

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

105. Jahrg. Nr. 5

S. 1465—1784

L. R. Subramanian und Michael Hanack

Vinyl-Kationen, V¹⁾

Kinetik und Solvolyse von Nonafluorbutansulfonaten („Nonaflate“)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, 66 Saarbrücken

(Eingegangen am 27. Dezember 1971)

Die Darstellung und die Eigenschaften der Nonafluorbutansulfonate („Nonaflate“) **1a–6a** werden beschrieben. Die Solvolyse der cyclischen Vinyl-nonaflate **1a–3a** führt wie bei den entsprechenden Trifluormethansulfonaten nur zu den Ketonen, erfolgt aber 1.5–2 mal schneller als bei den Trifluormethansulfonaten. Das Nonafluorbutansulfonat-Anion stellt damit die zur Zeit beste Abgangsgruppe bei Solvolysereaktionen dar.

Vinyl Cations, V¹⁾

Kinetics and Solvolysis of Nonafluorobutanesulfonates („Nonaflates“)

The preparation and the properties of nonafluorobutanesulfonates („nonaflates“) **1a–6a** are described. The solvolysis of the cyclic vinyl nonaflates **1a–3a**, like that of the already described trifluoromethanesulfonates, leads exclusively to the corresponding ketones. The nonafluorobutanesulfonates solvolyse 1.5–2 times faster than the trifluoromethanesulfonates. Therefore the nonafluorobutanesulfonate anion is the best leaving group in solvolysis reactions hitherto reported.

Über die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten bei Solvolysereaktionen von Trifluormethansulfonaten („Triflate“) berichtete 1965 zuerst *Hansen*²⁾. Nach diesen Untersuchungen reagiert das Methyl-trifluormethansulfonat etwa 10⁴mal schneller als das Methyl-*p*-toluolsulfonat, was von *Streitwieser* durch Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von Äthyl-tosylat und Äthyl-triflat bestätigt wurde³⁾. Das Trifluormethan-

¹⁾ IV. Mittell.: *T. Bäßler* und *M. Hanack*, *Tetrahedron Letters* [London] **1971**, 2171.

²⁾ *R. L. Hansen*, *J. org. Chemistry* **30**, 4322 (1965).

³⁾ *A. Streitwieser jr.*, *C. L. Wilkins* und *E. Kiehlman*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1598 (1968).

sulfonat-Anion stellte damit die beste bis dahin bekannte Abgangsgruppe bei Solvolysereaktionen dar⁴⁾. Besondere Bedeutung haben die Triflate bei der Erzeugung von Vinyl-Kationen durch einfache Solvolysereaktionen erlangt⁵⁾.

Bei unseren Versuchen, weitere schnell solvolysierende Abgangsgruppen zu finden, haben wir Homologe der Triflate, die Nonafluorbutansulfonate („Nonaflate“⁶⁾) untersucht. Da die längerkettigen Perfluoralkansulfonsäuren wie die Trifluormethansulfonsäure sehr starke Säuren sind⁶⁾, war von den Nonaflaten bei Solvolysereaktionen eine den Triflats ähnlich hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten. Bei der Acetolyse von Methyl-nonafluorbutansulfonat fand Hansen eine um den Faktor 2.1 erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem Trifluormethansulfonat²⁾.

Untersucht wurden die Solvolysekinetik und die Reaktionsprodukte der in Tab. I aufgeführten Nonafluorbutansulfonate. Die cyclischen Vinyl-nonaflate **1a–3a**, das Norbornyl-(7)- (**4a**) und das Äthyl-nonaflat (**5a**) wurden durch Umsetzung der entsprechenden Ketone bzw. Alkohole mit Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid in Methylenchlorid unter Zusatz von Natriumcarbonat dargestellt⁷⁾. Phenyl-nonaflat (**6a**) erhielt man durch Mischen von Phenol mit dem Anhydrid^{4a)}. Das Anhydrid selbst ist aus Nonafluorbutansulfonsäure durch Entwässern mit Phosphorpentoxid leicht zugänglich⁸⁾, die Säure wird durch alkalische Hydrolyse von Nonafluorbutansulfonylfluorid⁹⁾ gewonnen. Die Reinigung der Nonaflate erfolgte durch Chromatographie an Silicagel mit Petroläther als Elutionsmittel und anschließende Kurzwegdestillation. Die Ausbeuten, die physikalischen Konstanten und spektrale Daten zeigt Tab. I.

Aryl-triflate sind nach zwei weiteren Methoden dargestellt worden. Durch Umsetzung von Phenolen mit Trifluormethansulfonsäureimidazolid¹⁰⁾ und durch Reaktion von Thalliumphenolaten mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid¹¹⁾ wurden Aryl-triflate in guten Ausbeuten gewonnen. Aryl-nonaflate lassen sich in einfacher Weise auch dadurch gewinnen, daß Aryloxysilane mit Nonafluorbutansulfonylfluorid in Gegenwart katalytischer Mengen tertiärer Amine umgesetzt werden¹²⁾. Wir versuchen, diese Methode zur Darstellung cyclischer Vinyl-nonaflate zu verwenden¹³⁾.

4) 4a) T. M. Su, W. F. Sliwinski und P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. **91**, 5386 (1969);

4b) R. C. Bingham, W. F. Sliwinski und P. v. R. Schleyer, ebenda **92**, 3471 (1970); S. A. Sherrrod, R. G. Bergman, G. J. Gleicher und D. Morris, ebenda **92**, 3469 (1970).

5) 5a) Zusammenfassende Darstellung: M. Hanack, Accounts chem. Res. **3**, 209 (1970);

5b) W. D. Pfeifer, C. A. Bahn, P. v. R. Schleyer, S. Bocher, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hanack und P. J. Stang, J. Amer. chem. Soc. **91**, 1513 (1971); M. A. Imhoff, R. Summerville, P. v. R. Schleyer, A. G. Martinez, M. Hanack, T. E. Dueber und P. J. Stang, ebenda **92**, 3082 (1970); A. G. Martinez, M. Hanack, R. Summerville, P. v. R. Schleyer und P. J. Stang, Angew. Chem. **82**, 323 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 302 (1970); W. M. Jones und D. D. Maness, J. Amer. chem. Soc. **91**, 4314 (1969); P. J. Stang und R. Summerville, ebenda **91**, 4600 (1969).

6) T. Gramstad und R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2640.

7) Vgl. T. E. Dueber, P. J. Stang, W. D. Pfeifer, R. Summerville, M. A. Imhoff, P. v. R. Schleyer, K. Hummel, S. Bocher, C. E. Harding und M. Hanack, Angew. Chem. **82**, 517 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 521 (1970).

8) J. Burdon, I. Farazmand, M. Stacey und J. C. Tatlow, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2574.

9) T. Gramstad und R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] **1956**, 173.

10) F. Effenberger und K. E. Mack, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 3947.

11) T. M. Chapman und E. A. Freedman, Synthesis **1971**, 591.

Tab. 1. Physikalische und spektroskopische Daten der Nonafluorbutansulfonate

Nonafat *)	Ausb. (%)	Sdp./Torr (Badtemp.)	NMR (τ)	IR (cm^{-1}) $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ $-\text{SO}_2-$
 1a	40–45	70–75°/20	Vinyl-H 4.38 (m)	1665
 2a	55	80–84°/20	Vinyl-H 4.22 (m)	1690
 3a	85	82–87°/5	Vinyl-H 4.30 (t)	1685
 4a	40	108–112°/5	7-H 5.0 (breites s)	1410 1220 1150
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ 5a	50	83–90°/760	CH_3 8.5 (t) CH_2 5.4 (q)	1420 1235 1150
$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ 6a	70	77–84°/20	C_6H_5 2.5–2.7	1435 1230 1150

*) X = $\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$, 1b, 2b usw. = Trifluormethansulfonate mit X = OSO_2CF_3 .

Die cyclischen Vinyl-nonaflate **1a**–**3a** wurden 2 Tage in 50proz. wäbr. Äthanol, gepuffert mit 2.6-Lutidin, bei 150° solvolysiert. Dabei bilden sich, wie wir schon bei den entsprechenden cyclischen Vinyl-trifluormethansulfonaten gefunden haben^{5b)}, nur die entsprechenden Ketone. Phenyl-nonaflat (**6a**) wurde eine Woche in Trifluoressigsäure unter Zusatz von Natriumtrifluoacetat auf 170° erhitzt. Nach dieser Zeit war noch keine Reaktion eingetreten, und das Nonaflat wurde unverändert zurückgewonnen. Ein abweichendes Verhalten gegenüber dem Phenyl-triflat^{4a)} ist damit nicht festzustellen, eine solvolytische Erzeugung des Phenyl-Kations ist auch bei Verwendung des Nonafluorbutansulfonat-Anions als Abgangsgruppe nicht möglich.

Die Solvolysekinetik der Nonaflate **1a**–**4a** wurde in Äthanol/Wasser-Mischungen in der üblichen Weise titrimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse sind zusammen mit den früher erhaltenen Resultaten für die Trifluormethansulfonate^{5b)} in Tab. 2 zusammengestellt. Alle Nonaflat-Solvolyse gehorchten einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Nonaflate sind mit denen der Triflate vergleichbar, tatsächlich reagieren sie sogar um den Faktor 1.5–2 mal schneller als die Triflate. Diese Ergebnisse zeigen, daß Nonaflate anstelle von Triflaten bei Solvolyseuntersuchungen verwendet werden können und eine vergleichbar gute Abgangsgruppe darstellen. Die geringe Solvolysegeschwindigkeit der cyclischen Vinyl-nonaflate **1a**

¹²⁾ V. Beyl, H. Niederprüm und P. Voss, Liebigs Ann. Chem. **731**, 58 (1970); H. Niederprüm, P. Voss und V. Beyl, Vortrag auf dem 3. Europäischen Symposium über Fluorchemie, Aix-en-Provence, Sept. 1970.

¹³⁾ L. R. Subramanian und M. Hanack, unveröffentlichte Versuche.

und **2a** gegenüber dem Cyclooctenyl-nonaflat (**3a**) ist eine weitere Bestätigung der an anderer Stelle diskutierten Abhängigkeit der Vinyl-Kationenstabilität von der Ringgröße.

Tab. 2. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Solvolyse der Nonaflate **1a–4a** im Vergleich mit den entsprechenden Triflaten **1b–4b** in wäbr. Äthanol

Nonaflat bzw. Triflat	Lösungsmittel	Temp.	k_1 (sec ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kcal/Mol)	ΔS^\ddagger (e. u.)	$k_{a/b}$
1a	50proz. Äthanol	148.0°	$6.77 \pm 0.18 \cdot 10^{-6}$	31.7	-8.1	1.6
		164.0°	$2.78 \pm 0.08 \cdot 10^{-5}$			
		176.45° ^{a)}	$7.79 \cdot 10^{-5}$			
1b		176.45° ^{b)}	$4.75 \pm 0.15 \cdot 10^{-5}$			
1a	60proz. Äthanol	148.0°	$3.88 \pm 0.13 \cdot 10^{-6}$	32.5	-7.4	1.9
		164.0°	$1.65 \pm 0.08 \cdot 10^{-5}$			
		151.0° ^{a)}	$5.44 \cdot 10^{-6}$			
1b		151.0° ^{b)}	$2.94 \pm 0.26 \cdot 10^{-6}$			
2a	50proz. Äthanol	125.0°	$1.32 \pm 0.16 \cdot 10^{-5}$	30.7	-4.9	1.7
		149.0°	$1.25 \pm 0.10 \cdot 10^{-4}$			
		100.0° ^{a)}	$9.35 \cdot 10^{-7}$			
2b		100.0° ^{b)}	$5.47 \cdot 10^{-7}$			
2a	60proz. Äthanol	125.0°	$5.42 \pm 0.28 \cdot 10^{-6}$	30.3	-7.5	1.9
		149.0°	$5.01 \pm 0.06 \cdot 10^{-5}$			
		100.0° ^{a)}	$4.00 \cdot 10^{-7}$			
2b		100.0° ^{b)}	$2.15 \cdot 10^{-7}$			
3a	50proz. Äthanol	50.5°	$2.78 \pm 0.02 \cdot 10^{-5}$	28.8	9.1	1.5
		76.0°	$7.88 \pm 0.10 \cdot 10^{-4}$			
		75.2° ^{a)}	$7.15 \cdot 10^{-4}$			
3b		75.2° ^{b)}	$4.81 \pm 0.05 \cdot 10^{-4}$			
3a	60proz. Äthanol	50.5°	$1.70 \pm 0.04 \cdot 10^{-5}$	26.3	0.8	1.5
		76.0°	$3.63 \pm 0.05 \cdot 10^{-4}$			
		75.2° ^{a)}	$3.32 \cdot 10^{-4}$			
3b		75.2° ^{b)}	$2.18 \pm 0.04 \cdot 10^{-4}$			
4a	50proz. Äthanol	51.0°	$4.65 \pm 0.02 \cdot 10^{-5}$	26.1	1.8	
		76.0°	$8.97 \pm 0.06 \cdot 10^{-4}$			
		51.0°	$2.44 \pm 0.03 \cdot 10^{-5}$			
4a	60proz. Äthanol	76.0°	$4.42 \pm 0.01 \cdot 10^{-4}$	25.5	-1.3	
		100.2° ^{c)}	$3.94 \pm 0.07 \cdot 10^{-5}$			
		124.98° ^{c)}	$5.01 \pm 0.03 \cdot 10^{-4}$			
Methylnonaflat	gepufferte Essigsäure	25.0° ^{d)}	$1.49 \pm 0.03 \cdot 10^{-4}$			2.1
Methyltriflat	gepufferte Essigsäure	25.0° ^{d)}	$7.13 \pm 0.05 \cdot 10^{-5}$			

a) Berechnet aus Messungen bei anderen Temp.

b) Werte aus Lit.^{3b)}.

c) Werte aus Lit.^{4a)}.

d) Werte aus Lit.²⁾.

Kürzlich berichteten *Shiner* und Mitarbb.¹⁴⁾ über eine weitere neue Abgangsgruppe bei Solvolysereaktionen, das 2,2,2-Trifluor-äthansulfonsäure-Anion („Tresylate“). Die Solvolysengeschwindigkeiten der Tresylate sind etwa 100mal größer als die der entsprechenden Tosylate und ~ 400 mal geringer als die der entsprechenden Triflate.

¹⁴⁾ R. K. Crossland, W. E. Wells und V. J. Shiner jr., J. Amer. chem. Soc. **93**, 4217 (1971).

Die Tresylate nehmen in dem Spektrum der Abgangsgruppen eine mittlere Position ein. Triflate und Nonaflate sind weiterhin die besten Abgangsgruppen, die bisher gefunden worden sind.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. L.R.S. dankt der *Alexander von Humboldt-Stiftung* für ein Stipendium.

Beschreibung der Versuche

*Bariumsalz der Nonafluorbutansulfonsäure*⁹⁾: 302 g *Nonafluorbutansulfonylfluorid* wurden bei anfänglicher Kühlung mit 380 g *Bariumhydroxid* in 1.5 l Wasser unter Rühren hydrolysiert. Nach 48 Stdn. wurde zur Trockne eingedampft und der feste Rückstand mit Aceton extrahiert. Zur Entfernung von Bariumhydroxid wurde filtriert, das Aceton verdampft und das *Bariumsalz* 24 Stdn. bei 140° i. Vak. getrocknet. Ausb. 335 g (91%).

*Nonafluorbutansulfonsäure*⁹⁾: 100 g des *Bariumsalzes* wurden mit einer Mischung von 80 ccm konz. *Schwefelsäure* und 20 ccm *Oleum* versetzt und die *Sulfonsäure* direkt i. Vak. abdestilliert. Sdp.₁₅ 112–114°, Ausb. 73 g (89%).

Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid: 73 g *Nonafluorbutansulfonsäure* wurden mit 50 g *Phosphorpentoxid* versetzt und innerhalb von 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Das *Anhydrid* wurde anschließend i. Vak. abdestilliert. Sdp.₁₄ 84°, Ausb. 59 g (81%). Durch zweimalige Redestillation des Anhydrids i. Vak. über Phosphorpentoxid (je 20 g) wurde die Säure fast vollständig entfernt. Ausb. nach der letzten Destillation 54 g (74%).

Darstellung der „Nonaflate“ 1a–5a (allgemeine Vorschrift): Die Lösung von 34 mMol *Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid* in 50 ccm Methylchlorid wurde auf –15° abgekühlt. Unter Rühren fügte man 40 mMol wasserfreies *Natriumcarbonat* zu und tropfte dann das *Keton* bzw. den entsprechenden *Alkohol* (33 mMol) in 10 ccm Methylchlorid ein. Es wurde noch 2 Tage bei Raumtemp. gerührt, dann vom festen Rückstand abfiltriert, mit 100 ccm eiskaltem Wasser versetzt und gut durchgeschüttelt. Die Methylchloridlösung wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel vorsichtig i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine 30 cm lange Silicagel-Säule chromatographiert, Elutionsmittel Petroläther (30–50°). Nach vorsichtigem Entfernen des Petroläthers i. Vak. wurden die *Nonaflate* durch Kurzwegdestillation nochmals gereinigt. Wie die Gaschromatographie zeigte (3-m-Säule, Diäthylenglycolsuccinat, 15%; 140–150°; 30 ccm N₂/Min.), waren alle *Nonaflate* einheitlich. Physikalische und spektroskopische Daten siehe Tab. I.

Cyclopenten-(1)-yl-nonafluorbutansulfonat (1a): Aus *Cyclopentanon*.

C₉H₇F₉O₃S (366.5) Ber. C 29.47 H 1.93 Gef. C 29.61 H 1.92

Cyclohexen-(1)-yl-nonafluorbutansulfonat (2a): Aus *Cyclohexanon*.

C₁₀H₉F₉O₃S (380.1) Ber. C 31.59 H 2.39 Gef. C 31.73 H 2.61

Cycloocten-(1)-yl-nonafluorbutansulfonat (3a): Aus *Cyclooctanon*.

C₁₂H₁₃F₉O₃S (408.2) Ber. C 35.31 H 3.22 Gef. C 35.28 H 3.23

Norbornyl-(7)-nonafluorbutansulfonat (4a): Aus *Norbornanol-(7)*.

C₁₁H₁₁F₉O₃S (394.2) Ber. C 33.52 H 2.82 Gef. C 33.35 H 3.03

Äthyl-nonafluorbutansulfonat (5a): Aus *Äthanol*.

C₆H₅F₉O₃S (328.1) Ber. C 21.97 H 1.54 Gef. C 21.84 H 1.63

Phenyl-nonafluorbutansulfonat (6a): Zu 1.4 g *Phenol* in 10 ccm *Pyridin* wurden bei 0° 9.5 g *Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid* gegeben. Die Mischung wurde bei 0° 2 Tage gerührt und, wie beschrieben, aufgearbeitet.

$C_{10}H_5F_9O_3S$ (376.1) Ber. C 31.95 H 1.34 Gef. C 31.73 H 1.31

Solvolyse der cyclischen Vinyl-nonaflate 1a–3a: Je 300 mg der *Nonaflate* wurden in 3 ccm Äthanol/Wasser (1 : 1) gelöst, 250 mg *Triäthylamin* zugegeben und die Mischung in einer Ampulle 2 Tage auf 150° erhitzt. Während dieser Zeit solvolysierten *Cyclohexen-(1)-yl-*(2a) und *Cycloocten-(1)-yl-nonaflat (3a)* quantitativ zu *Cyclohexanon* bzw. *Cyclooctanon*. *Cyclopenten-(1)-yl-nonaflat (1a)* wurde nur zu etwa 15% umgesetzt. Nach 8 Tagen bei 150° war 1a jedoch in Übereinstimmung mit der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu 85% unter Bildung von *Cyclopentanon* solvolysiert worden.

Kinetik: Die *Nonaflate 1a* und *2a* wurden nach der diskontinuierlichen Ampullentechnik vermessen. Dazu wurden sie bei Raumtemp. unter Zusatz von 2.6-Lutidin als Puffer im Verhältnis 1 : 3 zunächst in absol. Äthanol gelöst, aliquote Mengen auf Ampullen verteilt und die entsprechenden *Wasser*-Anteile (s. Tab. 2) zugegeben. Die geschlossenen Ampullen wurden in einen auf die gewünschte Temp. eingestellten Thermostaten gebracht. Nach bestimmten Zeiten wurde die entstandene *Nonafluorbutansulfonsäure* mit 0.015*n* *NaOH* potentiometrisch titriert.

Die Konstanten der *Nonaflate 3a* und *4a* wurden nach der kontinuierlichen Methode bestimmt, die wir an anderer Stelle beschrieben haben¹⁵⁾.

¹⁵⁾ H. J. Schneider, H. Schneider-Bernlöhr und M. Hanack, *Liebigs Ann. Chem.* **722**, 234 (1969).