

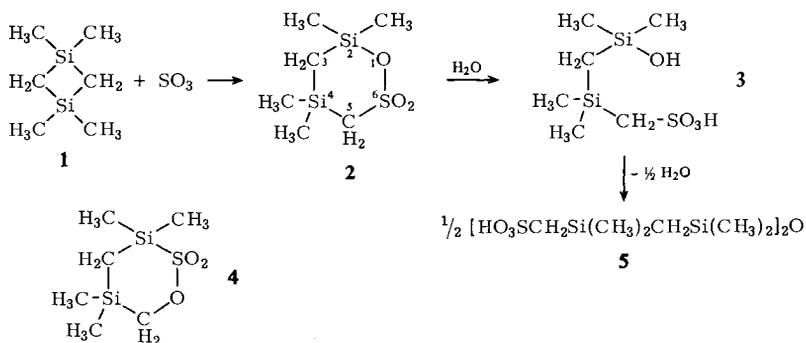
Hubert Schmidbaur, Ludwig Sechser und Max Schmidt

Notiz über eine Ringerweiterungsreaktion durch SO₃-Einschiebung

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 2. Juli 1968)

In einer umfangreicheren Arbeit¹⁾ konnte vor kurzem gezeigt werden, daß Schwefeltrioxid zur Einlagerung in Metall-Kohlenstoff-Bindungen befähigt ist. Dieses Reaktionsprinzip wurde nun auch für Ringerweiterungsreaktionen herangezogen. Dabei wurde gefunden, daß das stark gespannte Ringsystem des 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disila-cyclobutans (**1**)²⁾ schon unter milden Bedingungen SO₃ in der Weise zu addieren vermag, daß eine Ringerweiterung um die Elemente Schwefel und Sauerstoff eintritt. Die Struktur des Produkts **2** ist durch analytische und spektroskopische Untersuchungen gesichert. Sie entspricht der eines cyclischen Sulfonsäure-silylesters. Die Silanolsulfonsäure **3**, aus der man sich **2** durch innermolekulare Veresterung entstanden denken kann, wird durch Hydrolyse von **2** in kaltem Wasser gebildet. Sie kondensiert sich dabei aber zum Teil zum entsprechenden Siloxan **5**. **3** und **5** zeigen erwartungsgemäß stark oberflächenaktive Eigenschaften. Sie sind aus der wäßrigen Lösung nicht wasserfrei erhältlich. Die NMR-Spektren der Lösungen zeugen jedoch von ihrer Existenz ebenso wie das titrimetrisch ermittelte Äquivalentgewicht.



Die im Prinzip mögliche Alternative einer Struktur **4** kann ausgeschlossen werden: An einfachen Beispielen ist gezeigt worden, daß SO₃-Einschiebungen in Si–C-Bindungen immer so erfolgen, daß das elektrophile Schwefelatom des SO₃ an das (partiell negativierte) Kohlenstoffatom tritt¹⁾. Überdies müßte sich **4** bei der Hydrolyse völlig anders verhalten als **2**. Die Labilität der Si–S-Bindung sollte bei der Hydrolyse zu einem Schwefligsäureester, nicht aber zu einer Sulfonsäure führen.

¹⁾ H. Schmidbaur, L. Sechser und M. Schmidt, Z. organomet. Chem., im Druck.

²⁾ W. H. Knoth und R. V. Lindsey, J. org. Chemistry **23**, 1392 (1958); G. Fritz, W. Kemmerling, G. Sonntag, H. J. Becher, E. A. V. Ebsworth und J. Grobe, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 10 (1963).

Beschreibung der Versuche

2.2.4.4-Tetramethyl-1-oxa-2.4-disila-6-thia-cyclohexan-6.6-dioxid (**2**): 4.30 g 1.1.3.3-Tetramethyl-1.3-disila-cyclobutan (**1**) (30 mMol) werden in 20 ccm Methylenchlorid gelöst und auf -78° abgekühlt. Unter Rühren wird dann langsam eine Lösung von 2.00 g Schwefeltrioxid (25 mMol) in 30 ccm CH₂Cl₂ zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird aufgetaut und 30 Min. unter Rückfluß erwärmt. Die Destillation liefert nach einem Vorlauf von CH₂Cl₂ und überschüss. **1** beim Sdp._{0.2} 83–84° **2** als farblose Flüssigkeit, die bald kristallisiert, Schmp. 35–37°. Ausb. 5.37 g (96%, bez. auf SO₃).

C₆H₁₆O₃SSi₂ (224.4) Ber. C 32.11 H 7.18 S 14.29
Gef. C 32.00 H 7.21 S 13.95
Mol.-Gew. 225 (ebullioskop. in Benzol)

Bei vorsichtiger Hydrolyse einer gewogenen Probe von **2** entsteht eine stark saure Lösung, deren acidimetrische Titration ein Äquivalentgewicht von 223 ergibt (Ber. 224.4).

¹H-NMR (CCl₄, TMS int.; Varian A 60, 60 MHz; 35°; in Hz): δSiCH₂S –165 (2H), δOSi(CH₃)₂C –24.5 (6H), δCSi(CH₃)₂C –18.5 (6H), δSiCH₂Si –11.0 (2H).

IR (Reinsubstanz zwischen KBr, 35°): 1335 und 1183 (νSO₂) [vgl. dazu l.c.³⁾]; 701 und 642/cm (νSiC₂).

Die stark saure wäßr. Lösung von **2** schäumt sehr stark beim Schütteln oder Kochen. Ihr NMR-Spektrum zeigt eine Reihe von Signalen, die einem Gemisch von **3** und **5** zukommen müssen, da sie in 2 Gruppen zu je vier Linien geordnet werden können. Ihre Intensitäten verändern sich mit der Erhitzungsdauer, und die Werte der chemischen Verschiebung sind wegen starker Konzentrationseffekte nicht charakteristisch. Ein Konzentrat zeigt im IR-Spektrum eine starke Bande bei 1047/cm (νSiOSi!). Es werden keine Anzeichen für das Vorliegen von Sulfit-Schwefel gefunden.

³⁾ E. M. Philbin, E. R. Stuart, R. T. Timoney und T. S. Wheeler, J. chem. Soc. [London] **1956**, 4414, geben IR-Daten für cyclische Sulfonsäureester.