

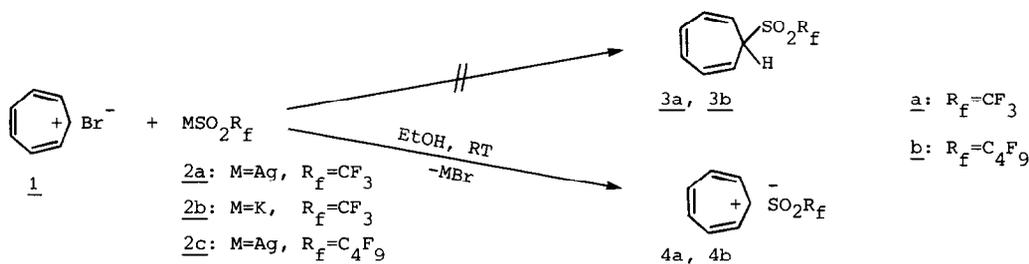
SYNTHESE UND OXIDATION VON 7-TRIFLUORMETHYLTHIOCYCLOHEPTATRIEN

Michael Hanack* und Adolf Kühnle

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen
 Lehrstuhl für Organische Chemie, Auf der Morgenstelle 18
 D-7400 Tübingen, Germany

Abstract: Tropyliumbromide (1) reacts with AgSCF_3 to form 7-Trifluoromethylthiocycloheptatriene (6), which on oxidation with *p*-nitroperbenzoic acid does not form 7-Trifluoromethylsulfonylcycloheptatriene (3a) but the trifluoromethylsulfinate 4a.

Reaktionen von Tropyliumbromid (1)¹⁾ mit den Perfluoralkylsulfonsäuresalzen 2a - 2c²⁾ zeigen eindrucksvoll die geringe Nucleophilie von Perfluoralkylsulfonatanionen³⁾. Bei der Umsetzung von 1 mit den Metallsalzen 2a - 2c unter verschiedenen Bedingungen konnte in keinem Fall ein 7-Perfluoralkylsulfonylcycloheptatrien 3a, 3b isoliert werden, sondern es wurden ausschließlich die salzartigen, ionogenen Tropyliumperfluoralkansulfinate 4a, 4b erhalten²⁾. Eine Umlagerung der

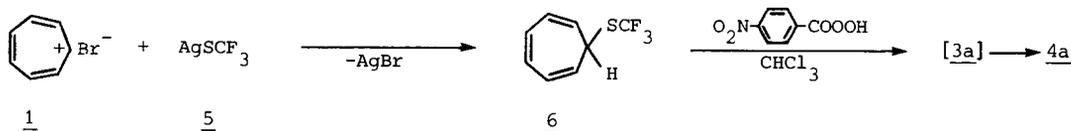


Tropyliumperfluoralkylsulfinate 4a, 4b in die 7-Perfluoralkylsulfonylcycloheptatriene 3a, 3b in Analogie zu den bekannten Umlagerungen von Alkyl- und Allylsulfonaten³⁾, konnte ebenfalls nicht beobachtet werden²⁾. Die Darstellung von 7-Perfluoralkylsulfonylcycloheptatrien 3a, 3b über S_N -Reaktionen ließ sich somit nicht realisieren.

Als weitere Synthesemöglichkeit für 7-Perfluoralkylsulfonylcycloheptatriene 3a, 3b bot sich die Oxidation der entsprechenden Perfluoralkylthioether, z.B. mit Persäuren an. Diese Reaktion wurde am 7-Trifluormethylthiocycloheptatrien (6) untersucht.

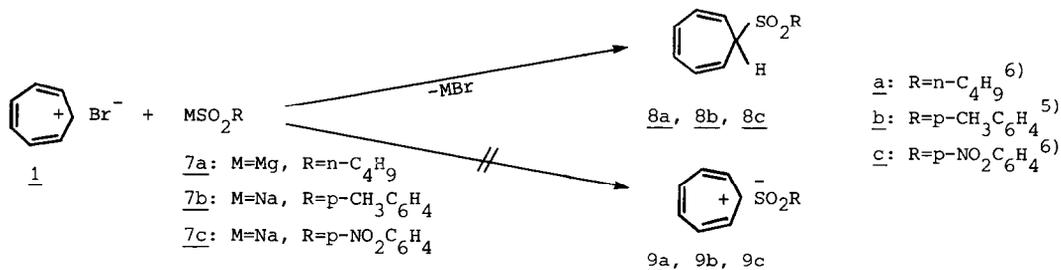
7-Trifluormethylthiocycloheptatrien (6) ließ sich durch Umsetzung von Tropyliumbromid (1) mit Trifluormethylthiosilber (5)⁴⁾ in Acetonitril bei Raumtemperatur als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 50% gewinnen. (IR-Film: 720, 760, 800, 900, 1100-1260 (C-F), 1250, 1420, 1600 (C=C), 3060 (C-H) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS): δ (ppm) = 4.35 (t, 7-H); 5.65 (dd, 1-H, 6-H); 6.3 (m, 2-H, 5-H); 6.65 (t, 3-H, 4-H).

Die Oxidation des 7-Trifluormethylthiocycloheptatriens (6) bei Raumtemperatur mit p-Nitroperbenzoesäure in Chloroform lieferte jedoch nicht das erwartete 7-Trifluormethylsulfonylcycloheptatrien (3a), sondern es entstand ausschließlich Tropyliumtrifluormethansulfinat (4a)²⁾.



Die Oxidation der Trifluormethylthiogruppe in 6 zum entsprechenden Sulfon 3a führt damit zu einer spontanen Spaltung der C-S-Bindung. Die bei der Oxidation entstehende Trifluormethylsulfonylgruppe ist auch in Chloroform als Lösungsmittel eine so gute Abgangsgruppe, daß sich sofort das stabilere, salzartige Tropyliumtrifluormethansulfinat (4a) bildet. 7-Perfluoralkylsulfonylcycloheptatriene 3a, 3b sind demnach auch über die entsprechenden Thioether nicht zugänglich.

Die Nucleophilie von nichtfluorierten Sulfinat anionen ist im Gegensatz zu den Perfluoralkylsulfinat anionen so groß, daß sich ausschließlich die entsprechenden kovalenten Cycloheptatrienylsulfone bilden. So entstehen bei der Umsetzung von Tropyliumbromid (1) mit den Sulfinsäuresalzen 7a - 7c in Methanol, Ethanol oder Wasser die entsprechenden 7-Alkyl- bzw. 7-Arylsulfonylcycloheptatriene (8a, 8b, 8c)⁵⁾⁶⁾.



Die ¹H-NMR-Spektren der Cycloheptatrienylsulfone 8a, 8b und 8c zeigen eindeutig das Aufspaltungsmuster kovalenter Cycloheptatrienylverbindungen⁶⁾. Die Sulfone 8a, 8b und 8c lassen sich in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln wie z.B. Aceton, Acetonitril, DMF, DMSO oder HMPT auch unter drastischen Reaktionsbedingungen (7 Tage bei Temperaturen bis 150°C) nicht ionisieren, dagegen gelingt es, sie mit starken Säuren wie z.B. Bromwasserstoffsäure, Perchlorsäure oder Trifluoressigsäure unter Bildung der entsprechenden Tropyliumsalze zu spalten⁵⁾⁶⁾. In einem Gemisch von Trifluoressigsäure, Deuteriochloroform und Dimethylsulfoxid-D₆ tritt, wie durch die ¹H-NMR-Spektren gezeigt wurde, teilweise Dissoziation ein, wobei der Dissoziationsgrad in der Reihe 8a < 8b < 8c ansteigt⁶⁾. Dadurch wird gezeigt, daß sich 3a, 3b und die Sulfone 8 in ihrer kinetischen Stabilität unterscheiden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1) W.E. Doering und L.H. Knox, J. Am. Chem. Soc. 79, 352 (1957).
- 2) M. Hanack und A. Kühnle, Tetrahedron Lett. 1977, 3249.
- 3) J.B. Hendrickson und P.K. Skipper, Tetrahedron 32, 1627 (1976); J.B. Hendrickson, A. Giga und J. Wareing, J. Am. Chem. Soc. 96, 2275 (1974).
- 4) H.J. Emeléus und D.E. McDuffie, J. Chem. Soc. 1961, 2597.
- 5) Vgl. auch J. Degani und R. Fochi, Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna 20, 139, 141 (1962); C.A. 59, 3829h (1963).
- 6) A. Kühnle, Dissertation Tübingen 1980.