

1-PHENYL-3-(TRIFLUORMETHANSULFONYL)-PROPADIEN

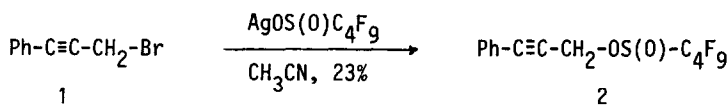
Michael Hanack* und Friedrich Wilhelm Massa

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

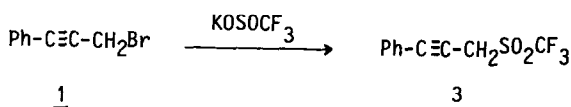
Abstract: For the first time a perfluoroalkanesulfonylallene, the 1-phenyl-3-(trifluoromethanesulfonyl)-propadiene (5) was synthesized. 5 is formed directly when phenylpropynyltrifluoromethanesulfide 4 is oxidized with p-nitroperbenzoic acid. 5 reacts already at room temperature with cyclopentadiene to form the adduct 6.

Perfluoralkansulfonylgruppen (CF_3SO_2^- , $\text{n-C}_4\text{F}_9\text{SO}_2^-$) haben sowohl einen stark elektronenabziehenden¹⁾ als auch konjugativen Effekt²⁾. Im Rahmen unserer Arbeiten über die aktivierende Wirkung von Perfluoralkansulfonylgruppen auf Mehrfachbindungen³⁾ untersuchten wir erstmalig Synthesemöglichkeiten für Perfluoralkansulfonylallene, die unseres Wissens bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden sind. Reaktive allenische Perfluoralkylsulfone sind präparativ interessante Zwischenstufen für Cycloadditionen, da in den möglichen Umsetzungsprodukten der aktivierende Sulfonylsubstituent leicht wieder entfernt werden kann⁴⁾.

Versuche, das Propargylsulfinat 2 in Acetonitril oder HMPT bei verschiedenen Temperaturen bis zu 100°C zum entsprechenden Propargyl- oder Allenylsulfon umzulagern, lieferten nur unidentifizierte polymere Produkte. Während sich z.B. Propargyl-p-toluolsulfinate thermisch zu Allenyl-p-toluolsulfonen isomerisieren lassen⁵⁾, scheint diese Methode für Perfluoralkansulfinate nicht geeignet, wie auch am unsubstituierten Propargyl(trifluormethansulfinat) gezeigt wurde⁶⁾. Die Synthese von 1-Phenyl-prop-1-in-3-yl-nonafluor-n-butansulfinat 2 gelang durch Umsetzen von 1-Phenyl-3-bromprop-1-in (1)⁷⁾ mit Silbernonafluor-n-butansulfinat in Acetonitril bei Raumtemperatur.

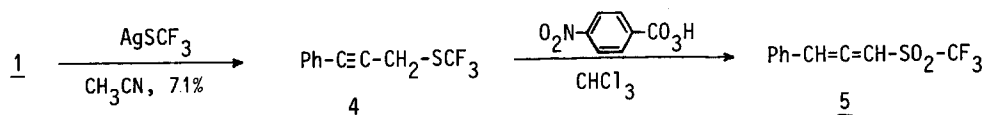


Die Sulfinatstruktur von 2 wird durch das IR-Spektrum bewiesen. Es zeigt nur eine S=O Valenzschwingung bei 1140 cm^{-1} [IR(Film); weitere Banden: 1228 (C-F), 2220 und 2255 ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} ; ¹H-NMR (60 MHz, CCl_4): δ (ppm) = 4.96 (s,1H); 5.00 (s,1H); 7.33 (m,5H)]. 2 wird durch ein Gemisch von Aceton und Wasser bei 50°C innerhalb von 4 Tagen quantitativ zum entsprechenden Propargylalkohol hydrolysiert, ebenfalls ein deutlicher Hinweis darauf, daß 2 als Sulfinat vorliegt. Während damit bei Verwendung von $\text{AgOS(O)C}_4\text{F}_9$ als nucleophiles Reagenz, ein Sulfinat 2 entsteht, wurde versucht, 1 mit Kaliumtrifluormethansulfinat direkt zum Trifluormethansulfon 3 umzusetzen.



Aus 3 sollte durch basische Isomerisierung das Trifluormethansulfonyllallen 5 gewonnen werden. Die Darstellung von 3 gelang nicht, auch unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) reagierte 1 nicht mit Kaliumtrifluormethansulfinat zu 3.

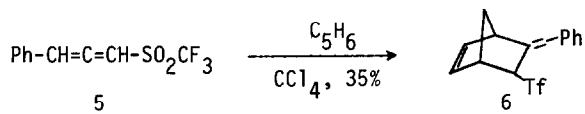
Als einfacher Weg zu einem Trifluormethansulfonyllallen erwies sich schließlich die Oxydation von 1-Phenyl-prop-1-in-3-yl-trifluormethansulfid (4) mit p-Nitroperbenzoesäure. 4 ist aus 1 und Silbertrifluormethansulfid⁸⁾ leicht zugänglich.



Als einziges Oxydationsprodukt von 4 wurde 1-Phenyl-3-(trifluormethansulfonyl)-propadien (5) gefunden, das nach Chromatographie über Kieselgel (Ausbeute 20%, gelbliches Öl) sich durch eine relativ hohe thermische Stabilität auszeichnet. Die spektroskopischen und analytischen Daten stehen im Einklang mit der angegebenen Struktur. IR(Film): 1122, 1377(S=O), 1212(C-F), 1946 cm^{-1} (C=C); ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ (ppm) = 6.42(d, J = 6Hz, 1H); 6.95(d, J = 6Hz, 1H); 7.27(m, 5H).

Die Trifluormethansulfonyl-Gruppe begünstigt durch ihren stabilisierenden Effekt die Bildung des Allens 5 gegenüber der Propargylstruktur. Phenylsulfonylpropadien wird durch Oxydation des entsprechenden Propargylsulfides nicht erhalten. Hier entsteht zunächst das Propargylsulfon, das in Phenylsulfonylpropadien überführt werden kann⁹⁾.

Die Reaktivität von 1-Phenyl-3-(trifluormethansulfonyl)-propadien (5) als Dienophil wurde durch Addition an Cyclopentadien untersucht.



Die Umsetzung in 0,24-molarer Lösung bei Raumtemperatur erfolgte innerhalb einer Stunde. Es wurde nur ein Addukt gefunden, dessen ¹H-NMR-Spektrum in Übereinstimmung mit der Struktur 6 war. Die Addition verläuft unter den angegebenen Bedingungen regiospezifisch. Die Leichtigkeit der Addition von 5 an Cyclopentadien entspricht der hohen Reaktivität von anderen Vinylperfluoralkylsulfonen bei Diels-Alder-Reaktionen³⁾.

Über weitere Perfluoralkansulfonyllallene werden wir in Kürze berichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1) J.B. Hendrickson, A. Giga und J. Wareing, J. Am. Chem. Soc., 96, 2275 (1974).
- 2) F.G. Bordwell, N.R. Vanier, W.S. Matthews, J.B. Hendrickson und P.L. Skipper, J. Am. Chem. Soc., 97, 7160 (1975).
- 3) K. Laping und M. Hanack, Tetrahedron Lett., 1309 (1979); M. Hanack und K. Laping, *ibid*, 4493 (1977); M. Hanack und F. Massa, 661 (1977).
- 4) J.B. Hendrickson, D.D. Sternbach und K.W. Bair, Acc. Chem. Res., 10, 306 (1977).
- 5) G. Smith und C.J.M. Stirling, J. Chem. Soc. (C), 1971, 1530.
- 6) J.B. Hendrickson und P.L. Skipper, Tetrahedron, 32, 1627 (1976).
- 7) Tchao Yin Lai, Bull. Soc. Chim., 53, 1533 (1933).
- 8) E.H. Man, D.D. Coffman und E.L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., 81, 3575 (1959).
- 9) C.J.M. Stirling, J. Chem. Soc., 1964, 5856.

(Received in Germany 21 November 1980)