

Darstellung von (2,2-Dimethyl-1-methylenpropyl)-methan-sulfonat und -trifluoracetat

Elisabeth Hirsch, Siegfried Hünig* und Hans-Ulrich Reißig

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

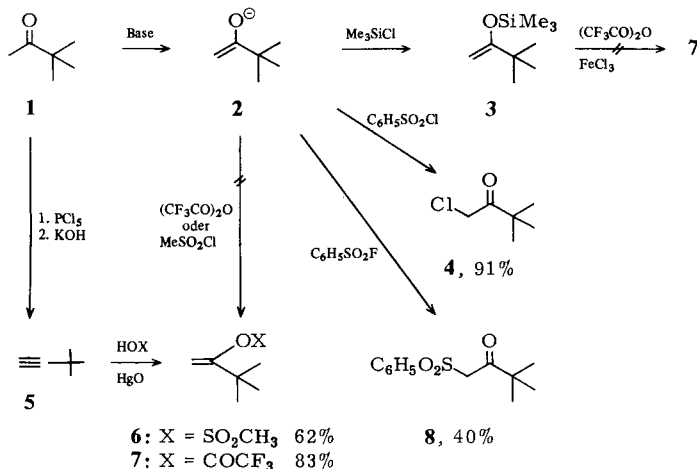
Eingegangen am 21. April 1981

Syntheses of 2,2-Dimethyl-1-methylenpropyl Methanesulfonate and Trifluoroacetate

The syntheses of the title compounds **6** and **7** from *tert*-butylacetylene (**5**) and the corresponding acids are described.

Für spektroskopische Vergleiche wurden die beiden im Titel genannten bisher unbekanntenen Enolester **6** und **7** benötigt¹⁾. Als Edukt wurde zunächst Pinacolone (**1**) gewählt, da dessen Enolat **2** sich in Phosphorsäurenolester²⁾ verwandeln läßt. Außerdem sollte dessen Enolsilylether **3** wie Silylether³⁾ sowie 2-(Trimethylsilyloxy)-2-propennitrile¹⁾ den glatten Austausch der Silylgruppe gegen Acylreste erlauben.

Überraschenderweise reagiert jedoch das Enolat **2** mit Methansulfonylchlorid bzw. Trifluoracetanhydrid unter den verschiedensten Bedingungen zu Produktgemischen, in denen sich die Enolester **6** und **7** NMR-spektroskopisch nicht nachweisen lassen. Desgleichen versagt der Austausch der Silylgruppe in **3** gegen den Trifluoracylrest zu **7**.



Da Methansulfonylchlorid im basischen Medium meist über Sulfen reagiert⁴⁾, wurde die Veresterung von **2** mit Benzolsulfonylchlorid versucht. Hier führt jedoch die chlorierende Wirkung des Sulfonylchlorids⁵⁾ fast quantitativ zum bekannten Chlorketon **4**⁶⁾. Erst mit Benzolsulfonylfluorid wird der Sulfonylrest als Elektrophil eingeführt. Das Rohprodukt enthält neben **8** als we-

sentliche Komponente noch **1** (NMR), so daß sich die mäßige Ausbeute von 40% durch die Acidität von **8** erklären läßt, das noch vorhandenes Enolat **2** protoniert⁷⁾. Die direkte Synthese eines β -Ketosulfons aus einem Enolat und einem Sulfonsäurefluorid ist u. W. noch nicht beschrieben. Die gängigen Wege⁸⁾ verlaufen über die Oxidation von α -Sulfenyl- oder α -Sulfoxid-ketonen oder die Reaktion von α -Halogenketonen mit Sulfinaten (Umkehrung der Reaktion Enolat + Sulfonylchlorid!) bei längerem Erhitzen.

Erfolgreich erweist sich dagegen der Umweg über *tert*-Butylacetylen (**5**), das in guter Gesamtausbeute aus **1** zugänglich ist⁹⁾.

Die HgO-katalysierte Addition von Methansulfonsäure bzw. Trifluoressigsäure¹⁰⁾ an **5** ist bereits nach 1 h bei 0°C abgeschlossen (NMR-Kontrolle). Durch Destillation können **6** bzw. **7** in 62 und 83% Ausbeute rein isoliert werden.

Die bereits länger bekannten Additionen von Sulfonsäuren¹¹⁾ an Acetylen (weniger nucleophil!) erfordern schärfere Bedingungen, die stärkere Trifluormethansulfonsäure reagiert dagegen mit **5** bereits bei -30°C ohne Katalysator¹²⁾.

Während eine Übertragung unserer Variante auf andere mono- oder disubstituierte Acetylene möglich sein sollte, gelang uns die Addition von Essigsäure an **5** unter unseren Bedingungen nicht¹³⁾.

Experimenteller Teil

3,3-Dimethyl-1-(phenylsulfonyl)-2-butanon (8): 2.00 g (20.0 mmol) **1** in 4 ml absol. THF werden unter Feuchtigkeitsausschluß bei -78°C zu 21 mmol Lithium-diisopropylamid in 45 ml THF getropft. Nach 1.5 h bei dieser Temperatur gibt man zu der Suspension des Enolats 3.36 g (21.0 mmol) Benzolsulfonylfluorid. Nachdem die Mischung innerhalb von 16 h auf Raumtemp. gekommen ist, wird mit 10 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung versetzt und die wäßrige Phase 3mal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über MgSO₄, konzentriert und versetzt mit *n*-Pentan. So erhält man 1.94 g (40%) **8** als farblose Plättchen vom Schmp. 81–83°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.1–7.4 (m; 5 H, C₆H₅), 4.35 (s; 2 H, CH₂), 1.17 (s; 9 H, C₄H₉). – IR (CHCl₃): 1720 (C=O), 1590 und 1480 (Aromat), 1330 und 1160 cm⁻¹ (SO₂).

C₁₂H₁₆O₃S (240.3) Ber. C 59.98 H 6.71 S 13.34 Gef. C 59.77 H 7.01 S 13.33

(2,2-Dimethyl-1-methylenpropyl)-methansulfonat (6): Zu einer Suspension von 100 mg gelbem HgO in 4.00 g (48.8 mmol) *tert*-Butylacetylen (**5**)⁹⁾ werden bei 0°C unter Feuchtigkeitsausschluß 4.16 g (43.8 mmol) Methansulfonsäure getropft, die, um Wasserspuren zu binden, mit 1 ml Methansulfonsäureanhydrid versetzt wird. Es tritt sofort Rotfärbung ein. Nach 1 h bei 0°C werden alle bei Raumtemp. flüchtigen Bestandteile bei 0.05 Torr in eine Kühlfalle (-78°C) kondensiert. Destillation dieses Kondensats bei 104–110°C/20 Torr liefert 4.80 g (62%) **6** als farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.03 und 4.74 (2 d, *J* = 5.5 Hz; 2 H, H₂C=), 3.09 (s; 3 H, CH₃), 1.15 (s; 9 H, C₄H₉). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 162.7 (s; C-1), 95.6 (s; H₂C=), 37.6 (s; SO₂CH₃), 35.8 (s; C-2), 27.2 (s; C-3). – IR (CCl₄): 1645 (C=C), 1360 und 1185 cm⁻¹ (SO₂).

C₇H₁₄O₃S (178.3) Ber. C 47.17 H 7.92 S 17.98 Gef. C 46.88 H 7.73 S 17.93

(2,2-Dimethyl-1-methylenpropyl)-trifluoressigsäure (7): Zu einer Suspension von 100 mg gelbem HgO in 4.00 g (48.8 mmol) **5**⁹⁾ werden bei 0°C unter Feuchtigkeitsausschluß 5.01 g (43.8 mmol) Trifluoressigsäure getropft, die mit 1 ml Trifluoressigsäureanhydrid versetzt ist. Es tritt langsame Gelbfärbung ein. Nach 1 h bei 0°C wird alles bei Raumtemp. flüchtige bei 20 Torr in eine Kühlfalle kondensiert (-50°C). Destillation liefert 7.11 g (83%) **7** als farblose Flüssigkeit, Sdp. 106–110°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.01 und 4.87 (2 d, *J* = 2.5 Hz; 2 H, H₂C=), 1.18 (s; 9 H, C₄H₉). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 162.1 (s; C-1), 100.0 (s; H₂C=), 36.0 (s; C-2), 27.3 (s;

C-3). – IR (CCl₄): 1800 (C=O), 1660 cm⁻¹ (C=C). – MS (70 eV): *m/e* = 196 (2.4%, M⁺), 82 (34, C₆H₁₀⁺), 67 (100, C₅H₇⁺).

C₈H₁₁F₃O₂ (196.2): wegen der hohen Flüchtigkeit der Substanz erhielten wir keine befriedigende CH-Analyse.

- ¹⁾ U. Hertenstein, S. Hünig, H. Reichelt und R. Schaller, Chem. Ber. **115**, 261 (1982).
- ²⁾ E. Negishi, A. O. King und W. L. Klima, J. Org. Chem. **45**, 2526 (1980).
- ³⁾ B. Ganem und V. R. Small jr., J. Org. Chem. **39**, 3728 (1974).
- ⁴⁾ Übersicht: J. F. King, Acc. Chem. Res. **8**, 10 (1975).
- ⁵⁾ F. Muth in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 9, S. 310, Thieme, Stuttgart 1955.
- ⁶⁾ G. A. Hill und E. L. Kropp, J. Am. Chem. Soc. **55**, 2510 (1933).
- ⁷⁾ Laufende Untersuchungen zeigen, daß das C/O-Verhältnis der Sulfonylierung sowohl vom Gegenion des Enolats als auch vom eingesetzten Keton stark abhängt.
- ⁸⁾ Übersichten: P. D. Magnus, Tetrahedron **33**, 2019 (1977); B. M. Trost, Acc. Chem. Res. **11**, 453 (1978); B. M. Trost, Chem. Rev. **78**, 363 (1978).
- ⁹⁾ V. Jäger und H. G. Viehe in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 9, S. 79, Thieme, Stuttgart 1977.
- ¹⁰⁾ Vgl. P. E. Peterson und J. E. Duddey, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4990 (1966).
- ¹¹⁾ ^{11a)} M. Foa, L. Cassar und M. T. Venturi, Tetrahedron Lett. **1968**, 1357. – ^{11b)} J. C. Sauer und J. D. C. Wilson, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3793 (1955). – ^{11c)} H. Hopff und H. Lüssi, Helv. Chim. Acta **42**, 2742 (1959).
- ¹²⁾ R. H. Summerville, C. A. Senkler, P. v. R. Schleyer, T. E. Dueber und P. J. Stang, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1100 (1974).
- ¹³⁾ G. F. Hennion und J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1802 (1934).

[161/81]