

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XI¹⁾

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

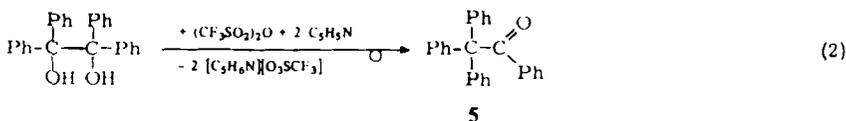
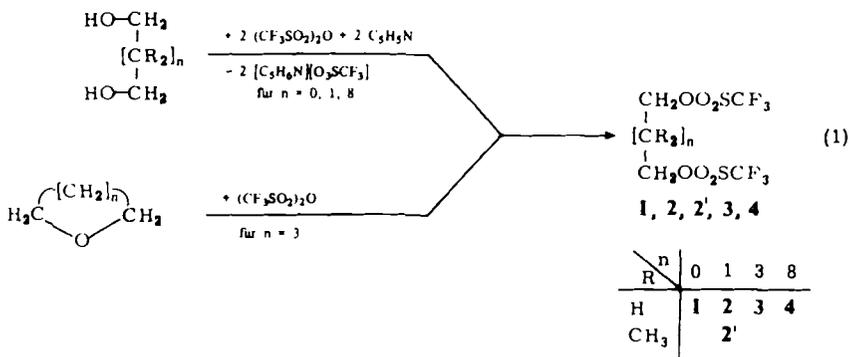
Eingegangen am 12. Juni 1980

Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XI¹⁾

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-2*H*-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 CF_3SO_2^- residues attached to the 1,3-carbon atoms.

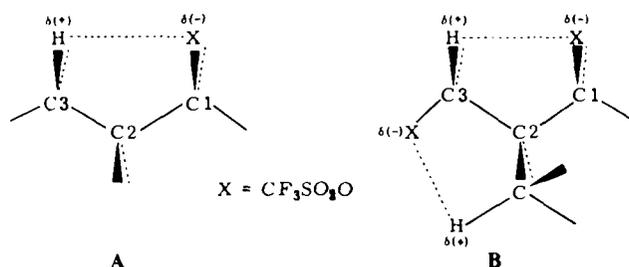
Vor kurzem berichteten wir über einen neuen Zugang zu Metallacycloalkanen aus Metallkomplexen mit zwei nucleophilen Zentren und α,ω -disubstituierten Kohlenwasserstoffen¹⁻⁵⁾. Von besonderer Bedeutung für den Ablauf der Reaktionen ist die Natur der Abgangsgruppe in den Alkanen. Sie muß so beschaffen sein, daß die α,ω -ständigen C-Atome eine möglichst hohe



Elektrophilie aufweisen und die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung intakt bleibt^{6,7)}. Diese Voraussetzungen werden von der Trifluormethansulfonat-Gruppe, deren solvolytische Eigenschaften hinlänglich bekannt sind⁸⁻¹⁰⁾, in hohem Maße erfüllt. In Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Metallacycloalkane¹⁻⁵⁾ 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 Diöle 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 vorliegt¹¹⁾, entsteht das Carbeniumion hier durch Abspaltung der CF_3SO_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 CF_3SO_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 CF_3SO_3^- und den Methylprotonen sowie durch Konformationsänderung zurückgeführt werden (**B**)¹²⁾.

Tab.: ¹H-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 CDCl_3)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ (ppm)	Kopplungskonstanten J (Hz)
1	4.79 (s) O-CH ₂ -CH ₂ -O	
2	4.67 (t) O-CH ₂ -CH ₂	³ J _{HH} = 5.9
	2.03 (q) CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	
2'	4.32 (s) O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂	
	1.14 (s) C(CH ₃) ₂	
3	4.50 (t) O-CH ₂ -CH ₂	³ J _{HH} = 5.9
	1.85 (m) CH ₂ -[CH ₂] ₃ -CH ₂	
4	4.53 (t) O-CH ₂ -CH ₂	³ J _{HH} = 5.9
	1.31 (m) CH ₂ -[CH ₂] ₈ -CH ₂	

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 N_2 -Atmosphäre und in getrockneten, 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 CH_2Cl_2 tropft man bei 0°C innerhalb 1 h eine Mischung aus 25 mmol des entsprechenden Alkandiols, 50 mmol Pyridin und 20 ml CH_2Cl_2 . Anschließend wird filtriert (D 3), dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließende säulenchromatographische Reinigung (l = 0.3 m, \varnothing = 25 mm, Kieselgel, Akt. 0; Elutionsmittel: CH_2Cl_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°C . – IR (Film): 1426 sst, 1254 st, 1213 sst, 1147 st, 928 cm^{-1} sst (CH_2 , CF_3 , 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°C . – IR (Film): 1428 sst, 1416 sst, 1252 st, 1207 sst, 1147 st, 956 sst, 932 cm^{-1} sst (CH_2 , CF_3 , 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%, 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°C . – IR (Film): 1422 sst, 1256 st, 1215 sst, 1149 st, 962 sst, 945 cm^{-1} sst (CH_3 , CH_2 , CF_3 , 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%, 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 CH_2Cl_2 tropft man langsam bei -50°C eine solche von 7.43 g (26.2 mmol) $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ in 50 ml CH_2Cl_2 . Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 20°C erwärmt, dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen von CH_2Cl_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 cm^{-1} sst (CH_2 , CF_3 , 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%, 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 ($-\text{[CH}_2\text{]}_4-\text{CH}_2\text{OH}$)₂) werden zusammen mit 4.0 g (50 mmol) Pyridin bei 40°C in 50 ml 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 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 Na_2SO_4 getrocknet. Säulenchromatographische Reinigung ($l = 0.3$ m, $\varnothing = 25$ mm, Kieselgel, Akt. 0; Elutionsmittel: CH_2Cl_2) ergibt farbloses 4. Ausb. 5.3 g (48%). – IR (Film): 1421 sst, 1251 st, 1215 sst, 1150 st, 939 cm^{-1} sst (CH_2 , CF_3 , 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%, 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 CH_2Cl_2 wird mit 3.7 g (10.1 mmol) ($-\text{CPh}_2\text{OH}$)₂ 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: CH_2Cl_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.¹¹⁾ 178–179°C). – IR (KBr): 1677 st ($>\text{C}=\text{O}$) (Lit.¹⁴) 1670 cm^{-1}). – MS (70 eV): $m/e = 243$ (100%, CPh_3^+); 105 (11.5%, $\text{C}(\text{O})\text{Ph}^+$).

¹¹ X. Mittel.: E. Lindner und G. von Au, J. Organomet. Chem., im Erscheinen.

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

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

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

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

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

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

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

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

¹⁰ R. D. Howells und J. D. McCown, Chem. Rev. **1977**, 69.

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

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

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

¹⁴ P. Depovere und R. Devis, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 2470.