

Polysulfonylamine. XLIX [1]**Direkte C-Tritylierung von Acetonitril und Aceton mit $(C_6H_5)_3CCl/AgN(SO_2CH_3)_2$ und Festkörperstruktur von Tritylaceton**

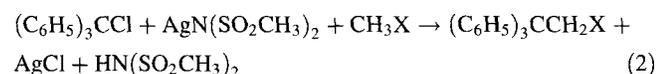
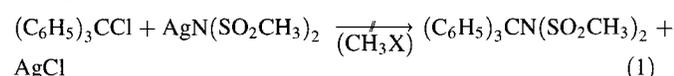
Armand Blaschette, Wiebke Schaper, Peter G. Jones und Ilona Lange

Braunschweig, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität

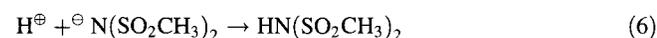
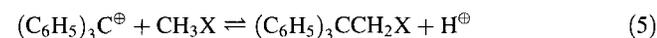
Eingegangen am 10. März 1993

Polysulfonylamine. XLIX. Direct C-Tritylation of Acetonitrile and Acetone with $(C_6H_5)_3CCl/AgN(SO_2CH_3)_2$ and Solid-State Structure of Tritylacetone

Die hier beschriebenen Ergebnisse sind ein Zufallsbefund. Ursprüngliches Ziel war die Synthese von N-Trityldisulfonylaminen $(C_6H_5)_3CN(SO_2R)_2$, einer noch unbekannt Substanzklasse, durch Metathese von Triphenylchlormethan mit Silberdisulfonylamiden. Als Ag-Salz kam Silberdimesylamid zur Verwendung, als Reaktionsmedium zuerst das bei analogen Metathesen vielfach bewährte Acetonitril [2], in welchem $AgN(SO_2CH_3)_2$ gut, Tritylchlorid hingegen nur spärlich löslich ist. Um ein homogenes Reaktandensystem zu gewährleisten, wurden weitere Umsetzungen in Aceton vorgenommen. In beiden Fällen zeigte sich, daß die Reaktion nicht im angestrebten Sinne (Gl. 1), sondern selektiv unter C-Tritylierung des jeweiligen Lösemittels (Gl. 2) verläuft:

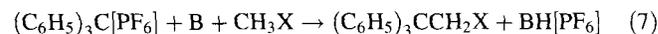
1: X = CN; 2: X = C(O)CH₃

Die bekannten Verbindungen **1** und **2** entstehen mit quantitativer Ausbeute bezogen auf die in äquimolaren Mengen eingesetzten Reaktanden $(C_6H_5)_3CCl$ und $AgN(SO_2CH_3)_2$. CH_3X war jeweils im Überschuß vorhanden und diente als Substrat und als Solvens. Die Gleichungen (3) bis (6) beschreiben den vermutlichen Reaktionsmechanismus:



Die Dissoziation (3) wird durch die Ausfällung von unlöslichem Silberchlorid, die Tritylierungsreaktion (5) durch das als Protonenakzeptor wirkende Dimesylamid-Anion gefördert. Das Koprodukt $HN(SO_2CH_3)_2$ (Dimesylamin, Methansulfonsäureimid) bleibt in Lösung, kann jedoch wegen seiner Unlöslichkeit in Petrolether bequem von **1** bzw. **2** abgetrennt werden.

Die unten beschriebenen Verfahrensweisen sind nicht optimiert. Wir beabsichtigen auch nicht, das synthetische Potential der neuartigen C-Tritylierungsreaktion weiter zu untersuchen, sehen in ihr jedoch eine interessante Alternative zu einem anderen Verfahren, mit dem sich Substrate des Typs CH_3X und CH_2XY (X, Y = elektronegativer Substituent) mit Tritylhexafluorophosphat in Gegenwart einer sterisch abgeschirmten Stickstoffbase B (z. B. 2,4,6-Collidin) direkt C-tritylieren lassen [3]:



Bevor wir die Mitwirkung der Lösemittel und damit den tatsächlichen Reaktionsverlauf in den zu untersuchenden Systemen richtig erkannt hatten, fielen Einkristalle der Verbindung **2** an, die sich für eine Konstitutionsaufklärung durch Röntgenstrukturanalyse anboten.

Kristalldaten von 2: $C_{22}H_{20}O$ (300,38 g mol⁻¹); farblose Tafel 0,95 × 0,80 × 0,45 mm³ aus CH_2Cl_2 /Petrolether (1/1) bei -20 °C; orthorhombisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁, a = 864,9 (3), b = 964,6 (4), c = 1967,8 (8) pm, U = 1,6417 nm³, Z = 4, D_x = 1,215 Mg m⁻³, λ(Mo-Kα) = 71,073 pm, μ = 0,07 mm⁻¹, F(000) = 640, T = 173 K.

Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 1, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in Tabelle 2 zusammengestellt. Abb. 1 zeigt die Struktur des Moleküls. Die Konformation der Acetylgruppe und die Orientierungen der Phenylringe werden durch folgende Torsionswinkel beschrieben: C(1)-C(2)-C(3)-C(4) 157,7(2), C(1)-C(2)-C(3)-O -24,2(2); C(2)-C(1)-C(11)-C(12) -48,3(2), C(2)-C(1)-C(21)-C(26) -25,2(2), C(2)-C(1)-C(31)-C(36) -53,8(2)°.

Tabelle 1 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
O	539(2)	205.2(12)	3235.4(7)	42.6(3)
C(1)	1867(2)	3020(2)	3559.9(8)	25.0(3)
C(2)	152(2)	2659(2)	3390.3(8)	28.3(3)
C(3)	-342(2)	1154(2)	3354.1(9)	31.3(4)
C(4)	-2034(2)	908(2)	3453.8(12)	50.0(5)
C(11)	1864(2)	4530(2)	3824.9(8)	26.5(3)
C(12)	1074(2)	5541(2)	3460.0(9)	32.3(4)
C(13)	989(2)	6904(2)	3685.6(10)	39.0(4)
C(14)	1715(2)	7279(2)	4280.3(10)	40.7(5)
C(15)	2553(2)	6310(2)	4638.5(9)	39.7(4)
C(16)	2629(2)	4937(2)	4413.0(8)	33.3(4)
C(21)	2924(2)	2966(2)	2930.0(8)	26.6(3)
C(22)	4294(2)	3718(2)	2914.5(9)	35.4(4)
C(23)	5297(2)	3643(2)	2367.3(10)	43.1(5)
C(24)	4940(2)	2821(2)	1816.9(10)	44.3(5)
C(25)	3574(2)	2091(2)	1815.9(9)	41.5(4)
C(26)	2576(2)	2157(2)	2366.0(8)	34.4(4)
C(31)	2426(2)	2016(2)	4114.5(8)	25.9(3)
C(32)	3732(2)	1197(2)	4043.1(9)	30.4(4)
C(33)	4184(2)	291(2)	4557.0(9)	35.3(4)
C(34)	3339(2)	192(2)	5146.7(9)	38.1(4)
C(35)	2031(2)	1001(2)	5224.1(9)	38.3(4)
C(36)	1571(2)	1899(2)	4714.2(8)	34.2(4)

Die Bindungsabstände und -winkel am Carbonyl-Kohlenstoffatom des Acetons werden durch die Einführung des Trityl-Substituenten nicht wesentlich verändert. Sie entsprechen ziemlich genau den Werten, die für gasförmiges Aceton

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) für Tritylacetone (2)

C(3)-O	121,3(2)	C(1)-C(11)	154,8(2)
C(3)-C(4)	149,5(3)	C(1)-C(21)	154,1(2)
C(3)-C(2)	151,5(2)	C(1)-C(31)	153,7(2)
C(1)-C(2)	156,0(2)	$C_{ar}-C_{ar}$	137,5(3) bis 139,8(3)
O-C(3)-C(4)	121,4(2)	C(21)-C(1)-C(31)	111,34(13)
O-C(3)-C(2)	123,7(2)	C(1)-C(11)-C(12)	119,16(14)
C(2)-C(3)-C(4)	115,0(1)	C(1)-C(11)-C(16)	123,04(14)
C(1)-C(2)-C(3)	119,50(13)	C(1)-C(21)-C(22)	120,40(14)
C(2)-C(1)-C(11)	106,28(12)	C(1)-C(21)-C(26)	122,2(2)
C(2)-C(1)-C(21)	112,59(13)	C(1)-C(31)-C(32)	122,93(14)
C(2)-C(1)-C(31)	108,10(13)	C(1)-C(31)-C(36)	118,9(2)
C(11)-C(1)-C(21)	107,66(12)	$C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}$	117,4(2) bis 121,6(2)
C(11)-C(1)-C(31)	110,77(13)		

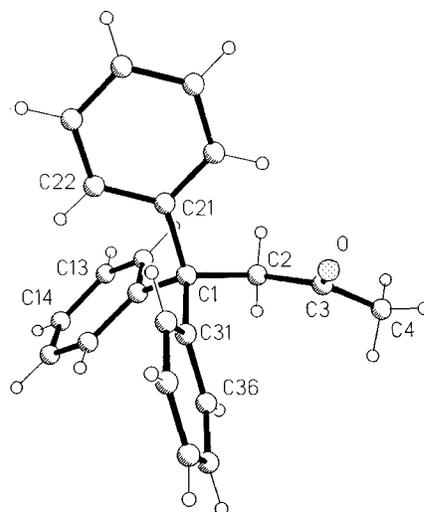


Abb. 1 Struktur von Tritylacetone (2) im Kristall. Radien sind willkürlich

aus Elektronenbeugungs- und mikrowellenspektroskopischen Messungen ermittelt wurden [4]; ferner liegen die Bindungsabstände C(3)-O, C(3)-C(2) und C(3)-C(4) in der Nähe der Mittelwerte für $C(sp^2)=O$ (121,0 pm) bzw. $C(sp^3)-C(sp^2)$ (151,1 pm) in Festkörperstrukturen von Ketonen [5]. Signifikant ist allenfalls die geringfügige Dehnung des C(3)-C(2)-Abstands zur substituierten Methylgruppe (151,5 pm) gegenüber dem C(3)-C(4)-Abstand zur unsubstituierten CH_3 -Gruppe (149,5 pm).

Der sterische Einfluß der sperrigen Tritylgruppe äußert sich in dem ungewöhnlich großen C-C-C-Winkel von $119,5^\circ$ am Methylen-Kohlenstoffatom und in dem relativ langen Bindungsabstand von 156,0 pm zwischen dem Methylen- und dem quartären Kohlenstoffatom; letzterer übertrifft den Mittelwert für $(C)_3C-CH_2$ -Abstände in Festkörperstrukturen [5] um 2,6 pm. Trotz dieser Effekte ist der intramolekulare nichtbindende Abstand $O \cdots C(31)$ mit 295 pm im Vergleich zum konventionellen van der Waals-Abstand von 322 pm [6] immer noch ziemlich klein. Ein weiterer kurzer intramolekularer Kontakt ist $O \cdots C(26)$ mit 310 pm.

Die Bindungswinkel am quartären Kohlenstoffatom C(1) betragen $106,3$ bis $112,6^\circ$ (Mittelwert $109,5^\circ$). Der mittlere C(1)- C_{ar} -Abstand von 154,2 pm liegt geringfügig über dem Mittelwert 152,7 pm für $(c)_3C-C_{ar}$ -Abstände in Festkörperstrukturen [5].

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Beschreibung der Versuche

Tritylchlorid (Fluka) wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Zur Darstellung von Silberdimesylamid s. Lit. [2, 7]. Umsetzungen unter Ausschluß von Licht, Feuchtigkeit und Sauerstoff. 1H -NMR (200 MHz) und ^{13}C -NMR (50,3 MHz): Bruker AC-200.

β, β, β -Triphenylpropionitril (1)

Zu einer Lösung von 5,6 g (20 mmol) $AgN(SO_2CH_3)_2$ in 80 ml Acetonitril tropft man unter kräftigem Rühren eine Suspension

von 5,6 g (20 mmol) Tritylchlorid in 30 ml Acetonitril. Das Gemisch wird zwei Tage unter Rückfluß erhitzt. AgCl wird abfiltriert, das Filtrat bei vermindertem Druck vom Solvens befreit, der Rückstand in 100 ml Petrolether suspendiert und das darin unlösliche Dimesylamin nach 30 min Rühren abfiltriert. Das Filtrat wird bei vermindertem Druck zur Trockne eingeeengt, der gelbliche Rückstand in CH_2Cl_2 /Petrolether (1/1) gelöst und das Produkt bei -20°C auskristallisiert. Gelbe Kristalle; Ausbeute 5,54 g (98 %); Fp. 139°C (Lit.: 140°C [3], $139,5\text{--}140^\circ\text{C}$ [8], $137\text{--}139^\circ\text{C}$ [9]). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): $\delta = 3,73$ (s; 2 H, $-\text{CH}_2-$), $7,1\text{--}7,4$ (15 H, H_{ar}); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): $\delta = 31,64$ ($-\text{CH}_2-$), $55,79$ (CN), $128,03/129,25/129,57$ (C_{ar}), $146,24$ (quart. C). Elementaranalyse (ber. Werte in Klammern): $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}$ ($283,37 \text{ g mol}^{-1}$), C 88,95 (89,01), H 6,20 (6,05), N 4,53 (4,94)%. Zur chromatographischen Feinreinigung (\rightarrow farbloses Produkt) s. Lit. [3].

1,1,1-Triphenylbutan-3-on (Tritylaceton) (2)

Zu einer Lösung von 5,6 g (20 mmol) $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ in 80 ml Aceton tropft man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 5,6 g (20 mmol) Tritylchlorid in 50 ml Aceton. Dabei ändert sich die Farbe von Gelb über Olivgrün und Braun nach Gelborange, während farbloses AgCl ausfällt. Nach einer Reaktionszeit von 48 h wird wie bei **1** weiterverfahren. Gelbstichige Kristalle; Ausbeute 5,88 g (98 %); Fp. 140°C (Lit.: 143°C [3], $141\text{--}142^\circ\text{C}$ [10], $140\text{--}143^\circ\text{C}$ [11]). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): $\delta = 1,89$ (s; 3 H, CH_3), $3,95$ (s; 2 H, $-\text{CH}_2-$), $7,1\text{--}7,3$ (15 H, H_{ar}); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): $\delta = 32,03$ (CH_3), $54,15$ ($-\text{CH}_2-$), $126,95/128,65/130,08$ (C_{ar}), $148,11$ (quart. C), $206,83$ (CO). Elementaranalyse (ber. Werte in Klammern): $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$ ($300,38 \text{ g mol}^{-1}$), C 88,73 (87,96), H 6,88 (6,71)%. Zur chromatographischen Feinreinigung ($\rightarrow\rightarrow$ farbloses Produkt) s. Lit. [3].

Röntgenstrukturbestimmung

Datensammlung und -reduktion. Der Kristall wurde in Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ R3 mit LT-2-Tieftemperaturzusatz). Bis $2\theta_{\text{max}} 55^\circ$ wurden 4126 Reflexe gemessen, davon 3798 unabhängig ($R_{\text{int}} 0,015$). Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im Bereich $2\theta 20\text{--}23^\circ$ verfeinert. **Strukturlösung und -verfeinerung:** Es wurden die Programmsysteme „Siemens SHELXTL PLUS“ sowie „SHELXL-92“ verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F^2 verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Die absolute Struktur wurde nicht bestimmt. Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt, wobei $F_{\text{korr}} = F/[1 +$

$0,001 \times F^2 \lambda^3 / \sin 2\theta]^{0,25}$; der verfeinerte Wert von x betrug $0,040(2)$. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0342 P)^2 + 0,4321 P]$, wobei $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$. Der endgültige Wert von $wR(F^2)$ betrug $0,094$, mit einem konventionellen $R(F) = 0,039$. 210 Parameter; S 1,05; max. $\Delta/\sigma < 0,001$; max. $\Delta\rho 0,16 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$.

Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse (H-Atom-Koordinaten, vollständige Bindungslängen und -winkel, anisotrope Auslenkungsparameter, Strukturaktoren) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummer CSD 400 103 angefordert werden.

Literatur

- [1] XLVIII. Mitt.: A. Blaschette, J. Dalluhn, A. Fischer, P. G. Jones, Z. Kristallogr., im Druck
- [2] A. Blaschette, P. G. Jones, T. Hamann, M. Näveke, D. Schomburg, H. K. Cammenga, M. Epple, I. Steppuhn, Z. Anorg. Allg. Chem. **619** (1993) 912 und dort zitierte Literatur
- [3] G. Bidan, G. Cauquis, M. Genies, Tetrahedron **35** (1979) 177
- [4] T. Iijima, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43** (1970) 1049; **45** (1972) 3526
- [5] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II **1987**, 1
- [6] A. Bondi, J. Phys. Chem. **68** (1964) 441
- [7] H. K. Cammenga, M. Epple, A. Blaschette, M. Näveke, Thermochim. Acta **151** (1989) 171
- [8] L. Hellermann, R. L. Garner, J. Am. Chem. Soc. **68** (1946) 819
- [9] M. Schorr, Liebigs Ann. Chem. **661** (1963) 157
- [10] H. O. House, W. L. Respess, G. M. Whitesides, J. Org. Chem. **31** (1966) 3128
- [11] B. P. Branchaud, J. Org. Chem. **48** (1983) 3531

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. A. Blaschette
 Prof. Dr. P. G. Jones
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 der Technischen Universität
 Hagenring 30
 D-38106 Braunschweig