

REAKTIVITÄT VON ACETYLENPERFLUORALKYLSULFONEN

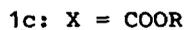
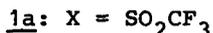
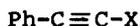
M.Hanack und F.Massa

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Lehrstuhl für Organische Chemie II, 7400 Tübingen

(Received in Germany 28 December 1976; received in UK for publication 12 January 1977)

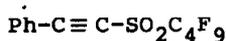
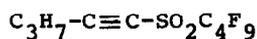
Kürzlich publizierte Arbeiten von J.B.Hendrickson und Mitarbeitern¹⁾ sowie R.S.Glass und D.L.Smith²⁾ über die Aktivierung von Doppel- und Dreifachbindungen durch die Trifluormethansulfonylgruppe (CF_3SO_2 -, Triflon¹⁾) veranlassen uns, einige unserer Ergebnisse über die Reaktivität von Dreifachbindungen, die durch die Nonafluor-n-butansulfonylgruppe ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2$, Nonaflon) aktiviert werden, mitzuteilen.

Die Trifluormethansulfonylgruppe ist infolge ihres starken elektronenabziehenden Effektes eine besonders gute aktivierende Gruppe und wird deswegen bei organischen Synthesen verwendet¹⁾. Mit der Trifluormethansulfonylgruppe können nucleophile Substitutionen ausgeführt werden, Triflone sind auch stark α -CH-acid und können deshalb leicht alkyliert werden. Vinyltriflone addieren leicht Nucleophile, sie können, wie an einigen Beispielen gezeigt werden konnte, Cycloadditionen eingehen. Das Acetyltriflon 1a zeigt bei der DIELS-ALDER-Reaktion mit Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon) eine höhere Reaktivität als das Nitril 1b oder der Ester 1c²⁾.

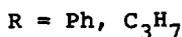
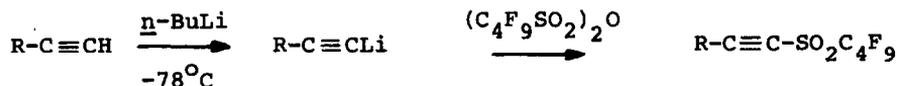


Wie wir kürzlich nachgewiesen haben, besitzt das Nonaflatanion ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{O}^-$) im Vergleich zum Triflatanion ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$) eine noch stärkere elektronenabziehende Wirkung, die sich z.B. in der höheren Reaktivität von Nonaflaten gegenüber Triflatten bei Solvolysereaktionen zeigt³⁾. Wir waren deshalb daran interessiert, auch die Eigenschaften der Nonafluor-n-butansulfonylgruppe ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2$) als aktivierenden Substituenten bei Cycloadditionsreaktionen zu untersuchen.

Wir berichten hier über die Darstellung von Phenyl(nonafluor-n-butansulfonyl)acetylen (2) und n-Propyl(nonafluor-n-butansulfonyl)acetylen (3) und ihre Reaktivität bei DIELS-ALDER-Reaktionen.

23

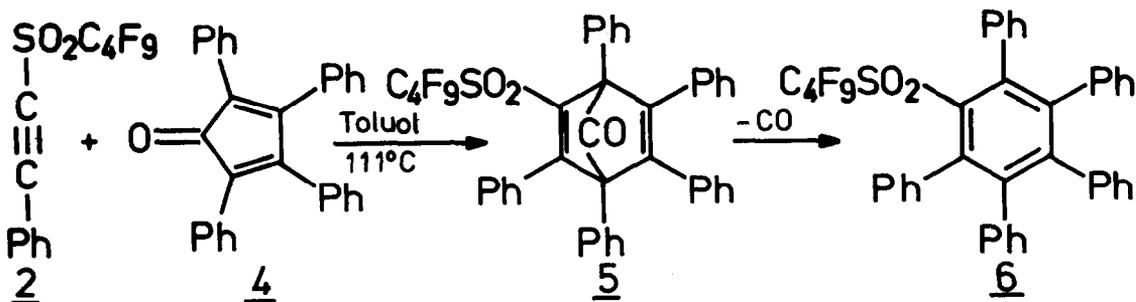
Phenyl(nonafluor-n-butansulfonyl)acetylen (2) und n-Propyl(nonafluor-n-butansulfonyl)acetylen (3) wurden durch folgende Reaktionsschritte synthetisiert:



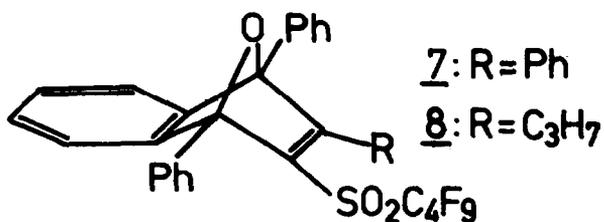
Dazu wurden die Acetylene bei -78°C in Äther mit n-Butyllithium umgesetzt und das Lithiumsalz direkt mit Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid zur Reaktion gebracht³⁾. Die Nonaflone 2 und 3 wurden als schwach gelbe Öle isoliert.

2: (Sdp._{0,2}: $74-77^\circ\text{C}$, Ausbeute 13%), ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 7,15-7,85$ ppm, IR (Film): 2200 (C≡C), 1395, 1150 (SO₂), 1180-1250 (C₄F₉) cm⁻¹. 3: (Sdp._{0,03}: $52-53^\circ\text{C}$, Ausbeute 6%); ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1,05$ (3H, s), 1,68 (2H, m), 2,55 (2H, t) ppm; IR (Film): 2220 (C≡C); 1394, 1150 (SO₂); 1180-1250 (C₄F₉) cm⁻¹.

Ebenso wie das Triflon 1a²⁾ reagiert das Nonaflon 2 in Toluol bei 111°C mit Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon) 4. Das Primäraddukt 5 decarboxyliert sofort zum Pentaphenyl(nonafluor-n-butansulfonyl)benzol (6).

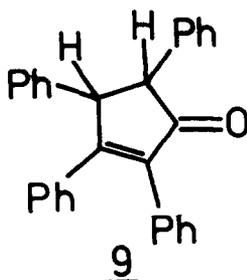


Das Addukt 6 wurde als hellbraunes Pulver erhalten (Schmp.: 214-215°C, Ausbeute 18%), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,82$ (15H, s), 7,15 (10H, s) ppm; IR (KBr): 1359, 1141 (SO_2), 1178-1235 (C_4F_9) cm^{-1} . Mit 1,3-Diphenylisobenzofuran reagierten die Nonafлоне 2 und 3 in Toluol (111°C) unter Bildung der Addukte 7 und 8.



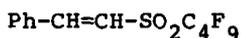
7: Gelbe Kristalle (Schmp.: 166-168°C, Ausbeute 38%), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,7-7,7$ (arom.H) ppm; IR (KBr): 1706 (C=C), 1378, 1140 (SO_2), 1165-1235 (C_4F_9) cm^{-1} . 8: Weißes Pulver (Schmp.: 198-199°C, Ausbeute 12%), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0,8-3,15$ (7H, m), 6,7-8,35 (14H) ppm; IR (KBr): 1685 (C=C), 1374, 1142 (SO_2), 1170-1240 (C_4F_9) cm^{-1} . Unter den angegebenen Bedingungen reagierte 3 nicht mit Tetracyclon (4).

Die Reaktionsgeschwindigkeit der DIELS-ALDER-Addition des Nonaflons 2 mit Tetracyclon (4) wurde gemessen und mit der Reaktionsgeschwindigkeit der Addition des Triflons 1a an 4 unter denselben Bedingungen verglichen. Die Messungen wurden in p-Cymol bei 174°C ausgeführt, die Konzentrationen beider Addenden betragen jeweils $0,0385 \text{ mol} \times \text{l}^{-1}$. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden aus der Abnahme der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande bei ca. 2200 cm^{-1} IR-spektroskopisch bestimmt. 2: $k_2 = 0,010 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$; $t_{1/2} = 43 \text{ min}$; 1a: $k_2 = 0,024 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$; $t_{1/2} = 18 \text{ min}$. Für 1a wurde ein um den Faktor 1,6 kleinerer Wert gefunden als von Glass und Smith²⁾ angegeben. Mit 3 konnte unter denselben Bedingungen keine kinetische Messung durchgeführt werden. Anstelle einer Addition an Tetracyclon (4) wurde in p-Cymol als Lösungsmittel Hydrierung von 4 unter Bildung von Tetraphenylcyclopent-2-en-1-on (9) beobachtet.



9: Hellbraunes Pulver (Schmp.: 157-158°C, Ausbeute 31%), ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,73 (1H, d); 4,54 (1H, d); 7,06-7,41 (20H) ppm; IR (KBr): 1700 (C=O), 1620 (C=C) cm⁻¹; MS: 386 (M⁺), 309 (M⁺-C₆H₅).

Im Gegensatz zu den im Vergleich zu Triflaten schneller solvolysierenden Nonaflaten reagiert das Nonaflon 2 bei der DIELS-ALDER-Reaktion mit Tetracyclon (4) um den Faktor 2,4 langsamer als das Triflon 1a. Die geringere Reaktivität des Nonaflons 2 im Vergleich zum Triflon 1a kann auf eine sterische Hinderung durch die größere Nonafluor-n-butansulfonylgruppe bei der Reaktion mit sperrigen Dienkomponenten wie 4 zurückgeführt werden. Überraschenderweise reagiert trans-β-(Nonafluor-n-butansulfonyl)styrol (10)⁴⁾ in DIELS-ALDER-Reaktionen sehr viel langsamer als das entsprechende Acetylen 2.



10

Über weitere Untersuchungen mit Perfluoralkylsulfonen werden wir in Kürze berichten.

Literatur:

- 1) J.B.Hendrickson, A.Giga und J.Wareing, J.Amer.Chem.Soc. 96, 2275 (1974).
- 2) R.S.Glass und D.L.Smith, J.Org.Chem. 39, 3712 (1974).
- 3) L.R.Subramanian und M.Hanack, Chem.Ber. 105, 1465 (1972).
- 4) K.Laping und M.Hanack, unveröffentlichte Ergebnisse.