

TROPYLIUMPERFLUORBUTANSULFINAT

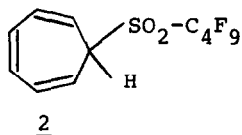
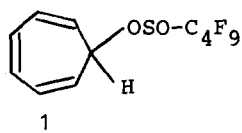
Michael Hanack*und Adolf Kühnle

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

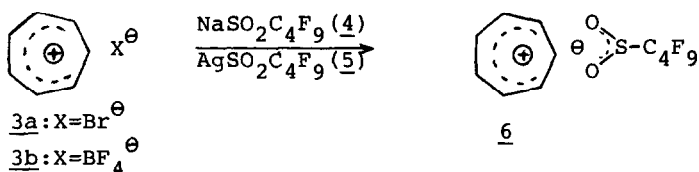
(Received in Germany 4 July 1977; received in UK for publication 25 July 1977)

In Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Aktivierung von Doppel- und Dreifachbindungen durch die Nonafluor-n-butansulfonylgruppe ($C_4F_9SO_2$, Nonaflon)¹⁾ untersuchen wir auch den Einfluß dieser stark elektronenabziehenden Gruppe auf die Lage von valenzisomeren Gleichgewichten, z. B. auf das Cycloheptatrien-Norcaradien Gleichgewicht.

Dazu sollte ausgehend vom Cycloheptatrienylnonafluor-n-butansulfinsäureester (1) durch Umlagerung das Cycloheptatrienylnonafluor-n-butansulfon (2) gewonnen werden.



Zur Synthese des Sulfinsäureesters 1 bzw. des Sulfons 2 wurde versucht, das Tropyliumbromid 3a bzw. das Tropyliumtetrafluorborat (3b) mit Natriumperfluorbutansulfinat (4) bzw. Silberperfluorbutansulfinat (5) unter verschiedenen Bedingungen umzusetzen.



Die Umsetzung von Tropyliumbromid (3a)²⁾ mit Natriumperfluorbutansulfinat (4) erfolgte in Tetrahydrofuran, Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), Dimethylsulfoxid (DMSO), Acetonitril, Aceton und Äthanol bei Temperaturen zwischen 25 und 80° C und Reaktionszeiten zwischen 3 h und mehreren Tagen, in keinem Fall konnte der Sulfinsäureester 1 oder das Sulfon 2 gewonnen werden. Auch die Reaktion des Tropyliumtetrafluorborates 3b mit 4 in Dimethylformamid führte weder zu 1 noch zu 2.

Dagegen reagiert Silberperfluorbutansulfinat (5) mit Tropyliumbromid (3a) in Äthanol, Aceton oder Acetonitril schon bei Raumtemperatur sofort zu etwa 50% zum Tropyliumperfluorbutansulfinat (6).

Andere Bedingungen z. B. Erhöhung der Temperatur und längere Reaktionszeiten unter der katalytischen Wirkung von Natriumjodid führen ebenfalls nur zu dem Sulfinat 6. Die reinen silberweiß glänzenden Kristallplättchen sind in polaren protischen Lösungsmitteln (Wasser, Äthanol) sehr gut löslich. Schmelzpunkt 130° C unter Zersetzung. Der Sulfin säureester liegt nicht als kovalente, sondern als ionogene Verbindung vor, wie das ¹H-NMR Spektrum eindeutig zeigt. Alle Protonen sind äquivalent und ergeben in Analogie zu dem ebenfalls ionogenen Tropyliumbromid²⁾ ein scharfes Signal bei $\delta = 9,5$ ppm (in DMSO). IR (KBr): 3040 (C-H); 1480 (C=C); 1360, 1130 (SO₂); 1190-1260 (C₄F₉) cm⁻¹.

Über Umlagerungen von Sulfin säureestern in die thermodynamisch stabileren Sulfone ist bereits verschiedentlich berichtet worden. Sulfone können z. B. durch Erhitzen von Alkyl- und Allylsulfinaten in verschiedenen Lösungsmitteln z. B. in HMPT³⁾, Aceton oder Acetonitril unter der Katalyse von Natriumjodid⁴⁾ erhalten werden. Benzylsulfin säureester lagern beim Erhitzen in Acetonitril auf 100° C in Gegenwart von 2,6-Lutidin in die entsprechenden Sulfone um⁵⁾.

Eine analoge Umlagerung des Tropyliumperfluorbutansulfinates 6 in das Sulfon 2 ist nicht möglich. Die Umlagerungsversuche wurden ausgehend von 6 in HMPT, DMSO, Aceton und Acetonitril unter der katalytischen Wirkung von Natriumjodid und 2,6-Lutidin bei Reaktionszeiten zwischen 5 h und 3 Tagen und Temperaturen zwischen 25° und 120° C durchgeführt. In keinem Fall konnte eine Umlagerung in das Sulfon 2 beobachtet werden. Dagegen reagiert 6 bei längeren Reaktionszeiten und höheren Temperaturen in gleicher Weise wie das Tropyliumbromid (3a) mit dem Lösungsmittel (Aceton, Acetonitril).

Die mangelnde Bereitschaft von 6 in das Sulfon 2 umzulagern erklären wir mit der vergleichsweise hohen Stabilität des Sulfinatanions gegenüber dem Tropyliumkation und der daraus resultierenden Tendenz den salzartigen Charakter von 6 zu erhalten.

Literatur:

- 1) M.Hanack und F. Massa, Tetrahedron Lett. 1977, 661
- 2) W.v.E.Doering und L.H.Knox, J.Amer.chem.Soc. 76, 3203 (1954);
W.v.E.Doering und L.H.Knox, ibid., 79, 352 (1956).
- 3) J.B.Hendrickson und P.L.Skipper, Tetrahedron 32, 1627 (1976).
- 4) K.Schank, private Mitteilung.
- 5) S.Braverman und H.Manor, "Phosphorus and Sulfur and the Related Elements" 2,213, (1976).