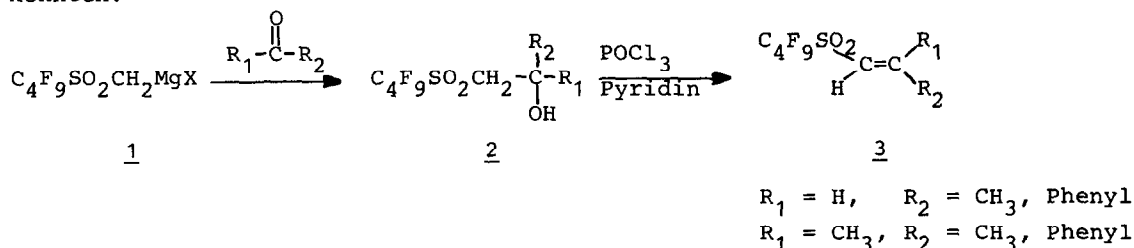


Synthese und Dienphilie von Vinylnonafluorbutylsulfon.

Karlheinz Laping und Michael Hanack*

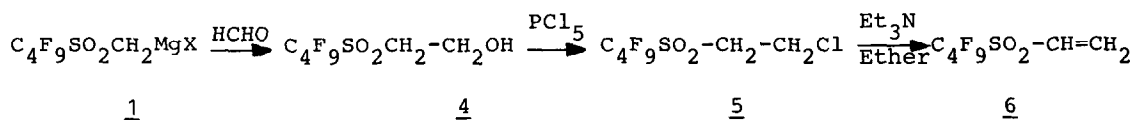
Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
 Lehrstuhl für Organische Chemie II, 7400 Tübingen, Germany

Über die Aktivierung von Doppel- und Dreifachbindungen durch die besonders stark elektronenanziehenden Trifluormethylsulfonyl (CF_3SO_2)- und Nonafluorbutylsulfonylgruppe ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2$) wurde schon mehrfach berichtet^{1,2,3}. Im Rahmen unserer Arbeiten über die aktivierende Wirkung der Nonafluorbutylsulfonylgruppe auf Mehrfachbindungen synthetisierten wir kürzlich eine Reihe alkyl- und phenylsubstituierter Vinylnonafluorbutylsulfone (Vinylnonaflone)⁴. Dazu wurden Aldehyde und Ketone mit Nonafluorbutylsulfonylmethylmagnesiumhalogeniden (1, X = Cl, Br, J) zu β -Hydroxynonaflonen 2 umgesetzt, die mit POCl_3 in Pyridin dehydratisiert werden konnten.



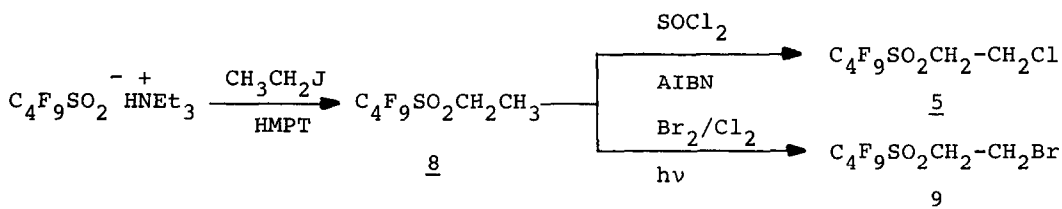
Die Synthese des unsubstituierten Vinylnonaflons 6 gelang uns jetzt auf zwei voneinander unabhängigen Wegen:

Leitet man in eine Lösung von Nonafluorbutylsulfonylmethylmagnesiumjodid (1, X=J) in Diethylether Formaldehyd ein, so bildet sich zu etwa 30% Nonafluorbutylsulfonyl-2-ethanol (4), das sich mit PCl_5 in 2-Chlorethylnonafluorbutylsulfon (5) überführen läßt. Mit Triethylamin oder Pyridin als Base erfolgt Eliminierung von Chlorwasserstoff und Bildung von Vinylnonafluorbutylsulfon (6).

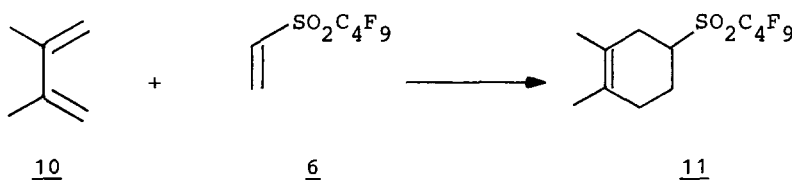


Über das Chlorid 5 verläuft auch der zweite Syntheseweg, der von Ethylnonafluorbutylsulfon 8 ausgeht. 8 ist durch zweitägiges Erhitzen von Triethylammoniumnonafluorbutansulfinat mit Ethyljodid in HMPT als Lösungsmittel leicht zugänglich (Ausbeute 71%). Mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von Azoisobutyronitril reagiert 8 in einer zehnstündigen Reaktion zu 2-Chlorethylnonafluorbutylsulfon (5) (Ausbeute 40%). Sehr viel schneller bildet sich 2-Bromethylnonafluorbutylsulfon (9), wenn man unter Bestrahlung mit einer Halogenlampe gleichzeitig Brom und Chlor zu einer Lösung von 8 in Tetrachlorkohlenstoff tropft. Aus 9 lässt sich auf die gleiche Weise wie bei 5 der Halogenwasserstoff durch Triethylamin eliminieren.

Vinylnonafluorbutylsulfon (6) ist eine stabile Verbindung, die sich unzersetzt im Vakuum sublimieren lässt. Schmp. 28°C; $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4): \delta=6,7 \text{ ppm(m)}$; IR(Film): 1115(S-O), 1200-1250(C-F), 1350, 1370(S-O), 1600(C=C) cm^{-1} .



Vinylnonafluorbutylsulfon (6) addiert Diene sehr viel schneller als die methyl- oder phenylsubstituierten Vinylnonaflone 3. Während sich z.B. trans- β -Styrylnonaflon (3, $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{Phenyl}$) erst nach einwöchigem Erhitzen auf 100° in n-Nonan vollständig mit 2,3-Dimethylbutadien (10) umgesetzt hatte, genügt bei Verwendung von 6 als Dienophil 48-stündiges Stehen bei Raumtemperatur zur quantitativen Bildung des Adduktes 11.



Eine vollständige Umsetzung zwischen Cyclopentadien und den substituierten Vinylnonaflonen 3 tritt erst nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur ein. Dagegen reagiert 6 mit Cyclopentadien schon nach einigen Stunden quantitativ unter Adduktbildung. Die Addukte wurden charakterisiert.

Literatur

- 1) R.S.Glass und D.L. Smith, J.Org.Chem. **39**, 3712 (1974).
- 2) J.B. Hendrickson und P.L. Skipper, Tetrahedron **32**, 1627 (1976).
- 3) M. Hanack und F. Massa, Tetrahedron Lett., 661 (1977).
- 4) M. Hanack und K. Laping, Tetrahedron Lett., 4493 (1977).