

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XLVIII<sup>1)</sup>

## Darstellung und Eigenschaften 2,3-substituierter Butan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonate)

*Ekkehard Lindner\** und *Eckard Schaub*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 27. Dezember 1984

### Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XLVIII<sup>1)</sup>

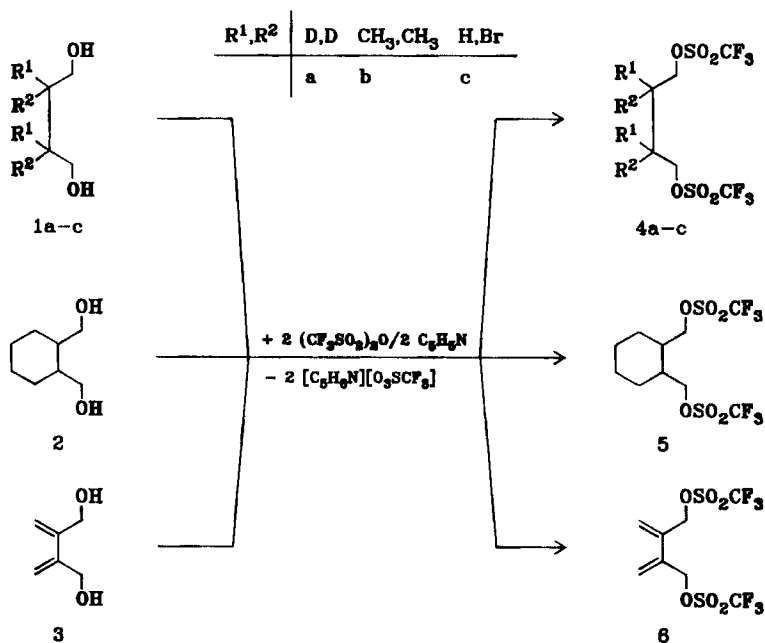
#### Preparation and Properties of 2,3-Substituted Butane-1,4-diyl

#### Bis(trifluoromethanesulfonates)

The bis(trifluoromethanesulfonates)  $[F_3CSO_2OCH_2CR^1R^2-]_2$  (**4a–c**) [ $R^1, R^2 = D, D$  (**a**),  $CH_3, CH_3$  (**b**),  $H, Br$  (**c**)],  $cyclo-C_6H_{10}(CH_2OO_2SCF_3)_2$  (**5**) and  $[F_3CSO_2OCH_2C-(CH_2)-]_2$  (**6**) are obtained from the diols  $[HOCH_2CR^1R^2-]_2$  (**1a–c**),  $cyclo-C_6H_{10}-(CH_2OH)_2$  (**2**) and  $[HOCH_2C(CH_2)-]_2$  (**3**) with  $(CF_3SO_2)_2O$  in the presence of pyridine. **6** is extremely unstable. **4–6** are characterized by their mass,  $^1H$ , and  $^{13}C\{^1H\}$  NMR spectra.

Bereits in früheren Arbeiten<sup>2)</sup> wurde die besondere Bedeutung bifunktioneller  $\alpha, \omega$ -Alkandiyl-bis(trifluormethansulfonate) bei der Knüpfung von Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen, die zur Bildung von metallacyclischen Komplexen führt, erkannt. Durch Übertragung des Konzepts der nucleophilen Eliminierungs-Cycloaddition an diesen Substraten auf Carbonylferrate gelang uns vor kurzem<sup>3)</sup> erstmals die Isolierung einiger reaktiver Zwischenstufen, die bei der durch Pentacarbonylisen katalysierten Olefin-Carbonylierung eine wichtige Rolle spielen. Wegen ihrer erhöhten Thermolabilität und den damit notwendigen niedrigen Synthesetemperaturen sind auch Abgangsgruppen mit guten solvolytischen Eigenschaften<sup>4)</sup> erforderlich. Die geforderten Voraussetzungen<sup>2)</sup> werden von der Trifluormethansulfonat-Gruppe in hohem Maße erfüllt. Zur Untersuchung des chemischen und spektroskopischen Verhaltens der als Intermediate fungierenden Ferracycloalkane war es notwendig, die in 2,3-Stellung substituierten Butan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonate) **4a–c**, **5**, **6** zu erzeugen.

Läßt man  $(CF_3SO_2)_2O$  in Anwesenheit von Pyridin in bekannter Weise<sup>2,5)</sup> auf die entsprechenden Diole **1a–c**, **2**, **3** einwirken, so erhält man **4a–c**, **5**, **6** in sehr guten bis guten Ausbeuten. Für den Zugang von **6** muß bei tiefen Temperaturen gearbeitet werden, da der allylische Charakter der Verbindung eine erhebliche Destabilisierung verursacht. Bei **4a**, **b** handelt es sich um farblose, niedrigschmelzende, kristalline Verbindungen, **4c** und **5** stellen bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten dar. **6** zersetzt sich bereits oberhalb von  $-40^\circ C$  unter Bildung eines tiefvioletten Öls, ist aber bei  $-78^\circ C$  unbegrenzt lagerstabil. In den Massenspektren von **4a**, **b**, **5**, **6** beobachtet man lediglich Molekülfragmente mit  $m/z < M^+$ , in dem von **4c** zeigt sich der intensitätsschwache Molekülpeak mit dem für Dibromverbin-



Tab.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (in  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 243 \text{ K}$ ) von **4a-c**, **5**, **6**  
(Chemische Verschiebungen  $\delta$  [ppm])

	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR
<b>4a</b>	4.58 (s) $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$	76.20 (s) $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ 118.30 (q) <sup>a)</sup> $\text{CF}_3$
<b>4b</b>	1.06 (s) $\text{CH}_3$ 4.36 (s) $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$	20.15 (s) $\text{CH}_3$ 39.03 (s) $\text{C}(\text{CH}_3)$ 82.34 (s) $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ 118.40 (q) <sup>a)</sup> $\text{CF}_3$
<b>4c</b>	4.3–4.9 (m) $\text{CHBrCH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$	45.08 (s) $\text{CHBr}$ 73.96 (s) $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ 118.40 (q) <sup>a)</sup> $\text{CF}_3$
<b>5</b>	1.4–1.8 (m) $\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ 1.9–2.5 (m) $\text{CH}$ 4.51 (d) <sup>b)</sup> $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$	22.90 (s) $\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ 25.75 (s) $\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ 37.35 (s) $\text{CH}$ 76.94 (s) $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ 118.90 (q) <sup>a)</sup> $\text{CF}_3$
<b>6<sup>c)</sup></b>	5.24 (s) $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ 5.70 (d) <sup>d)</sup> $\text{C}(\text{CH}_2)$	76.96 (s) $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ 118.20 (q) <sup>a)</sup> $\text{CF}_3$ 123.02 (s) $\text{C}(\text{CH}_2)$ 134.70 (s) $\text{C}(\text{CH}_2)$

<sup>a)</sup>  $^1J_{\text{CF}} = 320 \text{ Hz}$ . – <sup>b)</sup>  $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$ . – <sup>c)</sup>  $T = 223 \text{ K}$ . – <sup>d)</sup>  $^2J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$ .

dungen typischen Isotopenmuster. Charakteristisch für die IR-Spektren der Alkandiy-bis-(trifluormethansulfonate) sind vor allem fünf Banden mit sehr starker Intensität im Bereich von  $1430-930\text{ cm}^{-1}$ , die den Gruppenschwingungen von  $\text{CH}_3$  bzw.  $\text{CH}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , SOC und  $\text{CF}_3$  zuzuordnen sind.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (vgl. Tab.) von **4a-c**, **5**, **6** sind die Protonen der  $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen erwartungsgemäß nach tiefem Feld verschoben. Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ergeben für die  $\text{CF}_3$ -Gruppen ein lagekonstantes Quartett, dessen Kopplungskonstante in allen Verbindungen  $320\text{ Hz}$  beträgt. Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale in **5** konnte durch Vergleich mit Hydrindan<sup>6)</sup> getroffen werden; das quartäre C-Atom in **6** erscheint mit geringer Intensität.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen erfolgten unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre und in getrockneten,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln.

Massenspektren: Varian MAT 711 A. — IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113c. —  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz:  $80$  bzw.  $20.115\text{ MHz}$ ; int. Standard TMS). — Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104.

*Allgemeine Darstellung der Alkandiy-bis(trifluormethansulfonate) 4a-c, 5:* Zu  $50\text{ mmol}$   $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ <sup>5)</sup> in  $150\text{ ml}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man bei  $-15^\circ\text{C}$  innerhalb  $1\text{ h}$  eine Mischung aus  $25\text{ mmol}$  **1a-c**<sup>7-9)</sup>, **2** und  $50\text{ mmol}$  Pyridin in  $100\text{ ml}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Anschließend wird noch  $0.5\text{ h}$  bei Raumtemp. gerührt, filtriert (D 3), dreimal mit je  $50\text{ ml}$  Wasser gewaschen und die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung ( $l = 0.3\text{ m}$ ,  $\varnothing = 25\text{ mm}$ , Kieselgel, Akt.-St. 0; Elutionsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und Entfernung des Solvens i. Vak. erhält man analysenreines **4a-c**, **5**.

1. 2,2,3,3-Tetradeteriobutan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonat) (**4a**): Einwaage  $3.0\text{ g}$  ( $31.87\text{ mmol}$ ) **1a** und  $18.0\text{ g}$  ( $63.73\text{ mmol}$ )  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ . Ausb.  $7.4\text{ g}$  ( $65\%$ ). Schmp.  $35^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $1415\text{ sst}$ ,  $1252\text{ st}$ ,  $1220\text{ st}$ ,  $1198\text{ sst}$ ,  $1150\text{ st}$ ,  $930\text{ cm}^{-1}$ , st ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , SOC). — MS ( $70\text{ eV}$ ):  $m/z = 178$  ( $11\%$ ,  $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{CHCD}_2^+$ );  $69$  ( $77$ ,  $\text{CF}_3^+$ ).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_4\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$  (358.3) Ber. C 20.12 H + D 2.26 F 31.82 S 17.90  
Gef. C 20.37 H + D 2.52 F 31.55 S 17.68

2. 2,2,3,3-Tetramethylbutan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonat) (**4b**): Einwaage  $7.0\text{ g}$  ( $48.53\text{ mmol}$ ) **1b** und  $27.4\text{ g}$  ( $97.06\text{ mmol}$ )  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ . Ausb.  $18.0\text{ g}$  ( $90\%$ ). Schmp.  $45^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $1407\text{ st}$ ,  $1248\text{ m}$ ,  $1222\text{ st}$ ,  $1191\text{ sst}$ ,  $1150\text{ m-st}$ ,  $943\text{ cm}^{-1}$ , sst ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , SOC). — MS ( $70\text{ eV}$ ):  $m/z = 204$  [ $2\%$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CHC}(\text{CH}_3)_2^+$ ],  $69$  ( $38$ ,  $\text{CF}_3^+$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$  (410.3) Ber. C 29.27 H 3.93 F 27.78 S 15.63  
Gef. C 29.03 H 3.76 F 28.09 S 15.55

3. 2,3-Dibrombutan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonat) (**4c**): Einwaage  $5.0\text{ g}$  ( $20.17\text{ mmol}$ ) **1c** und  $11.4\text{ g}$  ( $40.34\text{ mmol}$ )  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ . Ausb.  $7.0\text{ g}$  ( $68\%$ ). Schmp.  $5^\circ\text{C}$ . — IR (Film):  $1425\text{ st}$ ,  $1249\text{ st}$ ,  $1216\text{ sst}$ ,  $1143\text{ sst}$ ,  $944\text{ cm}^{-1}$ , m-st ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , SOC). — MS ( $70\text{ eV}$ ):

$m/z = 510/512/514$  (0.1/0.3/0.1%,  $M^+$  bez. auf  $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ ); 431/433 (2/2,  $M - \text{Br}$ ); 211/213/215 (11/22/11,  $\text{H}_2\text{CCHBrCHBrCH}^+$ ); 69 (100,  $\text{CF}_3^+$ ).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$  (512.0) Ber. C 14.07 H 1.18 S 12.52 Gef. C 13.85 H 1.28 S 12.43

4. *cis*-1,2-Bis(trifluormethylsulfonyloxymethyl)cyclohexan (**5**): Einwaage 4.3 g (30.0 mmol) **2** und 16.9 g (60.0 mmol)  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ . Ausb. 9.5 g (78%). Schmp. 20°C. — IR (Film): 1425 sst, 1252 st, 1213 sst, 1150 st, 942  $\text{cm}^{-1}$ , sst ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SOC}$ ). — MS (70 eV):  $m/z = 258$  (0.6%,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{CHSO}_3\text{CF}_3^+$ ); 108 (72,  $\text{C}_8\text{H}_{12}^+$ ); 95 (100,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}^+$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$  (408.3) Ber. C 29.42 H 3.46 F 27.51 S 15.70

Gef. C 29.65 H 3.58 F 27.89 S 15.98

5. 2,3-Dimethylenbutan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonat) (**6**): Zu einer Lösung von 23.7 g (84.11 mmol)  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  in 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man bei  $-50^\circ\text{C}$  eine solche von 4.8 g (42.05 mmol) **3**<sup>10)</sup> und 6.7 g (84.11 mmol) Pyridin in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach weiteren 3 h Rühren wird die Reaktionsmischung zur Abtrennung des Pyridiniumsalzes bei  $-50^\circ\text{C}$  mit 50 ml *n*-Pentan versetzt und filtriert (D 4). Durch Einengen der Lösung bei  $-50^\circ\text{C}$  und anschließender Kühlung auf  $-78^\circ\text{C}$  fällt **6** in kristalliner Form an. Ausb. 7.6 g (48%). Zers.  $> -40^\circ\text{C}$ .

<sup>1)</sup> XLVII. Mitteil.: E. Lindner, F. Zinßer, W. Hiller und R. Fawzi, Z. Naturforsch., Teil B, im Erscheinen.

<sup>2)</sup> E. Lindner und G. von Au, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1104 (1980); E. Lindner, H.-J. Eberle und S. Hoehne, Chem. Ber. **114**, 413 (1981); E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, ebenda **114**, 810 (1981).

<sup>3)</sup> E. Lindner, E. Schauf, W. Hiller und R. Fawzi, Angew. Chem. **96**, 727 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 711 (1984); Chem. Ber. **118**, 3915 (1985).

<sup>4)</sup> P. J. Stang, M. Hamack und L. R. Subramanian, Synthesis **1982**, 85.

<sup>5)</sup> C. D. Beard, K. Baum und V. Grakauskas, J. Org. Chem. **38**, 3673 (1973).

<sup>6)</sup> K. B. Becker, Helv. Chim. Acta **60**, 68 (1977).

<sup>7)</sup> H. A. Staab, H. Mack und A. Nissen, Chem. Ber. **105**, 2310 (1972).

<sup>8)</sup> T. J. Brocksom, N. Petragnani, R. Rodrigues und H. La Scala Teixeira, Synth. Commun. **1975**, 396.

<sup>9)</sup> W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. **596**, 141 (1955).

<sup>10)</sup> U.-J. Zahorszky und H. Musso, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1777.

[376/84]