

## **Bis-Trifluormethansulfonate aus Monoacyl-Yliden\*\***

### **Kurze Mitteilung**

**Helga Wittmann\*, Erich Ziegler und Heinz Sterk**

Institut für Organische Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz, A-8010 Graz,  
Österreich

*(Eingegangen 18. November 1986. Angenommen 3. Dezember 1986)*

#### *Bis-Trifluoromethanesulfonates from Monoacyl-Ylides (Short Communication)*

Tetrahydrothiopyranium-trifluoroacetyl-methylide (**1**) and trimethylammonium-trifluoroacetyl-methylide (**2**) give, in a surprising reaction, with trifluoromethane-sulfonic acid anhydride (**3**) the bis-trifluoromethane-sulfonate-ylides **4** and **5**.

*[Keywords: Trifluoromethane-sulfonic acid anhydride; Tetrahydrothiopyranium-trifluoroacetyl-methylide; Trimethylammonium-trifluoroacetyl-methylide; 3,3,3-Trifluoro-2,2-bis(trifloxy)-1-tetrahydrothiopyranium-1-yl-propanide; 3,3,3-Trifluoro-1-trimethylammonium-2,2-bis(trifloxy)-1-yl-propanide]*

Von den Trifluoroacetylmethyliden reagieren jene mit Schwefel als kationischer Komponente u. a. Dimethylsulfonium-trifluoroacetyl-methylid aber auch Tetrahydrothiopyranium-trifluoroacetyl-methylid (**1**) [1] mit Trifluor- bzw. Trichloressigsäure-anhydrid oder Trichloracetylchlorid ausschließlich unter C-Acylierung zu den entsprechenden Di-acyl-methyliden [2]. Beim Trimethylammonium-trifluoroacetyl-methylid (**2**) gelingt eine C-Acylierung nur mit Trifluoressigsäureanhydrid [3].

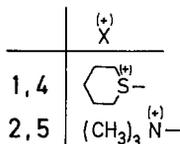
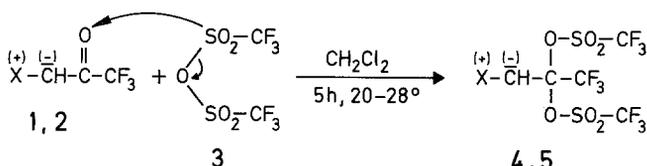
Analoges Verhalten läßt sich auch gegenüber 4-Nitrobenzoldiazonium-tetrafluorborat beobachten: Hier reagiert **1** zu 1-(4-Nitrophenyl-hydrazo)-2-oxo-3,3,3-trifluor-1-tetrahydrothiopyranium-propan-tetrafluorborat [1], **2** aber im Unterschied zu **1** unter COCF<sub>3</sub>-Abspaltung zu 1,5-Bis-(4-nitrophenyl)-3-trimethylammonium-formazan-tetrafluorborat [4].

---

\*\* Herrn Prof. Dr. M. Tišler, Edvard-Kardelj-Universität Ljubljana, zum 60. Geburtstag gewidmet.

Während S-Trifluoracetyl-methylide [2] mit Alkyljodiden keine Reaktion eingehen, führt die Umsetzung von **2** mit Ethyljodid zum Enoether 1-Ethoxy-1-trifluoracetyl-2-trimethylammonium-ethen-jodid [3].

Es war daher überraschend, daß sowohl **1** als auch **2** von Trifluormethansulfonsäureanhydrid (**3**) in neutralem Medium bei 20° ausschließlich am Carbonylsauerstoff angegriffen werden, wobei die neuartigen, stabilen Ylide **4** und **5** in guten Ausbeuten (76 bzw. 88%) erhalten wurden.



Üblicherweise reagiert **3** mit Carbonylverbindungen zu Vinyltrifluormethansulfonaten [5], deren Solvolyse zu Vinylkationen führt. Es wurde allerdings gefunden, daß z. B. Norbornen-5-on mit **3** in Gegenwart von Natriumcarbonat innerhalb von 30 h bei 20° in 50–60% Ausb. zum 5,5-Bis-(Trifloxy)-norbornen reagiert [6], was zu unseren Ergebnissen weitgehend analog ist.

Die Strukturen von **4** und **5** sind durch Elementaranalyse und besonders durch die Übereinstimmung der IR-Bandenlagen, in denen die CO-Absorption fehlt (s. Exp. Teil) mit jenen von 5,5-Bis-(Trifloxy)-norbornen [6] (IR in CCl<sub>4</sub>: 1 420, 1 245, 1 225, 1 145 cm<sup>-1</sup>) sowie durch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum in Aceton von **5** gesichert.

Die N-Methylgruppen absorbieren bei 58 ppm. C-1 tritt als breites Signal (kleine, schlecht aufgelöste <sup>3</sup>J<sub>CF</sub>-Kopplungen von 3.8 Hz) bei 135.5 ppm und C-2 als deutliches Quartett mit <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 40 Hz bei 130.8 ppm in Erscheinung. Die Trifluormethylsulfon-kohlenstoffatome zeigen geringe Unterschiede der chemischen Verschiebung, jedoch die gleiche <sup>1</sup>J<sub>CF</sub>-Kopplungskonstante von 318 Hz (121.2 sowie 118.5 ppm). Das C-3-Atom absorbiert bei 118.45 ppm mit einer <sup>1</sup>J<sub>CF</sub>-Kopplung von 273 Hz. Für die Unterscheidung der einzelnen CF<sub>3</sub>-Gruppen wurde bei der Zuordnung der unterschiedlichen Kopplungskonstante im Vergleich zur chemischen Verschiebung das höhere Aussagegewicht beigemessen.

Besonders bemerkenswert erscheint die große Stabilität der Ylide **4**, aber vor allem **5**, da die sonst für diese Verbindungen ausschlaggebende Resonanzmöglichkeit mit einer benachbarten CO-Gruppe nicht gegeben ist. Im Vergleich mit dem Norbornen-5-on [6] fällt auch auf, daß die Reaktionszeit von 5 h für die Bildung von **4** und **5** um ein Vielfaches kürzer

ist als beim genannten cyclischen Keton (30 h) und die Ausbeuten an **4** und **5** höher sind. Diese Beobachtung weist darauf hin, daß die CO-Funktion der Ylide für diesen elektrophilen Angriff besser geeignet ist.

### Experimenteller Teil

#### *3,3,3-Trifluor-2,2-bis[trifloxy]-1-tetrahydrothiopyranium-1-yl-propanid (4)*

0.18 g **1** in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei 20° tropfenweise mit 0.15 ml **3** versetzt, wobei sofort Abscheidung von Kristallen erfolgt. Man beläßt unter Rühren 5 h bei 26—28° und versetzt anschließend zur vollständigen Abscheidung von **4** mit Ether. Das Rohprodukt wird mit Wasser durchgerieben und dann aus Aceton/Ether umgefällt. Ausb. 0.32 g (76% d. Th.), Schmp. 143°.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>F<sub>9</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 24.29 H 2.24 S 19.46.  
Gef. C 24.39 H 2.38 S 19.33.

IR (KBr): 3 040, 1 440, 1 260, 1 245, 1 160 cm<sup>-1</sup>.

#### *3,3,3-Trifluor-1-trimethylammonium-2,2-bis[trifloxy]-1-yl-propanid (5)*

Analog aus 0.45 g **2** in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 0.5 ml **3** und Aufarbeitung wie vorstehend beschrieben. Ausb. 1.06 g (88% d. Th.), Schmp. 124°.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>F<sub>9</sub>NO<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 21.29 H 2.23 N 3.10 S 14.22.  
Gef. C 21.27 H 2.34 N 3.03 S 14.24.

IR (KBr): 3 040 bis 3 000, 1 420, 1 270, 1 250, 1 150 cm<sup>-1</sup>.

### Literatur

- [1] Wittmann H, Ziegler E (1986) Monatsh Chem 117: 821
- [2] Ziegler E, Wittmann H, Sterk H (1987) Monatsh Chem 118: 115
- [3] Ziegler E, Wittmann H, Peters K (1983) Monatsh Chem 114: 783
- [4] Ziegler E, Wittmann H (1986) Monatsh Chem 117: 653
- [5] Dueber TE, Stang PJ, Pfeifer WD, Summerville RH, Imhoff MA, v Ragué Schleyer P, Hummel K, Bocher S, Harding ChE, Hanack M (1970) Angew Chem 82: 517; s. auch: Stang PJ, White MR (1983) Triflic acid and its derivatives. Aldrichimica Acta 16: 15
- [6] Martinez AG, Rios IE, Vilan ET (1979) Synthesis 382