

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XLVIII¹⁾

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

*Ekkehard Lindner** und *Eckard Schauß*

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

Eingegangen am 27. Dezember 1984

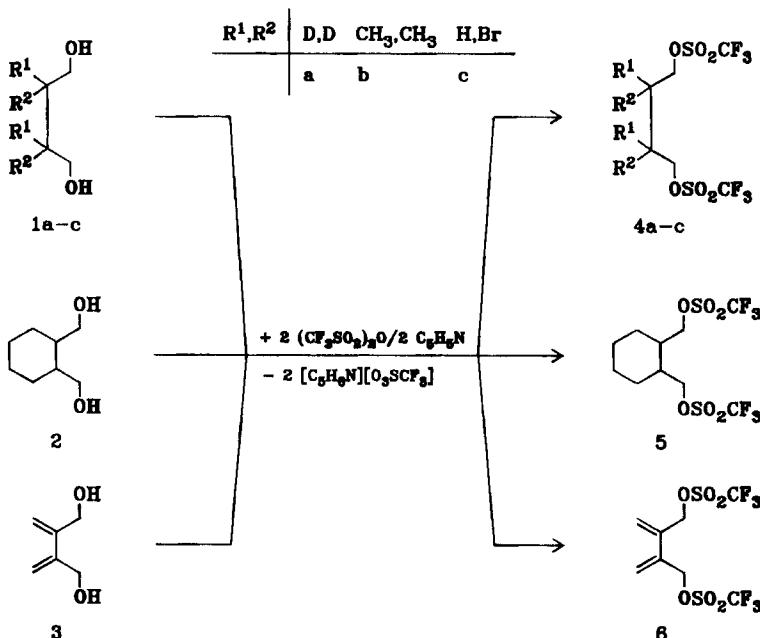
Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XLVIII¹⁾

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-C₆H₁₀(CH₂OO₂SCF₃)₂ (**5**) and $[F_3CSO_2OCH_2C(CH_2)-]_2$ (**6**) are obtained from the diols $[HOCH_2CR^1R^2-]_2$ (**1a–c**), cyclo-C₆H₁₀-(CH₂OH)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 ¹³C(¹H) NMR spectra.

Bereits in früheren Arbeiten²⁾ wurde die besondere Bedeutung bifunktioneller α,ω -Alkandiyl-bis(trifluormethansulfonate) bei der Knüpfung von Metall-Kohlenstoff- σ -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 kurzem³⁾ erstmals die Isolierung einiger reaktiver Zwischenstufen, die bei der durch Pentacarbonyleisen katalysierten Olefin-Carbonylierung eine wichtige Rolle spielen. Wegen ihrer erhöhten Thermolabilität und den damit notwendigen niedrigen Synthesetemperaturen sind auch Abgangsgruppen mit guten solvolytischen Eigenschaften⁴⁾ erforderlich. Die geforderten Voraussetzungen²⁾ 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^{2,5)} 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. ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (in CDCl_3 , $T = 243\text{ K}$) von **4a–c**, **5**, **6**
(Chemische Verschiebungen δ [ppm])

	$^1\text{H-NMR}$		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	
4a	4.58 (s)	$\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$	76.20 (s) 118.30 (q) ^{a)}	$\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ CF_3
4b	1.06 (s) 4.36 (s)	CH_3 $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$	20.15 (s) 39.03 (s) 82.34 (s) 118.40 (q) ^{a)}	CH_3 $\text{C}(\text{CH}_3)$ $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ CF_3
4c	4.3–4.9 (m)	$\text{CHBrCH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$	45.08 (s) 73.96 (s) 118.40 (q) ^{a)}	CHBr $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ CF_3
5	1.4–1.8 (m) 1.9–2.5 (m) 4.51 (d) ^{b)}	CHCH_2CH_2 CH $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$	22.90 (s) 25.75 (s) 37.35 (s) 76.94 (s) 118.90 (q) ^{a)}	CHCH_2CH_2 CHCH_2CH_2 CH $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ CF_3
6^{c)}	5.24 (s) 5.70 (d) ^{d)}	$\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ $\text{C}(\text{CH}_2)$	76.96 (s) 118.20 (q) ^{a)} 123.02 (s) 134.70 (s)	$\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ CF_3 $\text{C}(\text{CH}_2)$ $\text{C}(\text{CH}_2)$

^{a)} $^1\text{J}_{\text{CF}} = 320\text{ Hz}$. – ^{b)} $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$. – ^{c)} $T = 223\text{ K}$. – ^{d)} $^2\text{J}_{\text{HH}} = 6.4\text{ Hz}$.

dungen typischen Isotopenmuster. Charakteristisch für die IR-Spektren der Alkandiyl-bis(trifluormethansulfonate) sind vor allem fünf Banden mit sehr starker Intensität im Bereich von $1430 - 930 \text{ cm}^{-1}$, die den Gruppenschwingungen von CH_3 bzw. CH_2 , SO_2 , SOC und CF_3 zuzuordnen sind.

In den ^1H -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 CF_3 -Gruppen ein lagekonstantes Quartett, dessen Kopplungskonstante in allen Verbindungen 320 Hz beträgt. Die Zuordnung der ^{13}C -Signale in **5** konnte durch Vergleich mit Hydrindan⁶⁾ getroffen werden; das quartäre C-Atom in **6** erscheint mit geringerer 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 N_2 -Atmosphäre und in getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln.

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

*Allgemeine Darstellung der Alkandiyl-bis(trifluormethansulfonate) **4a–c**, **5**:* Zu 50 mmol $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ ⁵⁾ in 150 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -15°C innerhalb 1 h eine Mischung aus 25 mmol **1a–c**^{7–9)}, 2 und 50 mmol Pyridin in 100 ml CH_2Cl_2 . Anschließend wird noch 0.5 h bei Raumtemp. gerührt, filtriert (D 3), dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung ($l = 0.3 \text{ m}$, $\varnothing = 25 \text{ mm}$, Kieselgel, Akt.-St. 0; Elutionsmittel CH_2Cl_2) und Entfernung des Solvens i. Vak. erhält man analysenreines **4a–c**, **5**.

1. *2,2,3,3-Tetra(deuterio)butan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonat) (4a):* Einwaage 3.0 g (31.87 mmol) **1a** und 18.0 g (63.73 mmol) $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$. Ausb. 7.4 g (65%). Schmp. 35°C . — IR (KBr): 1415 sst, 1252 st, 1220 st, 1198 sst, 1150 st, 930 cm^{-1} , st (CH_2 , CF_3 , SO_2 , SOC). — MS (70 eV): $m/z = 178$ (11%, $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{CHCD}_2^\ddagger$); 69 (77, CF_3^\ddagger).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_4\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$ (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 g (48.53 mmol) **1b** und 27.4 g (97.06 mmol) $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$. Ausb. 18.0 g (90%). Schmp. 45°C . — IR (KBr): 1407 st, 1248 m, 1222 st, 1191 sst, 1150 m-st, 943 cm^{-1} , sst (CH_2 , CF_3 , SO_2 , SOC). — MS (70 eV): $m/z = 204$ [2%, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CHC}(\text{CH}_3)_2^\ddagger$], 69 (38, CF_3^\ddagger).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$ (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 g (20.17 mmol) **1c** und 11.4 g (40.34 mmol) $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$. Ausb. 7.0 g (68%). Schmp. 5°C . — IR (Film): 1425 st, 1249 st, 1216 sst, 1143 sst, 944 cm^{-1} , m-st (CH_2 , CF_3 , SO_2 , SOC). — MS (70 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, 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(trifluormethylsulfonyloxy)methyl)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 cm^{-1} , sst (CH_2 , CF_3 , SO_2 , 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 CH_2Cl_2 tropft man bei -50°C eine solche von 4.8 g (42.05 mmol) 3¹⁰ und 6.7 g (84.11 mmol) Pyridin in 100 ml CH_2Cl_2 . Nach weiteren 3 h Rühren wird die Reaktionsmischung zur Abtrennung des Pyridiniumsalzes bei -50°C mit 50 ml *n*-Pentan versetzt und filtriert (D 4). Durch Einengen der Lösung bei -50°C und anschließender Kühlung auf -78°C fällt 6 in kristalliner Form an. Ausb. 7.6 g (48%). Zers. > -40°C .

- ¹⁾ XLVII. Mitteil.: *E. Lindner, F. Zinßer, W. Hiller und R. Fawzi*, Z. Naturforsch., Teil B, im Erscheinen.
- ²⁾ *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).
- ³⁾ *E. Lindner, E. Schauß, W. Hiller und R. Fawzi*, Angew. Chem. **96**, 727 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 711 (1984); Chem. Ber. **118**, 3915 (1985).
- ⁴⁾ *P. J. Stang, M. Hanack und L. R. Subramanian*, Synthesis **1982**, 85.
- ⁵⁾ *C. D. Beard, K. Baum und V. Grakauskas*, J. Org. Chem. **38**, 3673 (1973).
- ⁶⁾ *K. B. Becker*, Helv. Chim. Acta **60**, 68 (1977).
- ⁷⁾ *H. A. Staab, H. Mack und A. Nissen*, Chem. Ber. **105**, 2310 (1972).
- ⁸⁾ *T. J. Brocksom, N. Petragnani, R. Rodrigues und H. La Scala Teixeira*, Synth. Commun. **1975**, 396.
- ⁹⁾ *W. Reppe*, Liebigs Ann. Chem. **596**, 141 (1955).
- ¹⁰⁾ *U.-J. Zahorszky und H. Musso*, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1777.

[376/84]