

Synthese von Vinylnonafluorbutylsulfonen.

Michael Hanack* und Karlheinz Laping

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

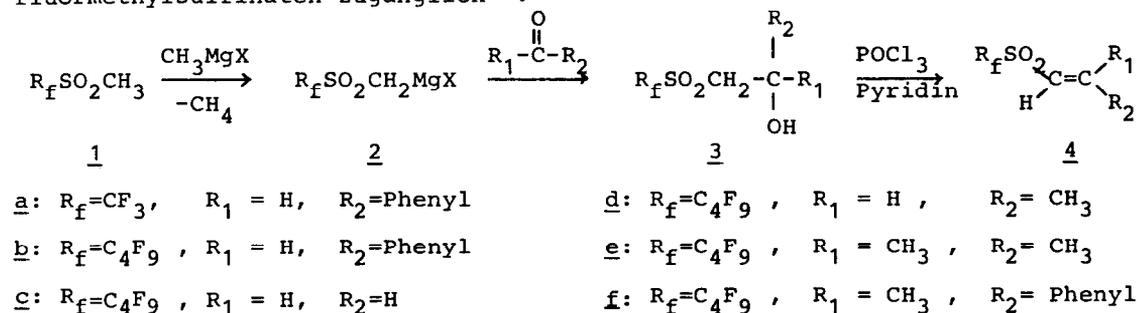
(Received in Germany 14 October 1977; received in UK for publication 31 October 1977)

Die Nonafluor-n-butylsulfonylgruppe ($C_4F_9SO_2-$) ist, wie die Trifluormethylsulfonylgruppe (CF_3SO_2-)¹⁾²⁾, wegen ihrer stark elektronenziehenden Wirkung besonders gut zur Aktivierung von Mehrfachbindungen z.B. bei Cycloadditionsreaktionen geeignet. So zeigen Acetyltrifluormethylsulfone (Acetyltriflone)¹⁾ und Acetylnonafluorbutylsulfone (Acetylnonaflone)³⁾ bei Diels-Alder Reaktionen eine größere Dienophilie als etwa CN- oder COCl-substituierte Acetylene. Phenyltrifluormethylsulfonylacetylen ließ sich mit Diazomethan in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition leicht zu einem Pyrazolderivat umsetzen⁴⁾.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die aktivierende Wirkung der Nonafluor-n-butylsulfonylgruppe auf Mehrfachbindungen³⁾ suchten wir nach einer einfachen Methode zur Synthese von Vinylnonafluorbutylsulfonen (Vinylnonaflonen) der Struktur 4 ($R_f=C_4F_9$).

Vinylnonaflone wurden bisher nicht dargestellt. Vinyltriflone (4, $R_f=CF_3$) konnten zum ersten Mal von Yagupolskii erhalten werden, indem er aromatische Aldehyde mit Trifluormethylsulfonylmethan (1, $R_f=CF_3$) auf verschiedene Weise kondensierte. So kann Trifluormethylsulfonylmethan in das Trifluormethylsulfonylmethylmagnesiumjodid (2, $R=CF_3$) überführt werden, das mit Benzaldehyd zum Alkohol 3a reagiert. Mit Phosphorsäure tritt Dehydratisierung zum Styryltriflon 4a ein⁵⁾. Aromatische Aldehyde, z.B. Benzaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd, p-Methoxybenzaldehyd kann man auch direkt mit Trifluormethylsulfonylmethan unter Basenkatalyse zu den Vinyltriflonen 4 ($R_f=CF_3$) umsetzen, während aliphatische Aldehyde auf diese Weise nicht in die entsprechenden Vinyltriflone überführt werden können⁶⁾.

In einigen Fällen waren Vinyltriflone (4, $R_f=CF_3$) durch Umlagerung von Vinyltrifluormethylsulfinaten zugänglich²⁾.



Wir versuchten eine allgemeine Methode zur Darstellung verschieden substituierter Vinylnonaflone 4 ($R_f=C_4F_9, R_1, R_2=Alkyl, Aryl, Wasserstoff$) zu entwickeln.

Dazu sollte das Nonafluorbutylsulfonylemethan 1 ($R_f=C_4F_9$) über die Grignardverbindung 2 ($R_f=C_4F_9$) mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden, aber auch mit Ketonen zu den Vinylnonaflonen 4 ($R_f=C_4F_9$) umgesetzt werden.

Benzaldehyd reagierte mit Nonafluorbutylsulfonylemethylmagnesiumhalogeniden 2 ($R_f=C_4F_9; X=Cl, Br, J$) sofort zum Styrylnonaflon 4b, der entsprechende Alkohol 3b ließ sich dabei nicht isolieren. Dagegen entstanden aus der Grignardverbindung 2 ($R_f=C_4F_9, X=J$) mit Formaldehyd und Acetaldehyd zunächst die Alkohole 3c und 3d. Nonafluorbutylsulfonylemethylmagnesiumhalogenide 2 ($R_f=C_4F_9; X=Br, J$) reagieren auch mit Ketonen. Damit sind auch disubstituierte Vinylnonaflone z.B. 4e und 4f zugänglich geworden. Mit Aceton und Acetophenon entstanden dabei zunächst ebenfalls die Alkohole 3e und 3f. Die intermediären Alkohole 3d bis 3f ließen sich mit $POCl_3$ in Pyridin durch mehrstündiges Rühren bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten zu den Vinylnonaflonen 4d bis 4f dehydratisieren. 4b und 4d entstanden als E-Isomere. Bei dem Versuch 3e mit PCl_5 in das entsprechende Chlorid zu überführen, entstand ein Gemisch der beiden stereoisomeren Olefine.

Die Vinylnonaflone 4 ($R_f=C_4F_9$) sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

Vinylnonafluorbutylsulfone (4, $R_f=C_4F_9$).

	Ausbeute (%)	Sdp. (°C)	1H -NMR δ (ppm)
$C_4F_9SO_2-CH=CH-CH_3$	70	26 (0.02mm)	2.0-2.2 (d) Methyl-H, 6.3-6.5 (d) olef. H, 7.0-7.7 (m) olef. H, J=16Hz
$C_4F_9SO_2-CH=CH-Phenyl$	10	95 (0.1mm) Schmp. 48°C.	6.8-7.0 (d) olef. H, 7.6 (s) arom. H, 7.8-8.1 (d) olef. H, J=15Hz
$C_4F_9SO_2-CH=C(CH_3)_2$	60	38.5 (0.16mm)	2.15 (s) und 2.3 (s) CH_3 6.2 (s) olef. H
$C_4F_9SO_2-CH=C \begin{matrix} \text{Phenyl} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	70	108 (0.45mm)	2.7 (s) Methyl-H, 6.5 (s) olef. H, 7.6 (s) arom. H

Der Firma Bayer AG Leverkusen danken wir für Nonafluor-n-butylsulfonylfluorid.

Literatur

- 1) R.S.Glass u.D.L.Smith, J.Org.Chem. **39**, 3712 (1974).
- 2) J.B.Hendrickson u.P.L.Skipper, Tetrahedron **32**, 1627 (1976).
- 3) M.Hanack u.F.Massa, Tetrahedron Lett. 661 (1977).
- 4) M.Hanack u.F.Massa, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5) L.M.Yagupolskii, A.G.Panteleimonov u. V.V.Orda, J.Gen.Chem.USSR **34**, 3498 (1964)
- 6) L.M.Yagupolskii u. A.G.Panteleimonov, J.Gen.Chem.USSR **36**, 433 (1966).