

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XI<sup>1)</sup>

## Darstellung und Eigenschaften von Ethandiyl-, Propandiyl-, Pentandiyl- und Decandiyl-bis(trifluormethansulfonat)

Ekkehard Lindner\*, Günter von Au und Hans-Jürgen Eberle

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

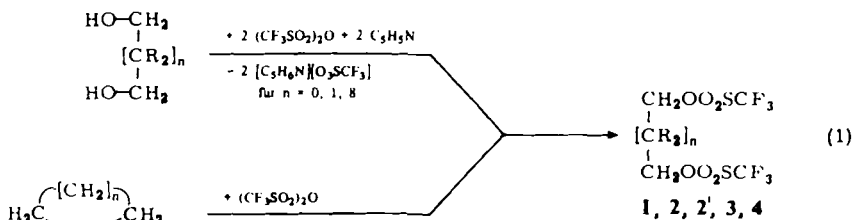
Eingegangen am 12. Juni 1980

### Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XI<sup>1)</sup>

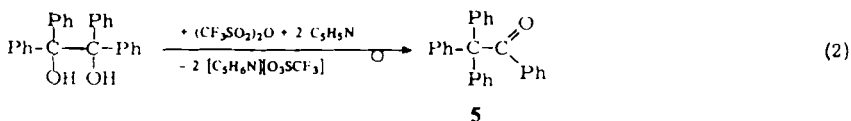
#### Preparation and Properties of Ethandiyl-, Propanediyl-, Pentandiyl-, and Decandiyl Bis(trifluoromethanesulfonate)

The alkanediyl bis(trifluoromethanesulfonates)  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{--}[\text{CR}_2]_n\text{--CH}_2\text{OO}_2\text{SCF}_3$  (**1**, **2**, **2'**, **3**, **4**) are obtained from the diols  $\text{HOCH}_2\text{--}[\text{CR}_2]_n\text{--CH}_2\text{OH}$  with  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  in the presence of pyridine [ $\text{R} = \text{H}$ :  $n = 0$  (**1**), **1** (**2**), **8** (**4**);  $\text{R} = \text{CH}_3$ :  $n = 1$  (**2'**)], and from tetrahydro-2H-pyran with  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  [ $\text{R} = \text{H}$ :  $n = 3$  (**3**)], respectively. The instability of **2** can be traced back to a dipolar interaction between the protons and the  $\text{CF}_3\text{SO}_2^-$  residues attached to the 1,3-carbon atoms.

Vor kurzem berichteten wir über einen neuen Zugang zu Metallacycloalkanen aus Metallkomplexen mit zwei nucleophilen Zentren und  $\alpha,\omega$ -disubstituierten Kohlenwasserstoffen<sup>1-5)</sup>. Von besonderer Bedeutung für den Ablauf der Reaktionen ist die Natur der Abgangsgruppe in den Alkanen. Sie muß so beschaffen sein, daß die  $\alpha,\omega$ -ständigen C-Atome eine möglichst hohe



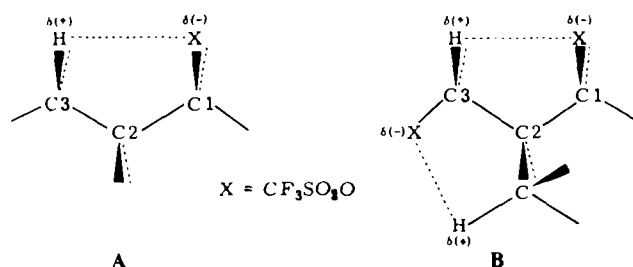
$\begin{array}{c} n \\ \text{R} \end{array}$	0	1	3	8
H	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
CH <sub>3</sub>		<b>2'</b>		



Elektrophilie aufweisen und die Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung intakt bleibt<sup>6,7)</sup>. Diese Voraussetzungen werden von der Trifluormethansulfonat-Gruppe, deren solvolytische Eigenschaften hinlänglich bekannt sind<sup>8-10)</sup>, in hohem Maße erfüllt. In Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Metallacycloalkane<sup>1-5)</sup> berichten wir hier über die Eigenschaften und erstmalige Synthese der Alkandiy-bis(trifluormethansulfonate)  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2-[\text{CR}_2]_n-\text{CH}_2\text{OO}_2\text{SCF}_3$  (**1**, **2**, **2'**, **3**, **4**), die man durch Umsetzung der entsprechenden Diole bzw. von Tetrahydro-2*H*-pyran mit  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  erhält [Gl. (1)].

Läßt man  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  in Gegenwart von Pyridin auch auf Tetraphenylethandiol einwirken, so erhält man nicht  $[-\text{CPh}_2\text{OO}_2\text{SCF}_3]_2$ , sondern fast quantitativ das nach einer Pinacol-Pinacolon-Umlagerung gebildete Keton  $\text{Ph}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$  (**5**) [Gl. (2)]. Während bei den bisher bekannten Pinacol-Pinacolon-Umlagerungen eine protonenkatalysierte Dehydratisierung vorliegt<sup>11)</sup>, entsteht das Carbeniumion hier durch Abspaltung der  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ -Gruppe.

Bei **1**, **2**, **2'**, **3** handelt es sich um flüchtige, farblose Flüssigkeiten; **4** weist eine wachsartige Konsistenz auf. Während **1**, **2'**, **3**, **4** bei 0°C relativ stabil sind, zersetzt sich **2** bei dieser Temperatur unter Violettfärbung. Der besonders leichte Zerfall läßt sich damit erklären, daß bei den  $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen im Falle einer *gauche*-Konformation, zusätzlich zum -I-Effekt der  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ -Gruppen, eine dipolare Wechselwirkung mit den Trifluormethansulfonat-Resten über den freien Raum vorliegt (**A**).



Prinzipiell ist eine solche Wechselwirkung auch bei **2'** denkbar. Dessen deutlich erhöhte Stabilität gegenüber **2** kann auf eine Verringerung der  $\text{H}\cdots\text{X}$ -Beziehung durch den Aufbau eines neuen Kontaktes zwischen  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  und den Methylprotonen sowie durch Konformationsänderung zurückgeführt werden (**B**)<sup>12)</sup>.

Tab.: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Alkandiy-bis(trifluormethansulfonate)  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2-[\text{CR}_2]_n-\text{CH}_2\text{OO}_2\text{SCF}_3$  (**1**, **2**, **2'**, **3**, **4**) (in  $\text{CDCl}_3$ )

Verbindung	Chemische Verschiebungen $\delta$ (ppm)	Kopplungskonstanten $J$ (Hz)
<b>1</b>	4.79 (s) O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O	
<b>2</b>	4.67 (t) O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.9
	2.03 (q) CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	
<b>2'</b>	4.32 (s) O-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	1.14 (s) C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
<b>3</b>	4.50 (t) O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.9
	1.85 (m) CH <sub>2</sub> -[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub>	
<b>4</b>	4.53 (t) O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.9
	1.31 (m) CH <sub>2</sub> -[CH <sub>2</sub> ] <sub>8</sub> -CH <sub>2</sub>	

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (vgl. Tab.) sind die Protonen der  $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen, bedingt durch den starken  $-I$ -Effekt des Trifluormethansulfonat-Restes, erwartungsgemäß nach tiefem Feld verschoben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Außerdem sind wir der BASF Aktiengesellschaft für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. M. Hanack danken wir sehr herzlich für zahlreiche Diskussionsbeiträge.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre und in getrockneten,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell WP 80 (int. Standard TMS). – IR-Spektren: Beckman IR 12. – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104.

*Allgemeine Darstellung der Alkandiyl-bis(trifluormethansulfonate)  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{-[CR}_2\text{]}_n\text{-CH}_2\text{-OO}_2\text{SCF}_3$  (1, 2, 2'): Zu 50 mmol  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}^{13}$  in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man bei  $0^\circ\text{C}$  innerhalb 1 h eine Mischung aus 25 mmol des entsprechenden Alkandiols, 50 mmol Pyridin und 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Anschließend wird filtriert (D 3), dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen und die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Anschließende säulenchromatographische Reinigung (l = 0.3 m,  $\varnothing$  = 25 mm, Kieselgel, Akt. 0; Elutionsmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und Entfernung des Solvens i. Vak. ergibt die analysenreinen Produkte 1, 2, 2'.*

1. *Ethan-1,2-diyl-bis(trifluormethansulfonat) (1):* Einwaage 1.65 g (25.0 mmol)  $(-\text{CH}_2\text{OH})_2$  und 14.13 g (50.1 mmol)  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ . Ausb. 7.6 g (93.3%). Schmp.  $5^\circ\text{C}$ . – IR (Film): 1426 sst, 1254 st, 1213 sst, 1147 st,  $928\text{ cm}^{-1}$  sst ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , SOC).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$  (326.2) Ber. C 14.73 H 1.23 S 19.66 Gef. C 14.51 H 1.36 S 19.30

2. *Propan-1,3-diyl-bis(trifluormethansulfonat) (2):* Einwaage 1.90 g (25.0 mmol)  $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$  und 14.1 g (50.9 mmol)  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ . Ausb. 7.2 g (84.7%). Schmp.  $10^\circ\text{C}$ . – IR (Film): 1428 sst, 1416 sst, 1252 st, 1207 sst, 1147 st, 956 sst,  $932\text{ cm}^{-1}$  sst ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , SOC). – MS (70 eV):  $m/e$  = 207 (0.1%,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^+$ ); 191 (10.7%,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ ); 163 (4%,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_2^+$ ); 69 (100%,  $\text{CF}_3^+$ ).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$  (340.2) Ber. C 17.65 H 1.76 F 33.51 S 18.85  
Gef. C 17.84 H 1.88 F 34.18 S 19.30

3. *2,2-Dimethylpropan-1,3-diyl-bis(trifluormethansulfonat) (2'): Einwaage 2.6 g (25.0 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$  und 14.1 g (50.0 mmol)  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ . Ausb. 8.0 g (86%). Schmp.  $-10^\circ\text{C}$ . – IR (Film): 1422 sst, 1256 st, 1215 sst, 1149 st, 962 sst,  $945\text{ cm}^{-1}$  sst ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , SOC). – MS (70 eV):  $m/e$  = 219 (0.2%,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2^+$ ); 205 (17.4%,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2^+$ ); 69 (100%,  $\text{CF}_3^+$ ).*

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$  (368.3) Ber. C 22.84 H 2.72 F 30.96 S 17.42  
Gef. C 23.10 H 2.79 F 31.37 S 17.52

4. *Pentan-1,5-diyl-bis(trifluormethansulfonat) (3):* Zu einer Lösung von 2.25 g (26.2 mmol)  $\text{CH}_2\text{-[CH}_2\text{]}_3\text{-CH}_2\text{O}$  in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man langsam bei  $-50^\circ\text{C}$  eine solche von 7.43 g (26.2 mmol)  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Reaktionsmischung wird anschließend auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt, dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abziehen von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i. Vak. erhält man eine hochviskose, farblose Flüssigkeit. Ausb. 9.1 g (94.3%). – IR

(Film): 1417 sst, 1252 st, 1206 sst, 1150 st, 937  $\text{cm}^{-1}$  sst ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , SOC). – MS (70 eV):  $m/e = 191$  (0.3%,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ ); 163 (0.3%,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ ); 69 (100%,  $\text{CF}_3^+$ ).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$  (368.3) Ber. C 22.84 H 2.72 F 30.96 S 17.42

Gef. C 22.90 H 2.78 F 32.40 S 18.47

5. *Decan-1,10-diyl-bis(trifluormethansulfonat)* (4): 4.36 g (25.0 mmol ( $-\text{[CH}_2\text{]}_4-\text{CH}_2\text{OH}$ )<sub>2</sub>) werden zusammen mit 4.0 g (50 mmol) Pyridin bei 40°C in 50 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst und zu einer Lösung von 14.20 g (50.3 mmol)  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  in 50 ml  $\text{CHCl}_3$  bei 20°C getropft. Anschließend wird von  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}][\text{O}_3\text{SCF}_3]$  abfiltriert (D 3), die Lösung dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Säulenchromatographische Reinigung ( $l = 0.3$  m,  $\varnothing = 25$  mm, Kieselgel, Akt. 0; Elutionsmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ergibt farbloses 4. Ausb. 5.3 g (48%). – IR (Film): 1421 sst, 1251 st, 1215 sst, 1150 st, 939  $\text{cm}^{-1}$  sst ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , SOC). – MS (70 eV):  $m/e = 288$  (7%,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{C}_{10}\text{H}_{19}^+$ ); 260 (2.3%,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{C}_8\text{H}_{15}^+$ ); 69 (100%,  $\text{CF}_3^+$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$  (438.4) Ber. C 32.89 H 4.56 S 14.63 Gef. C 32.68 H 4.41 S 14.73

6. *1,2,2,2-Tetraphenyl-1-ethanon* (5): Eine Lösung von 2.85 g (10.1 mmol)  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 3.7 g (10.1 mmol) ( $-\text{CPh}_2\text{OH}$ )<sub>2</sub> und 1.60 g (20.2 mmol) Pyridin versetzt und bei 20°C 1 h gerührt. Anschließend wird filtriert (D 3) und die Lösung säulenchromatographisch ( $l = 0.25$  m,  $\varnothing = 25$  mm, Kieselgel, Akt. 0; Elutionsmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) aufgearbeitet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert man farbloses 5 aus Benzol/Petrolether (60–90°C) um. Ausb. 3.2 g (90%). Schmp. 178°C (Lit.<sup>11)</sup> 178–179°C). – IR (KBr): 1677 st ( $>\text{C}=\text{O}$ ) (Lit.<sup>14</sup>) 1670  $\text{cm}^{-1}$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 243$  (100%,  $\text{CPh}_3^+$ ); 105 (11.5%,  $\text{C}(\text{O})\text{Ph}^+$ ).

<sup>11</sup> X. Mitteil.: E. Lindner und G. von Au, J. Organomet. Chem., im Erscheinen.

<sup>2</sup> E. Lindner und H.-J. Eberle, Angew. Chem. **92**, 70 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 73 (1980).

<sup>3</sup> E. Lindner und G. von Au, Angew. Chem., im Erscheinen; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., im Erscheinen.

<sup>4</sup> E. Lindner und H.-J. Eberle, J. Organomet. Chem. **191**, 143 (1980).

<sup>5</sup> E. Lindner und G. von Au, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1104 (1980).

<sup>6</sup> C. P. Casey und R. L. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3554 (1971).

<sup>7</sup> C. H. Game, M. Green, J. R. Moss und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 351.

<sup>8</sup> P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L. R. Subramanian, Vinyl Cations, Academic Press, New York 1979.

<sup>9</sup> M. Hanack, Angew. Chem. **90**, 346 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 333 (1978).

<sup>10</sup> R. D. Howells und J. D. McCown, Chem. Rev. **1977**, 69.

<sup>11</sup> D. Dietrich, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VII/2a, Teil 1, S. 893, Thieme, Stuttgart 1973.

<sup>12</sup> R. Salzer, J. Fruwert und H.-J. Köhler, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **255**, 1173 (1974).

<sup>13</sup> C. D. Beard, K. Baum und V. Grakauskas, J. Org. Chem. **38**, 3673 (1973).

<sup>14</sup> P. Depovere und R. Devis, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 2470.