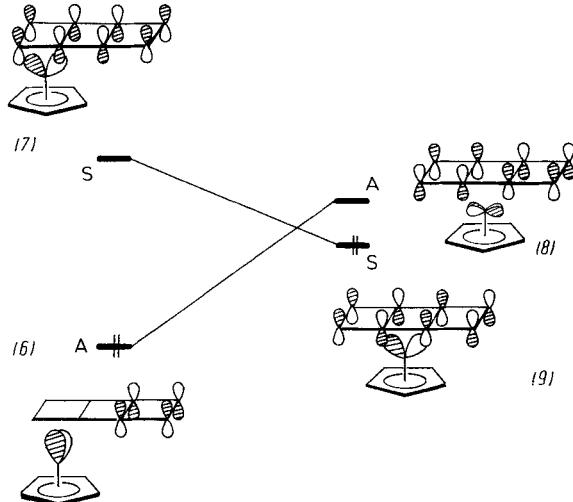


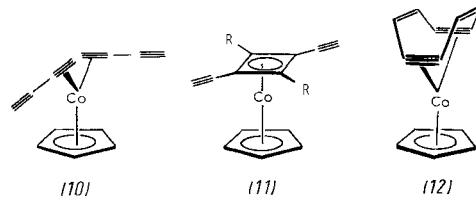
des Komplexes und dessen LUMO (7), der antibindenden Kombination von $1\pi_s$ und $2e_s$ – die Umwandlung (2) → (2') über (3) ist demnach symmetrieverboten. Grund hierfür ist, daß die erwähnte bindende Einmischung von $2\pi_a$ ins HOMO (6), die dieses besetzte MO bei niedriger Energie hält, aus Symmetriegründen für die Geometrie (3) verlorengeht, so daß während der CoCp-Wanderung (6) energetisch stark destabilisiert wird und letztlich mit dem MO (8) der Struktur (3) (vorwiegend $2\pi_a$) korreliert. Andererseits verschwindet gleichzeitig die antibindende Wechselwirkung zwischen $2e_s$ und $1\pi_s$, so daß das LUMO (7), in das zudem noch $2\pi_s$ beginnt, sich bindend einzumischen, energetisch absinkt und schließlich zum MO (9) wird.



Die symmetrieverwungene Barriere der CoCp-Verschiebung wird zu ca. 47 kcal/mol errechnet. Die hohen Reaktionstemperaturen der experimentellen Untersuchungen und die Tatsache, daß das CoCp-Fragment sich nicht entlang der Spiegelebene des Tricyclooctatetraens bewegen muß (was die HOMO-LUMO-Korrelation vermiede), ließen den Weg über (3) daher immer noch attraktiv erscheinen, wenn nicht bereits die Umwandlung (1) → (2) streng symmetrieverboten wäre. Die rechte Seite von Schema 2 zeigt die wichtigen Grenzorbitale des Diethinylcyclobutadien-Liganden. $1\pi_s$ und $2\pi_a$ erlauben ideale Wechselwirkung mit $2e_s$ und $2e_a$. Die gezeigten π -MOs beider valenzisomerer Formen der reinen Liganden korrelieren bei einer gegenseitigen Umwandlung direkt miteinander und damit auch die entsprechenden Orbitale der CoCp-Komplexe. Das Problem liegt bei den orthogonalen („in plane“) π - und π^* -Orbitalen der beiden Ethinylgruppen von (1), deren S- und A-Kombinationen leicht abzuleiten sind. Zwei dieser Orbitale sind relevant: die S-Kombination der π^* -Niveaus und die A-Kombination der π -Niveaus. Bei einer Cycloaddition der beiden Ethinylgruppen zum Vierring wird die symmetrische Linearkombination der π^* -MOs zu einem bindenden σ -Orbital, die A-Kombination der Alkin- π -MOs korreliert mit einem σ^* -Orbital des entstehenden Vierrings. Die Transformation (1) → (2) entspricht also der im Grundzustand verbotenen [$_{\pi}2_s + _{\pi}2_s$]-Dimerisierung des Ethylenls^[6]. Damit erscheint die experimentell gefundene Aktivierungsenergie des Gesamtprozesses (1) → (1') von 37 kcal/mol sicher zu klein für einen Weg über (2) und (3). Es läßt sich zudem zeigen, daß die direkte Umwandlung von (1) in (3) (gleichzeitige CoCp-Wanderung und Ringschluß) entsprechend dem bisher Gesagten doppelt symmetrieverboten ist: Zwei besetzte A-Niveaus werden zu unbesetzten MOs, während zwei unbesetzte Molekülorbitale von S-Symmetrie mit besetzten Orbitalen korrelieren.

Die direkte Retrocycloaddition von (1) zu (4) ist ebenfalls nicht symmetrieverlaubt. Ein σ^* -Orbital des Cyclobutadien-

rings wird hier zu einem besetzten π -Orbital der Alkinliganden, ein σ -MO korreliert mit π^* -Orbitalen. Die Umkehrung dieses Reaktionsschritts ist von *Mango et al.* schon qualitativ besprochen worden^[7]. Unsere bisherigen Berechnungen ergeben weiterhin, daß der Schritt (4) → (4') eine wesentlich höhere Barriere aufweist als für die Rotation eines Alkinliganden über (10) erforderlich ist (ca. 23 kcal/mol). Wäre somit tatsächlich der Weg von (1) zu (4) gangbar, so sollte man „Kreuzungsprodukte“ wie (11) beobachten. Dies ist für R = D^[1a] nicht der Fall, für R = SiMe₃ wird (11) nach *Vollhardt* und *Fritch*^[1b] mit höherer Aktivierungsenergie gebildet als für die gesamte Umlagerung (1) → (1') aufgebracht werden muß. Der Grund für den enormen Energieaufwand ei-



ner Verschiebung des CoCp-Restes [(4) → (4')] besteht darin, daß alle in (4) dominierenden Grenzorbitalwechselwirkungen zwischen $2e_s$ und $2e_a$ von CoCp und den höchsten besetzten π - und niedrigsten unbesetzten π^* -MOs zweier Diacetyle für Struktur (5) aus Symmetriegründen zusammenbrechen.

Nach unseren vorläufigen Befunden müssen demnach alle in Schema 1 wiedergegebenen Wege für die Diethinylcyclobutadien-CoCp-Umlagerung als wenig wahrscheinlich eingestuft werden.

Eine andere mechanistische Hypothese für diese ungewöhnliche Reaktion wäre die direkte Umwandlung von (1), R = H, zum Strukturtyp (12), von *Vollhardt* und *Fritch*^[1a] als „structural and electronic counterpart“ zu (3) erwähnt.

Ein eingegangen am 14. Januar 1980 [Z 558]

- [1] a) J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. 100, 3643 (1978); b) Angew. Chem. 91, 439 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 409 (1979).
- [2] N. T. Anh, M. Elian, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 100, 110 (1978).
- [3] a) T. A. Albright, P. Hofmann, unveröffentlichte Ergebnisse; b) T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, P. Lillya, P. Dobosh, noch unveröffentlicht; c) P. Hofmann, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 598 (1976).
- [4] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963). H_{ij}-Matrixelemente: J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 100, 3686 (1978). Parameter und geometrische Details: P. Hofmann et al., noch unveröffentlicht.
- [5] Zu den Valenzorbitalen einer CoCp-Einheit vgl. M. Elian, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, Inorg. Chem. 15, 1148 (1976).
- [6] R. B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).
- [7] F. D. Mango, Fortschr. Chem. Forsch. 45, 39 (1974); F. D. Mango, J. H. Schachtschneider, J. Am. Chem. Soc. 91, 1030 (1969); F. D. Mango, Tetrahedron Lett. 1973, 1509.

N-Sulfinyl-nonafluorbutansulfonamid – ein Superenophil^[**]

Von Reinhard Bussas und Günter Kresze^[*]

Vor einigen Jahren hatten wir gefunden, daß N-Sulfinyl-p-tolulsulfonamid (2) ein sehr reaktives Enophil ist^[1]. In der Zwischenzeit haben unabhängig von uns *Déléris et al.*^[2] und

[*] Prof. Dr. G. Kresze, Dipl.-Chem. R. Bussas
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Reaktionen von N-Sulfinyl-Verbindungen, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Bayer AG, Leverkusen, danken wir für Nonafluorbutansulfonylfluorid. – 12. Mitteilung: [4].

Sharpless et al.^[3] analoge Ergebnisse veröffentlicht und einige interessante Verwendungsmöglichkeiten für die synthetisierten 2-Alken-sulfinamide (4) gezeigt. Bei einer systematischen Untersuchung^[4] der Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen für Enophile vom Typ (2) und En-Komponenten (1) fanden wir jetzt, daß sich die Enophilie von (2) und ähnlichen N-Sulfinyl-sulfonamiden durch Einführen stark elektronenziehender Gruppen R⁶ nochmals sehr deutlich steigern läßt.

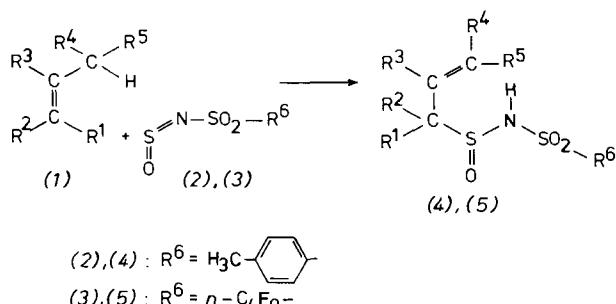


Tabelle 1. Vergleich der ¹H-NMR-spektrometrisch ermittelten Halbwertszeiten ($\tau_{1/2}$) [a] bei der En-Reaktion der Alkene (1a–g) mit N-Sulfinyl-nonafluorbutansulfonamid (3) und mit N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (2).

(1)	R ¹	R ⁴	R ²	R ³	R ⁵	$\tau_{1/2}$ [min] (3) (2)
(a)	—(CH ₂) ₃ —		H	H	H	1 600
(b)	—(CH ₂) ₄ —		H	H	H	1 600
(c)	—(CH ₂) ₅ —		H	H	H	1 600
(d)	Cl	H		CH ₃	H	1 ≥ 6000
(e)	H	H		H	Cl	5 12000
(f)	H	H		H	Br	5 12000
(g)	H	CH ₂ OOCCH ₃		H	H	5 15000

[a] Ermittelt in je 3 M CDCl₃-Lösung an (1) und (3) oder (2) bei 20 °C.

So ist N-Sulfinyl-nonafluorbutansulfonamid (3)^[5] (aus Nonafluorbutansulfonylfluorid in drei Stufen einfach zu erhalten) ungefähr 10³- bis 10⁴mal reaktiver als (2) (siehe Tabelle 1).

Tabelle 2. Charakteristische Daten der N-(Nonafluorbutansulfonyl)-2-alkensulfonamide (5) [a].

(5)	Reaktionszeit [h]	Ausb. [%]	Fp [b] [°C]	IR [cm ⁻¹] [c] ν_{NH}	H—CSO	¹ H-NMR [d] H—C=C (2 H)	N—H (1 H)	¹³ C-NMR [e] C—SO—N
(a) [f]	0.5	73	113	3100–2800	3.88 mc (1 H)	ABXY ₂ -System: 5.7–5.8 und 6.2–6.3	9.74 s	63.0 63.2
(b) [f]	0.5	76	104	3100–2800	3.96 mc (1 H)	ABXY ₂ -System: 5.6–5.8 und 6.1–6.3	9.56 s	67.5 67.7
(c) [f]	0.5	88	79	3100–2800	4.20 mc (1 H)	ABXY ₂ -System: 5.4–5.8 und 6.0–6.2	10.00 s	64.2 64.9
(d)	1	79	74	3300–2900	5.80 s (1 H)	entartetes AB- System: 5.52 und 5.62	10.0–11.0	84.0
(e)	2	86	86	3500–3100	4.20 „s“ (2 H)	entartetes AB- System: 5.67 „s“	10.05 s	66.6
(f)	2	89	73	3500–3100	4.48 „s“ (2 H)	entartetes AB- System: 6.08 und 6.33	10.40 s	68.4
(g)	0.5	83	63	3500–3000	3.90 („d“, J = 7.5 Hz) (2 H)	ABX ₂ Y ₂ -System: 5.77 und 6.07	8.0–9.0	59.7

[a] Alle Verbindungen (5) ergaben korrekte Analysenwerte. [b] Beginn des Schmelzens (Intervall im allgemeinen 1 K; dabei in der Regel Zersetzung unter Gasentwicklung und Rotfärbung). [c] KBr-Preßling. [d] δ-Werte, Meßfrequenz bei (5a)–(5c) und (5g): 200 MHz, bei (5d)–(5f): 60 MHz; Lösungsmittel: bei (5a)–(5e) und (5g): CD₃CN, bei (5d): (CD₃)₂CO, bei (5e)–(5f): CDCl₃ (interner Standard: TMS). [e] δ-Werte, Meßfrequenz: 15 MHz; Lösungsmittel: bei (5a)–(5c) und (5g): CD₃CN, bei (5d): (CD₃)₂CO, bei (5e)–(5f): CDCl₃ (interner Standard: TMS). [f] Diastereomerengemisch.

Dieses Ergebnis hat Parallelen in der kräftigen Steigerung der Dienophilie von C=C- und C≡C-Bindungen durch Trifluormethansulfonyl^[6] oder Nonafluorbutansulfonyl-Substitution^[7]. Überraschend ist dabei der äußerst starke Einfluß der Variation des Restes R⁶, der vom Reaktionszentrum durch die Sulfonylgruppe „isoliert“ ist. Mit (3b) sind auch solche sehr „elektronenarmen“ Alkene (1) der En-Reaktion zugänglich, die mit (2) praktisch nicht mehr [wie z. B. (1e) und (1f)] reagieren. Einige charakteristische Daten der synthetisierten 2-Alkensulfonamide (5) sind in Tabelle 2 enthalten.

Arbeitsvorschrift

(5): Bei –20 °C werden unter trockenem N₂ zu 3.45 g (10 mmol) (3) in 5 ml wasserfreiem Tetrachlormethan 11 mmol (1) gegeben. Nach der erforderlichen Reaktionszeit (Tabelle 2) wird entweder der Niederschlag unter N₂ abfiltriert oder das Reaktionsgemisch mit wasserfreiem Pentan bis zur Eintrübung versetzt und bei –78 °C zur Kristallisation gebracht. Die Reinigung gelingt durch Lösen in Diethylether bei 20 °C, Zusatz von Pentan und Abkühlen auf –78 °C. Die Produkte (5) sind bei –20 °C unter Feuchtigkeitsauschluß einige Monate haltbar.

Eingegangen am 18. April 1980 [Z 561 a]

- [1] N. Schönberger, G. Kresze, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 1725; G. Kresze in C. M. Stirling: Organic Sulphur Chemistry. Butterworths, London 1975, S. 65 ff.
- [2] G. Déléris, J. Kowalski, J. Dunogués, R. Calas, Tetrahedron Lett. 1977, 4211; A. Laporterie, J. Dubac, G. Manuel, G. Déléris, J. Kowalski, J. Dunogués, R. Calas, Tetrahedron 34, 2669 (1978); J.-P. Pillot, G. Déléris, J. Dunogués, R. Calas, J. Org. Chem. 44, 3397 (1979); G. Déléris, J. Dunogués, R. Calas, Tetrahedron Lett. 1979, 4835.
- [3] T. Hori, S. P. Singer, K. B. Sharpless, J. Org. Chem. 43, 145 (1978).
- [4] R. Bussas, G. Kresze, Justus Liebigs Ann. Chem. 1980, 843.
- [5] H. W. Roesky, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 807 (1970).
- [6] R. S. Glass, D. L. Smith, J. Org. Chem. 39, 3712 (1974); J. B. Hendrickson, P. L. Skipper, Tetrahedron 32, 1627 (1976).
- [7] K. Laping, M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1979, 1309; M. Hanack, K. Laping, ibid. 1977, 4493; M. Hanack, F. Massa, ibid. 1977, 661.