4: Massenspektrum von Bis-[hexafluor-monothio-acetylaceton]-Nickel(II)

Im IR-Spektrum der Verbindung IV findet man keine Bande bei 1750 cm^{-1} ; dies spricht für einen vollständigen Valenzausgleich zwischen Doppel- und Einfachbindungen ⁶⁾.

Das ^1H -NMR-Spektrum von IV zeigt lediglich ein Signal bei $\tau = 2,9$ ppm.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von IV weist zwei Signale der Intensität 1 : 1 auf. Die chemischen Verschiebungen (δ in ppm) wurden gegen Trifluoressigsäure-methylester als internen Standard ($\delta = 0$) gemessen ⁷⁾. (LM: CCl_4 ; 35 °C; Konz. 100 mg/ml; 5 mm Probe; 56,4 MHz-Gerät)



Diese chemische Verschiebung von $\text{F}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$ gegen $\text{F}_3\text{C}-\text{C}=\text{S}$ ist überraschend hoch.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten untersuchten wir auch die von LIVINGSTONE ⁸⁾ dargestellte Verbindung V. Dabei ergab sich auf Grund des massenspektrometrischen Fragmentie-

rungsverhaltens und des ^{19}F -NMR-Spektrums, daß es sich hierbei um 1, 1, 1-Trifluor-2-oxo-4-mercapto-penten-(3) handelt, eine Entscheidung, die von LIVINGSTONE auf Grund seiner Versuche nicht getroffen werden konnte.

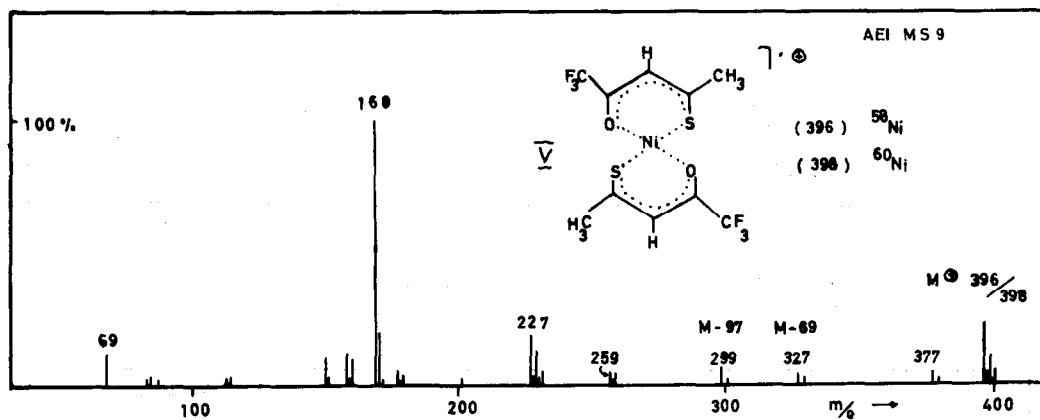


Abb. 5: Massenspektrum von Bis-[trifluor-monothio-acetylaceton]-Nickel(II)

Die Elementaranalysen der Verbindungen II, III und IV stimmen mit den aus den spektroskopischen Untersuchungen abgeleiteten Strukturen überein. Über Chelatkomplexe von III mit anderen Übergangsmetallen sowie über weitere neue Komplexbildner berichten wir in Kürze.

Herrn Dipl.-Chem. A. Huth und Herrn Ing. G. Nicholson danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

Literatur

- 1) STROH, R., in HOUBEN-WEYL-MÜLLER, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1962, Bd. V/3, S. 862 ff.
- 2) ELLIS jr., L.M. und REID, E.E., *J. Am. chem. Soc.* 54, 1674 (1932).
- 3) SUHR, H., Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York 1965, S. 301 - 303.
- 4) MOSHIER, R.W. and SIEVERS, R.E., Gas Chromatographie of Metal Chelates, Pergamon Press Inc. Oxford, 1965.
- 5) KOVATS, E., *Helv.* 41, 1915 (1958).
- 6) MUSSO, H. und JUNGE, H., *Chem. Ber.* 101, 801 - 808 (1968).
- 7) SIEVERS, R.E., BAYER, E. und HUNZIKER, P., *Nature* 233, 179 (1969).
- 8) HO, R.K.Y., LIVINGSTONE, S.E. and LOCKYER, T.N., *Aust. J. Chem.* 1966, 19, 1179 - 1185.