

3-Oxa-En-Reaktionen von *N*-Sulfinyl-nonafluorbutansulfonamid mit Alkanonen – allgemeine Synthese für 2-Oxoalkansulfinsäure-Derivate^[]**

Von *Günter Kresze und Reinhart Bussas^[*]*

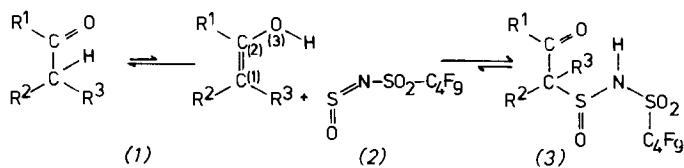
Wir haben gefunden, daß *N*-Sulfinyl-nonafluorbutansulfonamid (2) mit Alkyl-substituierten Alkanonen und Cycloalkanonen bei 20 °C in Minuten, mit 1-Aryl-2-alkanonen in einigen Stunden (direkte ¹H-NMR-spektrometrische Beobachtungen) zu *N*-(Nonafluorbutansulfonyl)-2-oxoalkansulfamiden (3) reagiert (siehe Tabelle 1, vgl. ^[1a]). Dieser Befund interessiert u. a. im Zusammenhang mit dem Mechanismus der Oxidation von Carbonylverbindungen und Alkenen mit SeO_2 ^[1b].

Wir schlagen vor, daß die Enolform von (1) sich in einer 3-Oxa-En-Reaktion mit (2) umsetzt. Dafür sprechen folgende Beobachtungen:

Nicht enolisierbare Alkanone wie Diphenylmethanon, 1,1,1,3,3,3-Hexachlor-2-propanon, 1-Phenyl-2,2,2-trifluor-1-ethanon setzen sich bei 20 °C nicht mit (2) um^[2].

Die C—H-Acidität von (1) und analogen Verbindungen^[3], die beim alternativen Mechanismus einer HX-Addition^[4] entscheidend wäre, spielt keine ausschlaggebende Rolle, denn wesentlich stärker acide Verbindungen als die aufgeführten Alkanone (z. B. Nitroalkane oder Malodinitril) reagieren unter analogen Bedingungen nicht mit (2).

Auch die beobachtete Autokatalyse der Umsetzung – einmal entstandenes (3) katalysiert als starke Säure (NH durch



(1)/(3)	R ¹	R ²	R ³
(a)	C ₂ H ₅	CH ₃	H
(b)	C ₆ H ₅	H	H
(c)	C ₆ H ₅	CH ₃	H
(d)	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H
(e)	C ₆ H ₅	Br	H
(f)	4-Br-C ₆ H ₄	H	H
(g)	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H
(h)	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	H	H
(i)	3-O ₂ N-C ₆ H ₄	H	H
(k)	α-Naphthyl	H	H
(l)	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃
(m)	—(CH ₂) ₃ —		H
(n)	—o-CH ₂ —C ₆ H ₄ —(CH ₂) ₂ —		H
(o)	—(CH ₂) ₄ —		H
(p)	—o-CH ₂ —C ₆ H ₄ —(CH ₂) ₃ —		H
(q)	—(CH ₂) ₅ —		H
(r)	—(CH ₂) ₁₀ —		H

Tabelle 1. Charakteristische Daten der *N*-(Nonafluorbutansulfonyl)-2-oxoalkansulfamide (3).

(3)	Reaktionszeit [h]	Ausb. [%]	Fp [a] [°C]	IR [cm ⁻¹] [b]	$\nu_{\text{C=O}}$	ν_{NH}	H-CSO	¹ H-NMR [c]	N—H (1 H)	¹³ C-NMR [d]
(a) [e]	0.5	86	82	1710	3500–3000		4.34 (q, $J=7$) 4.40 (q, $J=7$) (1 H)	9.79 s	70.5 71.9	206.7 207.7
(b)	1.5	82	108	1680	3500–3000		4.97 s (2 H)	10.14 s	65.8	192.6
(c) [e]	4	91	112	1670	3400–2900		5.27 (q, $J=7$) 5.34 (q, $J=7$) (1 H)	9.86 s	67.7 68.6	196.0 197.3
(d) [e]	20	83	88	1670	3500–3000		5.26 (t, $J=7$) 5.29 (t, $J=7$) (1 H)	9.92 s	72.7 74.3	196.3 197.1
(e) [e]	140	77	101	1680	3500–3100		6.52 (s) 6.69 (s) (1 H)	10.12 s	61.5 65.6	190.5 191.2
(f)	5	93	128	1675	3500–2800		4.928 [f] 4.933	10.14 s	65.5	191.7
(g)	5	95	125	1675	3500–2900		4.933 [f] 4.938	10.13 s	65.6	191.7
(h)	15	89	106	1685	3500–2900		5.003 [f] 5.008	10.14 s	66.0	193.1
(i)	10	84	82	1690	3500–3000		5.034 [f] 5.046	10.17 s	65.6	191.2
(k)	3.5	92	110	1670	3500–2900		5.10 s (2 H)	10.21 s	65.7	192.3
(l)	20	80	112	1665	3200–2900		[1.97 s (6 H)] [g]	9.20 s	80.8	198.9
(m) [e]	0.5	94	84	1740	3500–3000		3.94 (t, $J=11$) 3.99 (t, $J=9$)	10.11 s	68.4 72.5	211.3 215.0
(n) [e]	0.5	90	111	1700	3500–3000		4.47 mc (1 H)	10.23 s	67.5 71.3	198.0 200.7
(o) [e]	0.5	85	104	1700	3500–3000		4.12 (t, $J=6$) 4.17 (t, $J=6$)	9.81 s	74.5 75.4	206.4 206.7
(p) [e]	1	79	94	1670	3500–2800		4.40 mc (1 H)	9.96 s	70.6 72.5	192.5 193.2
(q) [e]	0.5	87	96	1685	3500–3000		4.35 mc (1 H)	9.84 s	76.7 77.3	209.0 209.3
(r) [e]	0.5	91	100	1705	3500–3100		4.49 mc (1 H)	9.85 s	76.0 77.3	206.3 206.6

[a] Beginn des Schmelzens (Intervall im allgemeinen 1 K; dabei in der Regel Zersetzung unter Gasentwicklung und Rotfärbung). [b] KBr-Preßling. [c] δ-Werte, Meßfrequenz: 200 MHz; Lösungsmittel: CD₃CN (interner Standard: TMS); Kopplungen in Hz; [d] δ-Werte, Meßfrequenz: 15 MHz; Lösungsmittel: CD₃CN (interner Standard: TMS). [e] Diastereomerengemisch. [f] 2 H, Diastereotopie. [g] (H₃C)₂C—SO₂N.

[*] 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, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Der Bayer AG, Leverkusen, danken wir für Nonafluorbutansulfonylfluorid. – 13. Mitteilung: [1a].

Sulfonyl- und Sulfinylgruppe acidifiziert) die Enolbildung – spricht für den vorgeschlagenen Mechanismus.

Die Bildung von (3) ist reversibel; beim Stehen der Produkte (3) in Lösung treten die NMR-Signale der Edukte (1) auf.

Bisher sind nur wenige 3-Oxa-En-Reaktionen beobachtet worden, z. B. bei der Cyclisierung von Alkenonen^[5], bei der Reaktion von 1-(1,3,5-Triazin-2-yl)-2-propanon mit Enophilen^[6] sowie bei der Umsetzung von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit 2-Oxopropandinitril^[7]. Als 3-Oxa-En-Reaktion fassen wir auch die Bildung von *N*-Fluorsulfonyl- β -oxocarboxamiden aus α -Methylenketonen und Fluorsulfonylisocyanat auf^[8].

Die Isolierung der Produkte (3) bestätigt jetzt die prinzipielle Möglichkeit eines solchen Mechanismus auch für die Oxidation von (1) mit SeO_2 ; außerdem eröffnet die Reaktion (1) \rightarrow (3) einen einfachen Weg zu 2-Oxoalkansulfinsäure-Derivaten, die bisher anscheinend nicht^[9a] oder nur in Sonderfällen (ohne α -H-Atom) synthetisierbar waren^[9b].

Arbeitsvorschrift

(3): Bei 20 °C [bei (1a), (1m), (1o) bis (1r) bei 0 °C] werden unter trockenem N_2 zu 3.45 g (10 mmol) (2) in 5 ml wasserfreiem CCl_4 11 mmol (1) gegeben. Nach der erforderlichen Reaktionszeit (Tabelle 1) wird entweder der Niederschlag unter N_2 abfiltriert oder das Reaktionsgemisch mit wasserfreiem Pentan bis zur Eintrübung versetzt und bei -78 °C zur Kristallisation gebracht. Die Reinigung gelingt durch Umfällen aus Diethylether/Pentan. Die Produkte (3) sind bei -20 °C unter Feuchtigkeitsausschluß einige Monate haltbar.

Eingegangen am 18. April 1980 [Z 561 b]

- [1] a) R. Bussas, G. Kresze, Angew. Chem. 92, 748 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 9 (1980); b) K. B. Sharpless, K. M. Gordon, J. Am. Chem. Soc. 98, 300 (1976); L. M. Stephenson, D. R. Speth, J. Org. Chem. 44, 4683 (1979).
- [2] Unter Fluoridionen-Katalyse setzt sich Hexafluorpropanon mit *N*-Sulfinyl-anilin um: Yu. V. Zeifman, E. G. Ter-Gabrielyan, D. P. Del'tsora, N. P. Gambaryan, Izv. Akad. Nauk SSSR 2, 396 (1979); Aldehyde und α -Diketone reagieren mit *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid unter SO_2 -Entwicklung zu Iminen: G. Kresze, R. Albrecht, Angew. Chem. 74, 781 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 595 (1962); R. Albrecht, G. Kresze, B. Mlakar, Chem. Ber. 97, 483 (1964); G. Kresze, D. Sommerfeld, R. Albrecht, ibid. 98, 601 (1965); R. Albrecht, G. Kresze, ibid. 98, 1431 (1965).
- [3] F. G. Bordwell, Pure Appl. Chem. 49, 963 (1977).
- [4] G. Kresze, W. Wucherpfennig, Angew. Chem. 79, 109 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 149 (1967).
- [5] R. Block, P. LePerche, F. Rouessac, J.-M. Conia, Tetrahedron 24, 5971 (1968).
- [6] Y. Bessière-Chrétiens, H. Serne, J. Heterocycl. Chem. 11, 317 (1974).
- [7] K. Kociolek, M. T. Leplawy, Synthesis 1977, 778; K. Kociolek, M. Leplawy, Roczn. Chem. 49, 1841 (1975).
- [8] J. Sander, K. Claub, Angew. Chem. 92, 138 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 131 (1980); vgl. auch K. Claub, H. Jensen, ibid. 85, 965 (1973) bzw. 12, 869 (1973).
- [9] a) E. J. Corey, T. Durst, J. Am. Chem. Soc. 90, 5548 (1968); b) R. P. Gupta, J. S. Pizay, Phosphorus Sulfur 7, 325 (1979).

Direkter Nachweis von Dicyanketeten in der Gasphase^[**]

Von Alfred Hotzel, Richard Neidlein, Reinhard Schulz und Armin Schweig^[*]

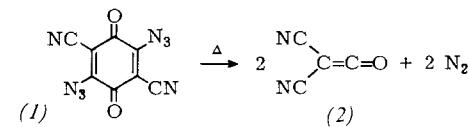
Cyanketene sind außerordentlich reaktiv und gelten daher als sehr instabil^[1]. Hinweise auf ihre Existenz ließen sich – bis auf die des sterisch stabilisierten *tert*-Butyl- und *tert*-Pentylcyanketens – nur indirekt durch Abfangreaktionen erhalten.

[*] Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. R. Schulz
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

Prof. Dr. R. Neidlein, Dr. A. Hotzel
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

[**] 89. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 88. Mitteilung: R. Schulz, A. Schweig, C. Wentrup, H.-W. Winter, Angew. Chem., im Druck.

ten. Auch Dicyanketene wurde erst 1978 anhand von Abfangprodukten postuliert^[2].



Wir berichten hier über die Erzeugung von freiem Dicyanketene (2) in der Gasphase und seine UV-photoelektronenspektroskopische und massenspektrometrische Charakterisierung.

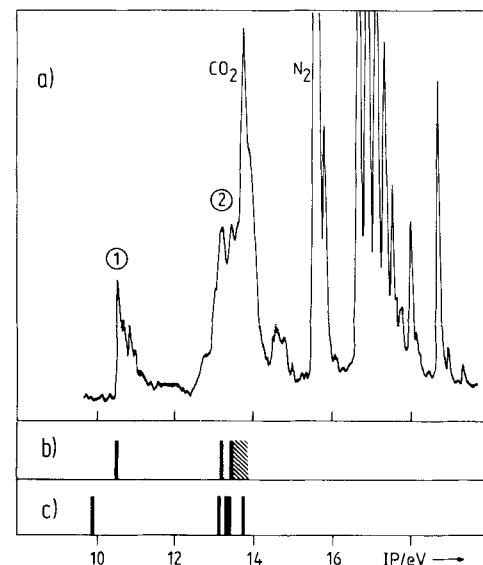


Abb. 1. a) He-I-Photoelektronenspektrum des gasförmigen Produktgemisches, das beim Erwärmen von 2,5-Diazido-3,6-dicyan-1,4-benzochinon (1) auf 60 °C/ $<5 \cdot 10^{-2}$ mbar entsteht; b) gemessene und c) MNDO-PERTCI-berechnete vertikale Ionisierungssenergien von Dicyanketenen (2).

Beim langsamem Erwärmen von 2,5-Diazido-3,6-dicyan-1,4-benzochinon (1)^[3] auf 60 °C im Vakuum ($p < 5 \cdot 10^{-2}$ mbar) ließ sich über einen längeren Zeitraum ein Gasgemisch abpumpen, dessen PE-Spektrum (Abb. 1) beweist, daß neben Stickstoff und einer geringeren Menge Kohlendioxid^[4] eine weitere Verbindung mit den vertikalen Ionisierungssenergien ① 10.56 eV, ② 13.25 eV und 13.49 eV vorhanden ist. Bande ① ist in Schwingungsteilbändern im Abstand von 1150 cm^{-1} aufgespalten und ähnelt im Habitus sehr der energetisch tiefsten $^2\text{B}_1$ -PE-Bande von Keten^[5]. Die hohe Intensität der Bande ② ist auf die Überlagerung mehrerer Ionisierungen zurückzuführen. Nach PERTCI-Rechnungen^[6] mit MNDO-Wellenfunktionen^[7] lassen sich die

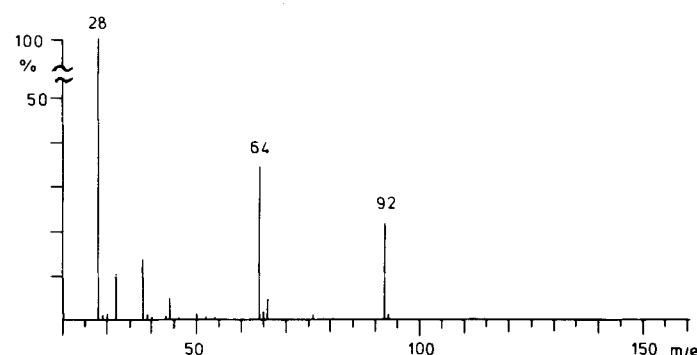


Abb. 2. 100eV-Massenspektrum des beim Erwärmen von 2,5-Diazido-3,6-dicyan-1,4-benzochinon (1) auf 85 °C in der Ionenquelle neben Stickstoff entstehenden Dicyanketens (2).