

EINE UNGEWÖHNLICHE Cl-F-AUSTAUSCHREAKTION BEI HALOGENALKYLTHIOETHERKETONEN*

D. BIELEFELDT und E. KLAUKE

Zentrale Forschung, BAYER AG, D-5090 Leverkusen (B.R.G.)

SUMMARY

The syntheses of α -sulfinated compounds are described. Their reactions with HF are investigated. A Cl/F-exchange reaction with a spontaneous rearrangement into a β -fluorinated thioethercarbonylfluoride was observed. Factors influencing the reaction and the mechanism are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Synthese von α -sulfonylierten Verbindungen wird beschrieben. Ihre Reaktionen mit HF werden untersucht. Eine Cl/F-Austauschreaktion mit gleichzeitiger Umlagerung zu einem β -fluorierten Thioethercarbonylfluorid wurde beobachtet. Bedingungen und der Mechanismus der Reaktion werden diskutiert.

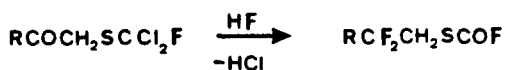
EINLEITUNG

Die α -Sulfonylierung von Verbindungen mit CH-aciden Methylen und Methin-Gruppen ist eine in der Literatur gut bekannte und breit variierte Methode[1-5]. Fluorierte Sulfonylchloride reagieren mit Keto- und Diketo-Verbindungen zu β -Ketothioethern[6,7] perhalogenierte Alkylthioverbindungen sind seit langem als bemerkenswerte Wirkstoffe im Handel[8]. Für die Anwendung im Pflanzenschutzbereich ist ein unterschiedlicher Fluorierungsgrad, z. B. bei der Trihalomethylgruppe, von besonderem Interesse. Die präparativen Methoden zur Darstellung dieser Verbindungen sind einfach.

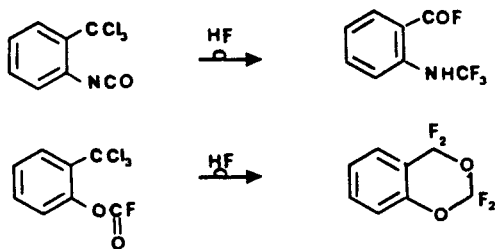
* Zum 70. Geburtstag Herrn Prof. W.K.R. Musgrave gewidmet.



Ein hoher Fluorierungsgrad bei den Trihalogenmethylsulfenylchloriden führt zu guten bis sehr guten Ausbeuten. Um den erheblichen Aufwand beim Umgang mit dem gasförmigen Trifluormethylsulfenylchlorid zu umgehen wurde versucht, Thioetherketone mit geringem Fluoranteil zu synthetisieren und diese anschließend mit HF nachzufluorieren. Während aliphatische und aromatische Trihalomethylthioether mit HF fluoriert werden, kommt es bei der in dieser Arbeit untersuchten Fluorierung der Thioetherketone schon bei außerordentlich milden Reaktionsbedingungen zu folgender Umlagerungsreaktion:



Ähnlich verlaufende Umlagerungsreaktionen zu Carbonylfluoriden sind bereits an aromatischen Systemen beobachtet worden [9].

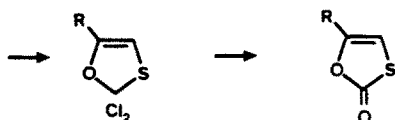
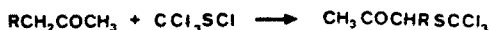


Die Sulfenylierungsreaktionen

Die Reaktivität der Sulfenylchloride nimmt bei steigendem Fluorierungsgrad zu.

Bei der Reaktion von Dialkylketonen mit Trichlormethylsulfenylchlorid beobachtet man nur eine radikalische Sulfenylierung. Schon bei geringer

sterischer Hinderung im Alkylteil ist die Rekombination der CCl_3S -Radikale zum Bis-(trichlormethyl-)disulfan stark bevorzugt. Präparativ läßt sich diese Reaktion kaum nutzen, da durch intramolekulare Zyklisierung der β -Thioetherketone die 1,3-Oxathiolone-2 entstehen.

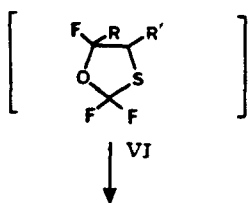
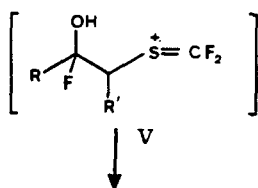
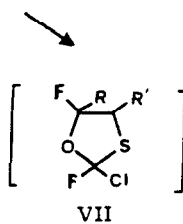
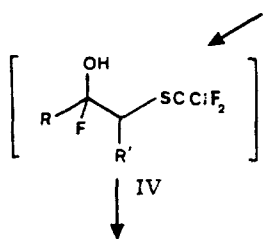
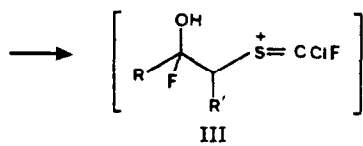
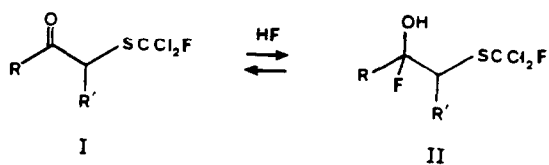


Die aus der Sulfonylierung von Dichlorfluormethylsulfonylchlorid und Ketonen erhaltenen Thioetherketone lassen sich in der Regel reinigen, ohne daß die Zyklisierungsreaktion zu nennenswerten Ausbeuteverlusten führt.

Dichlorfluormethylsulfonylchlorid reagiert mit Alkylarylketonen langsamer als mit den entsprechenden Dialkylketonen. Hierbei konnte beobachtet werden, daß Substituenten 1. Ordnung die Reaktivität nicht erhöhen, Substituenten 2. Ordnung diese jedoch herabsetzen.

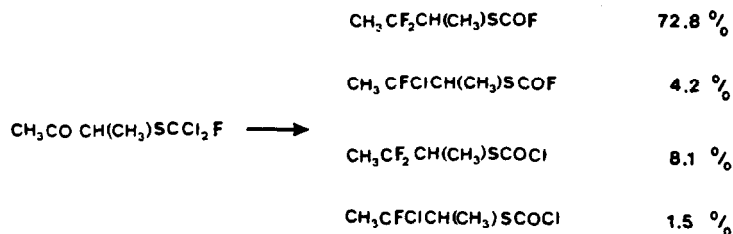
Die Austauschreaktion

Die Reaktion von β -Carbonyl-Halogen-alkylthioethern mit HF führt unter Umlagerung zur Fluorierung der Carbonyl-Gruppe und zu einer Wanderung des Sauerstoffatoms an den Halogenthioetherrest. Alle beobachteten Reaktionsprodukte können durch das folgende Reaktionsschema erklärt werden. Im ersten Reaktionsschritt kommt es durch HF zur Solvation der Carbonylgruppe.



Aus der solvatisierten Form können die Kationen III und V entstehen. Die Hydroxylgruppe wirkt als intramolekulares Nucleophil, so daß die Ringsysteme VI und VII gebildet werden. Durch Ringöffnung von VI bzw. VII kann die Bildung sämtlicher Produkte erklärt werden.

So ergab die Fluorierung des 3-Dichlorfluormethylthioether-butanon-2 die folgende Produktzusammensetzung:



Das leicht sulfenylierbare 1,3-Pentadion wurde ebenfalls mit HF umgesetzt. Während alle β -Carbonylthioether bereits bei -10°C gut mit HF reagieren, waren bei den Dicarbonylverbindungen Reaktionstemperaturen von $10 - 20^\circ\text{C}$ erforderlich. Hierbei wurde das mit dem Reaktionsmechanismus übereinstimmende Produktgemisch erhalten.

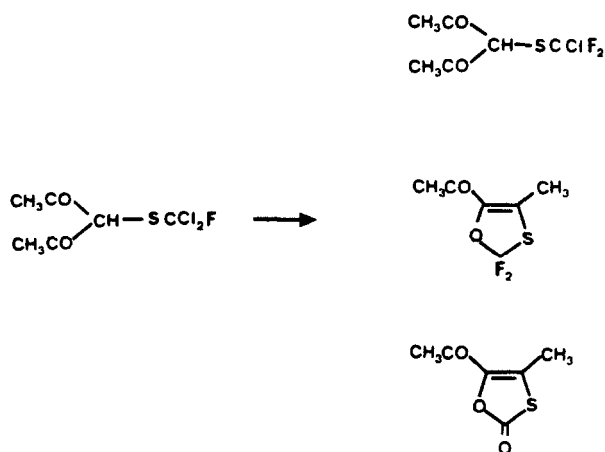
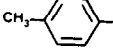
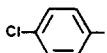
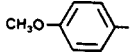


TABELLE 1

Produkt	Kp. (°C/mbar)	²⁰ n _D	¹⁹ F-NMR* (δ ppm)	¹ H-NMR (δ ppm)	Ausbeute (%)
CH ₃ COCH ₂ SCCl ₂ F	86/16	1.4849			63
CH ₃ COCH ₂ SCClF ₂	62/16	1.4394	- 51.6		74
CH ₃ COCH ₂ SCF ₃	55/40	1.3962	- 36.3		71
CH ₃ COCH(CH ₃)SCCl ₂ F	82/16	1.4769		1.55 2.35 4.1	76
n-C ₃ H ₇ COCH ₂ SCCl ₂ F	96/20	1.4762			63
CH ₃ COC(CH ₃) ₂ SCCl ₂ F	89/26	1.4818	- 52.5		10
CH ₃ COC(CH ₃) ₂ SCClF ₂	65/16	1.4409			16
CH ₃ COC(CH ₃) ₂ SCF ₃	60/50	1.4012			64
CH ₃ C(CH ₃) ₂ COCH ₂ SCCl ₂ F	102/16	1.4792			
CH ₃ C(CH ₃) ₂ COCH ₂ SCClF ₂	83/17	1.4412			18
CH ₃ C(CH ₃) ₂ COCH ₂ SCF ₃	79/50	1.4019			14
CH ₃ C(CH ₃) ₂ COCH ₂ SCCl ₂ F	112/14	1.4769			13
CH ₃ C(CH ₃) ₂ COCH ₂ SCF ₃	86/50	1.4075			79
n-C ₃ H ₇ COCHSCCl ₂ F CH ₂ CH ₃	120/20	1.4740			62
CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ COCHSCCl ₂ F CH(CH ₃) ₂	88/0.05	1.4723			58
CH ₃ COCHSCCl ₂ F (CH ₂) ₂ CH ₃	135/0.1	1.4718			63
(CH ₃ CO) ₂ CHSCCl ₂ F	97/17	1.5198	- 57.6		47
(CH ₃ CO) ₂ CHSCClF ₂	74/20		- 47.7		46
(CH ₃ CO) ₂ CHSCF ₃	49/20	1.4426	- 32.3	2.5 16.7	52
CH ₃ COCH(CO ₂ C ₂ H ₅)SCCl ₂ F	75/0.5	1.5000	- 57.6	1.35 4.3 2.3 14.35	
CH ₃ COCH(CO ₂ C ₂ H ₅)SCClF ₂	93/13	1.4674	- 47.93	1.35 4.3 2.4 14.3	23
CH ₃ COCHCH(CO ₂ C ₂ H ₅)SCF ₃	68/13	1.4210	- 31.7		

(Fortgesetzt)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Produkt	Kp. (°C/mbar)	n_D^{20}	^{19}F -NMR* (δ ppm)	^1H -NMR (δ ppm)	Ausbeute (%)
$\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SCCl}_2\text{F}$	144/21	1.4658	- 59.1	1.3 4.3 4.85	16
$\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SClF}_3$	96/10	1.4062			10
 $\text{COCH}_2\text{SCCl}_2\text{F}$	128/0.4	1.5653			26
 $\text{COCH}_2\text{SCCl}_2\text{F}$	132/0.25	1.5629			29
 $\text{COCH}_2\text{SCCl}_2\text{F}$	Fp.: 37				26
 $\text{COCH}_2\text{SCCl}_2\text{F}$	Fp.: 83				29
 $\text{COCH}_2\text{SCCl}_2\text{F}$	140-42/0.3	1.5548			47
 $\text{COCH}_2\text{SCCl}_2\text{F}$	Fp.: 69-70				27
 $\text{COCH}_2\text{SCCl}_2\text{F}$	Fp.: 54			3.8 4.5	34
 $\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{SCCl}_2\text{F}$	129/0.2	1.5560			50

* Alle ^{19}F -NMR-Messungen wurden in CDCl_3 vorgenommen. Die angegebenen shift-Werte beziehen sich auf Trifluoressigsäure als extremen Standard ($\delta_{\text{CF}_3\text{COOH}} = 0$ ppm).

EXPERIMENTELLER TEIL

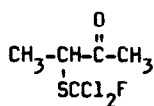
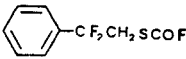
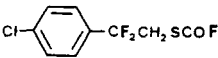
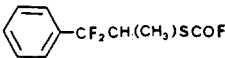


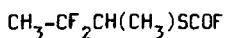
TABELLE 2

Produkt	Kp. (°C/mbar)	n_D^{20}	^{19}F -NMR (δ ppm)	^1H -NMR (δ ppm)	Ausbeute (%)
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{SCOF}$	53/100	1.3907	+ 12.1 - 123.2		62
$\text{CH}_3\text{CFClCH}_2\text{SCOF}$	75/100	1.4320	+ 18.0 - 123.2		15
$(\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{COF}$	F: 48		+ 10.7	1.7 3.5	
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCOF}$	59/100	1.3950	+ 17.0 - 123.9		49
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CF}_2\text{CH}_2\text{SCOF}$	77/100	1.4042	+ 15.6 - 123.7		27
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SCOF}$	72/50	1.4128	+ 25.5 - 115.8		37
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{SCOF}$	66/20	1.4160	+ 31.1 - 123.3		
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CF}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{SCOF}$	75/19	1.4140	+ 22.6 - 124.3		39
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{SCOF}$	86/12	1.4282			
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3\text{SCOF}$	125/17	1.4261			
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_2\text{CH}_2\text{SCOF}$	106/18	1.4891	+ 12.2 - 123.4	3.6 7.5	52
 $\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{CF}_2\text{CH}_2\text{SCOF}$	126/16	1.5083	+ 17.2 - 123.1		
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCOF}$	107/14	1.4839	+ 20.7 - 124.2		41

* Alle ^{19}F -NMR-Messungen wurden in CDCl_3 vorgenommen. Die angegebenen shift-Werte beziehen sich auf Trifluoressigsäure als extremem Standard ($\delta_{\text{CF}_3\text{COOH}} = 0$ ppm).

108 g (1,5 Mol) Methylethylketon werden vorgelegt und bei RT beginnend werden 169,5 g Fluordichlormethansulfonylchlorid im Verlauf von einer Stunde zugetropft, wobei die Temperatur bereits in den ersten 15. Min. bis auf 80°C gesteigert wird. Bis zur Beendigung der recht zügigen HCl -Entwicklung wird noch drei Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt und anschließend durch Destillation aufgearbeitet.

Ausbeute: 156 g (76 % d. Th.)
 Kp₁₆ mbar: 82°C
¹H-NMR: 1,55 ppm, 2,35 ppm; 4,1 ppm



Es werden 200 ml HF vorgelegt und in 90 Min. bei einer Temperatur von - 10°C bis + 15°C 382 g 3-Dichlorfluormethylthioetherbutanon-2 zuge-
 tropft. Die recht kräftige HCl-Entwicklung wird durch 4-stündiges Nach-
 rühren bei RT zu Ende geführt, der Ansatz dann auf Eis gegeben mit
 CH₂Cl₂ extrahiert und destilliert.

Ausbeute: 157 g (49 % d. Th.)
 Kp₁₀₀ mbar: 59°C
¹⁹F-NMR: + 17,0 ppm - 123,9 ppm

LITERATUR

- 1 A. Haas und W. Hinsch, Chem. Ber., 105 (1972), 1887.
- 2 A. Haas und W. Hinsch, Chem. Ber., 104 (1971), 1855.
- 3 A. Kolasa, J. Fluorine Chem., 36, (1987), 29.
- 4 W.L. Mendelson et al. J. org. Chem., 48, (1983), 298.
- 5 E. Kühle, The Chemistry of the Sulfenic Acids, Georg Thieme Publishers
 Stuttgart, (1973), 38 ff.
- 6 P. Throckmorton, US Pat. 3 937 738 (1974).
- 7 E. Kühle und E. Klauke, DOS 3 341 515/6, (1983).
- 8 O. Pauli, Farben und Lacke, 77, (1971), 888.
- 9 E. Kühle et al. Ann., 730, (1969), 16.