

α -Sulfonyl-äther, 8¹⁾

Abhängigkeit der Zerfallsrichtung von α -Sulfinyloxy-äthern vom Reaktionsmedium

Kurt Schank* und Hans-Georg Schmitt

Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 11. März 1974

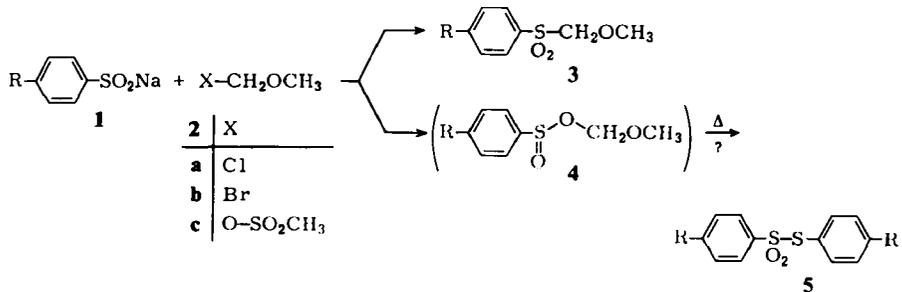
Methoxymethylierung von Sulfinat-Anionen erfolgt je nach Reaktionsbedingungen bevorzugt am S oder am O. Im Gegensatz zu den Produkten der *S*-Alkylierung erweisen sich die Produkte der *O*-Alkylierung, die α -Sulfinyloxy-äther **4**, als instabil. Über den Verlauf des Zerfalls von **4** in saurem, „neutralem“ und alkalischem Medium wird berichtet.

α -Sulfonyl Ethers, 8¹⁾

Dependence of the Direction of Decomposition of α -Sulfinyloxy Ethers on the Reaction Conditions

Depending on reaction conditions methoxymethylation of sulfinat anions proceeds preferentially at the S or at the O atom. In contrast to the products of *S*-alkylation the products of *O*-alkylation, the α -sulfinyloxy ethers **4**, are unstable. The direction of the decomposition of **4** in acid, „neutral“, and alkaline medium is discussed.

Bei bisherigen Methoxymethylierungen von Sulfinat-Anionen galt das Interesse ausschließlich der *S*-Alkylierung mit möglichst hoher Ausbeute an α -Sulfonyläthern²⁾. Die daneben ablaufende *O*-Alkylierung³⁾ konnte jedoch nie ganz unterdrückt werden, und die Thermolyse der dabei mitgebildeten sehr instabilen α -Sulfinyloxy-äther **4** in Gegenwart von **1** lieferte als leicht isolierbare Folgeprodukte die meist gut kristallisierenden Thioisulfonate **5**:



1) 7. Mittel.: K. Schank, R. Wilmes und G. Ferdinand, Int. J. Sulfur Chem. **A8** (1973), i. Druck; K. Schank, H. Hasenfratz und A. Weber, Chem. Ber. **106**, 1107 (1973).

2) K. Schank und A. Weber, Chem. Ber. **105**, 2188 (1972).

3) R. J. Mulder, A. M. van Leusen und J. Strating, Tetrahedron Lett. **1967**, 3061; K. Schank, Liebig's Ann. Chem. **714**, 117 (1968).

Um die Eigenschaften der bisher nur angenommenen Sulfinyloxy-äther **4** genau kennenzulernen, wurde nach Bedingungen gesucht, unter denen die bisher stets erwünschte Bildung der Sulfone **3** zurückgedrängt werden konnte. Dazu wurden folgende Reaktionsbedingungen festgelegt:

1) Als Lösungsmittel diente absol. Frigen 11 wegen seiner Eignung zur unmittelbaren Aufnahme von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ohne störende Signale aus dem Reaktionsgemisch einerseits und wegen seines niedrigen Siedepunkts (23.8°C) andererseits.

2) Wegen besonders günstiger Signalpositionen in den Reaktionsprodukten wurde absol. wasserfreies Natrium-*p*-chlorbenzolsulfonat (**1**, $\text{R} = \text{Cl}$) den zunächst in orientierenden Versuchen verwendeten **1** ($\text{R} = \text{H}$) und **1** ($\text{R} = \text{CH}_3$) vorgezogen.

3) Die Methoxymethylierungsmittel **2** mußten weitestgehend frei von HX sein, weil sonst mit **1** freie Sulfinensäure gebildet wird, die unter Weiterreaktion zum Pseudoanhydrid **19** Wasser in Freiheit setzen kann⁴⁾; da im α -Chloräther **2a** das Chlorid unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine zu schlechte Austrittsgruppe darstellt und überwiegend der α -Sulfonyläther **3** gebildet wird, wurde nur mit **2b** und **2c** umgesetzt.

4) Insgesamt wurde in speziell getrockneten Geräten und in einer Glovebox unter trockenem Stickstoff gearbeitet.

Herstellung des α -Sulfinyloxy-äthers **4**

Die Reaktion des α -Bromäthers **2b** mit einem Überschuß an Natrium-*p*-chlorbenzolsulfonat (**1**) bei 0°C ergab bei zahlreichen Ansätzen jeweils quantitativen Umsatz (Kontrolle: a) Bestimmung des gebildeten Natriumbromids; b) völliges Verschwinden der Methylenprotonen von **2b** im NMR-Spektrum einer Probe), das *O/S*-Alkylierungsverhältnis wechselte jedoch dabei trotz großer Bemühungen um gleiche Ausgangsbedingungen zwischen 55/45 und 65/35. Da Sulfinensäureester unter Protonenkatalyse zu Sulfonen umlagern können⁵⁾, lag auch hier der Verdacht nahe, daß die Unsicherheit im Sulfinester/Sulfon-Verhältnis durch Protonen bewirkt würde. Durch starke Spülung des Reaktionsgemisches mit trockenem Stickstoff, der den im Bromäther gelösten Bromwasserstoff mitriß, konnte das Verhältnis auf 80/20 verbessert werden, Zugabe von wenig Natriumhydrid zum Reaktionsgemisch ließ die Ausbeute an Sulfinyloxy-äther **4** auf das optimale und reproduzierbare Verhältnis von 86/14 ansteigen. Daraus folgt, daß bei den bisher gefundenen Ausbeuten an α -Sulfonyläthern nur ein Teil durch direkte *S*-Alkylierung des Sulfinats, der Rest durch Protonenkatalysierte Umlagerung aus dem isomeren α -Sulfinyloxy-äther **4** entstanden war.

Wegen der Zersetzlichkeit von **4** waren die Ausbeuteangaben für **3** in der Vergangenheit naturgemäß ziemlich unsicher, hingen sie doch von zahlreichen schwer kontrollierbaren Faktoren ab.

Die Ermittlung des **4**:**3**-Verhältnisses erfolgte sehr einfach aus den Integrationen der ausreichend weit auseinander liegenden Signale der Methylen- (**3**: $\delta = 4.44$ ppm, 2H, s; **4**: $\delta = 5.10$ ppm, 2H, s) bzw. Methylprotonen (**3**: $\delta = 3.67$ ppm, 3H, s; **4**: $\delta = 3.37$ ppm, 3H, s).

⁴⁾ J. L. Kice und N. E. Pawlowski, J. Org. Chem. **28**, 1162 (1963).

⁵⁾ O. Hinsberg, Ber. Deut. Chem. Ges. **18**, 2493 (1885); J. L. Kice und G. Guaraldi, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 5236 (1966); D. Darwish und R. McLaren, Tetrahedron Lett. **1962**, 1231.

Untersuchungen von Kice und Mitarb.¹⁰⁾ durch die Isolierung von **5** und **7** (als Aniliniumsalz) mit Sicherheit anzunehmen sein. Der Sulfin säureester **21** wurde durch unabhängige Synthese aus **12** und Diazomethan¹²⁾ hergestellt und identifiziert.

Im Verlauf zahlreicher Umsetzungen ergaben sich für den *säurekatalysierten Zerfall von 4 in Abwesenheit von Luftfeuchtigkeit* folgende Prozentmittelwerte an gefundenen Reaktionsprodukten, die aus NMR-Messungen bzw. nach Aufarbeitung präparativ ermittelt wurden (mit Ausnahme des Formaldehyds, der schon während der Umlagerung teils als Gas entwich und teils am Glas polymerisierte):

| Produkt | Anteil (%) | Charakteristische NMR-Daten (δ in ppm, CFCI ₃ , TMS) im Reaktionsgemisch |
|-----------|------------|---|
| 3 | 33.8 | 4.44 (2H, s); 3.66 (3H, s) |
| 5 | 2.4 | uncharakteristisch |
| 7 | 2.4 | uncharakteristisch |
| 17 | 16.9 | 4.49 (2H, s); 3.30 (6H, s) |
| 18 | 24.2 | 4.78 (2H, s); 4.50 (2H, s); 3.30 (3H, s) |
| 21 | 20.3 | 3.42 (3H, s) |

Aufgrund der gegenseitigen Verschiebungswirkung der verschiedenen Komponenten bezüglich ihrer Signale im Gemisch mußte eine korrekte Zuordnung der einzelnen Signale, die sich gelegentlich überlagerten, so getroffen werden, daß der jeweiligen Probe des Zerfallsgemisches einige Milligramm der entsprechenden Vergleichssubstanz zugegeben wurden. So konnte die Identität anhand exakter Signalüberlagerungen festgestellt werden. Die aromatischen Protonen waren für dieses Verfahren nicht sonderlich geeignet.

In *völliger Abwesenheit von Protonen und von Luftfeuchtigkeit* erwies sich **4** bei Raumtemperatur in Frigen 11 über wenig Natriumhydrid längere Zeit als stabil und konnte sogar aufgrund seines relativ hohen Dampfdrucks (charakteristischer Geruch!) zusammen mit dem Lösungsmittel und gebildetem Dimethoxymethan (**17**) partiell in eine Kühlfalle i. Vak. abdestilliert werden. Feuchtigkeitsspuren in der Kühlfalle genügten dann jedoch schon, um den bekannten Zerfall innerhalb kurzer Zeit einzuleiten.

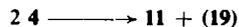
2) Zersetzung in „neutralem“ Medium

Ursprünglich war in Analogie zu den Beobachtungen von Maricich und Harrington⁹⁾ am Sulfin säureester **9** auch hier die Bildung des Bis(methoxymethyl)äthers (**11**) erwartet worden. Seine Bildung konnte hier NMR-spektroskopisch nur dann beobachtet werden, wenn jegliche Säurespuren im Reaktionsgemisch mit Natriumhydrid entfernt worden waren. Es gelang nur in einem einzigen Fall, den sehr empfindlichen Äther **11** in größerer Menge anzureichern und auch gaschromatographisch zu charakterisieren. In diesem Fall war nur mit Spuren an Natriumhydrid behandelt

¹²⁾ F. Arndt und H. Scholz, Liebigs Ann. Chem. 510, 62 (1934).

worden. Es ist anzunehmen, daß dies unbefriedigende Ergebnis auf die hohe Empfindlichkeit des Äthers **11** nicht nur gegen Säuren, sondern, wie auch gefunden wurde, gegenüber Natriummethylat zurückzuführen ist. Alle Versuche, **11** aus Bis-(chloromethyl)äther und Natriummethylat nach gegebener Literaturvorschrift¹³⁾ herzustellen, scheiterten spätestens beim Destillationsversuch. Erst die Umsetzung mit methanolischer Kalilauge¹⁴⁾ führte reproduzierbar zum Erfolg.

In obigem Versuch wurde zunächst ein langsames Absinken (bis etwa zur Hälfte) der Signale des Sulfinsäureesters **4** im NMR-Spektrum im Verlauf einiger Tage bei Raumtemperatur beobachtet, verbunden mit dem Auftreten der beiden charakteristischen Signale von **11** ($\delta = 4.62$ ppm, 2H, s; 3.32, 3H, s). An **17** und **21** wurden in dieser Zeit nur unwesentliche Mengen gebildet. Dann jedoch — möglicherweise durch Feuchtigkeitsspuren trotz verschlossenem Gefäß ausgelöst — trat auf einmal rascher Abbau der Signale von **4** und **11** auf unter stetigem Anwachsen der Signale von **17**, **18** und **21**, wie sie auch bei Protonenkatalyse gefunden worden waren. Zu Beginn dürfte hier eine Disproportionierung ähnlich dem Befund von *Maricich* und *Harrington*⁹⁾ abgelaufen sein:



Die Umlagerung von **19** unter milden Bedingungen zu **20** wurde eingehend untersucht, ebenso wurde beobachtet, daß Verbindungen wie das Arylsulphenylsulfonat **20** Äther unter α -Substitution und Bildung von Sulfonsäure angreifen können¹⁰⁾. Unter diesen Gesichtspunkten wäre jedoch eine *Neutralreaktion* infolge autogener Säurebildung kaum in größerem Umfang zu verwirklichen, was vielen vergeblichen Reproduktionsversuchen Rechnung tragen würde. In Gegenwart des jeweils verwendeten Überschusses an **1** muß darüber hinaus **20** in bekannter Weise zu **5** und dem Natriumsalz der Sulfonsäure **7** reagieren. Für die primäre Disproportionierung kann aufgrund sehr problematischer Ausgangsbedingungen ein radikalischer Zerfallsmechanismus nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, doch scheint hier ein durch anwesende Nucleophile (Br^- , ArSO_2^- , ArSO_3^-) katalysierter Ablauf wahrscheinlicher zu sein, weil beim Erwärmen der unter größtmöglichem Ausschluß von Verunreinigungen hergestellten Lösung von **4** in CFCl_3 über festem Natriumhydrid immer die Bildung kleiner Mengen **11** durch NMR festzustellen war, weiterer Zerfall jedoch auch bei längerem Erwärmen nicht meßbar auftrat. Für die Umlagerung von **19** registrierten *Bredereck* und Mitarbb. nur in *stark polarem* Medium das Auftreten freier Radikale¹⁵⁾.

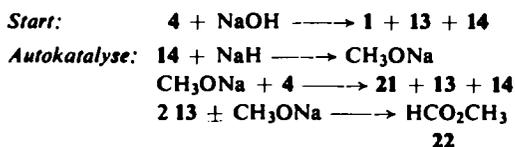
3) Zersetzung in alkalischem Medium

Wurde die Lösung von **4** in Frigen 11 in Gegenwart von Natriumhydrid im Überschuß kurze Zeit dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, so entstanden als Hauptprodukte raschen Zerfalls der Sulfinsäure-methylester **21** und Ameisensäure-methylester (**22**) ($\delta = 7.96$ ppm, 1H, s; 3.68, 3H, s):

¹³⁾ *M. Descudé*, C. R. Acad. Sci. **138**, 1705 (1904); *J. Löbering* und *A. Fleischmann*, Ber. Deut. Chem. Ges. **70**, 1680 (1937).

¹⁴⁾ *A. Rieche* und *H. Gross*, Chem. Ber. **93**, 63 (1960).

¹⁵⁾ *H. Bredereck*, *A. Wagner*, *H. Beck* und *R.-J. Klein*, Chem. Ber. **93**, 2736 (1960).



Die Bildung des Esters **22** wurde dann nicht beobachtet, wenn der Lösung von **4** in Gegenwart eines Überschusses an Natriumhydrid die molare Menge Wasser zugesetzt wurde. In diesem Fall wurde nur die Bildung von **21** und **13** beobachtet, etwaiger Ester **22** dürfte hier (falls überhaupt entstanden) sofort zu Natriumformiat und Methanol verseift worden sein.

Zusammenfassend kann aufgrund des unterschiedlichen Reaktionsablaufs bei der Zersetzung des aktivierten Sulfin säureesters **4** folgender Schluß gezogen werden:

Prinzipiell ergibt sich bei α -Sulfinyloxy-äthern die Möglichkeit einer nucleophilen Substitution am Acetalkohlenstoff unter C—O-Spaltung und am Sulfinylschwefel unter S—O-Spaltung.

In Gegenwart von Protonen laufen beide Spaltungen nebeneinander ab, wobei sich der protonierte Sulfinyloxy-äther einerseits wie ein verwandter α -Halogenäther, andererseits wie ein aktivierter Sulfin säureester verhält.

In stark alkalischem Medium wurde nur noch ein nucleophiler Angriff am Sulfinylschwefel (Umesterung mit Methylat) beobachtet.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für wertvolle Unterstützung, den *Farbwerken Hoechst* danken wir für die großzügige Überlassung von Frigen 11.

Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert, die NMR-Spektren wurden mit den Varian-Geräten A 60 und EM 360 in Frigen 11 (CFCl₃) als Lösungsmittel (TMS als innerer Standard) aufgenommen, die IR-Spektren mit dem Beckman IR 4. Die DC-Untersuchungen erfolgten auf mit Kieselgel GF₂₅₄ (nach Stahl) bestrichenen Platten von 0.25 mm Schichtdicke. Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Hewlett-Packard 5750-G an Carbowachssäulen durchgeführt. Für die SC-Trennungen wurde Kieselgel Woelm (0.063—0.2 mm) verwendet.

Natrium-p-chlorbenzolsulfinat (1): Die Herstellung erfolgte auf bekannte Weise¹⁶⁾. Nach Umkristallisieren aus Wasser wurde das Hydratwasser bei 120°C und 15 Torr im Vakuum-trockenschrank über P₂O₅ quantitativ entfernt.

(Brommethyl)methyläther (2b): 73.8 g (0.6 mol) Acetylbromid wurden unter Rühren und Durchleiten eines kräftigen Stroms trockenen Stickstoffs zu 38.5 g (0.5 mol) Dimethoxymethan (**17**) getropft. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wurde noch 1 h unter Rückfluß erhitzt und danach über eine 90-cm-Drehbandkolonne bei gutem Rücklauf destilliert. **2b** ging als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 84—86°C (Lit.¹⁷⁾ 87°C) über; Ausb. 42.2 g (88%), Verunreinigung an Essigsäure-methylester laut NMR-Test ca. 3.5%. NMR: $\delta = 5.64$ ppm, 2H, s; 3.47, 3H, s.

¹⁶⁾ F. Muth, in *Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 9, S. 306, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

¹⁷⁾ L. Henry, Ber. Deut. Chem. Ges. **26R**, 933 (1893).

Methyl(methylsulfonyloxymethyl)äther (2c): Herstellung in Anlehnung an Lit.⁶⁾. Die Zwischenstufe, das Essigsäure-methansulfonsäure-anhydrid, erwies sich als recht thermolabil und wurde zur Reinigung einer mehrfachen Kurzwegdestillation (Leybold-Heraeus KDL 1) unterworfen. Bei Übergangsbedingungen von 25°C/3.2 · 10⁻³ Torr (Öldiffusionspumpe) wurde das Anhydrid als farbloses Öl erhalten (nur noch 5.8% Verunreinigung an Methansulfonsäure-anhydrid), Ausb. 39% nach viermaliger KDL-Destillation. In CDCI₃ zeigten sich folgende Signale im NMR-Spektrum: $\delta = 3.33$ ppm, 3H, s; 2.28, 3H, s. Das Anhydrid wurde wie beschrieben mit Dimethoxymethan (17) weiterumgesetzt und lieferte 2c in 81.5proz. Ausb., nachdem alle leicht flüchtigen Bestandteile in einer Kurzwegdestillation bei Raumtemp./3.2 · 10⁻³ Torr entfernt worden waren. — NMR (in CDCI₃ mit TMS als innerem Standard): $\delta = 3.02$ ppm, 3H, s; 3.57, 3H, s; 5.30, 2H, s (Lit.⁶⁾: $\delta = 3.10$ ppm, 3.60, 5.38 ohne Angabe des Lösungsmittels).

(p-Chlorphenylsulfonyloxymethyl)methyläther (4)

Aus 1 und 2b: Alle Handhabungen wurden unter optimalem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Das Einfüllen des Bromäthers 2b in einen Tropftrichter und die abschließende Trennung der Reaktionslösung vom festen Rückstand erfolgte in einer Glovebox, die mit trockenem Stickstoff gefüllt war und zusätzlich mit P₂O₅ trockengehalten wurde. Das Lösungsmittel Frigen 11 wurde über P₂O₅ in einer völlig trockenen Destillationsapparatur absolutiert und destilliert.

Um größere Lösungsmittelverluste beim Durchleiten eines starken Stickstoffstroms durch die Reaktionslösung zu vermeiden, wurde der Reaktionsdreihalskolben mit einem Rückflußkühler versehen, dem ein Hahnaufsatz vorgeschaltet war, dessen Kühlfinger mit Trocken-eis beschickt wurde; an den Kühler wurde ein Trockenturm angeschlossen.

In 40 ml Frigen wurden 6.1 g (0.031 mol) 1 und 0.25 g (0.01 mol) Natriumhydrid gegeben; nach Kühlung im Eis/Salz-Bad auf <0°C wurden 3.75 g (0.03 mol) 2b unter Rühren im starken Stickstoffstrom zugetropft, noch 3 h bei 0°C weitergerührt und danach vom gebildeten Natriumbromid abfiltriert. Auswage des Salzurückstandes und NMR-Messung einer Probe der Lösung bestätigte quantitativen Umsatz. Aus der NMR-Messung ergab sich ein Anteil von 86% 4 neben 14% 3.

Aus 1 und 2c: Zur Suspension von 3 g (0.015 mol) 1 und 50 mg (0.002 mol) Natriumhydrid in 20 ml Frigen 11 wurden wie zuvor 1.87 g (0.0135 mol) 2c zugetropft. Nach 2 h wurde wie oben verfahren. Das NMR-Spektrum einer Probe der Lösung zeigte eine quantitative Bildung von 4 an: $\delta = 3.38$ ppm, 3H, s; 5.13, 2H, s; 7.60, 4H, d (in Gegenwart von 3 traten geringfügige Verschiebungen dieser Werte auf).

(p-Chlorphenylsulfonyloxymethyl)methyläther (6): Einer wie zuvor hergestellten Lösung von 4 wurden unter Rühren 6.2 g (ca. 1.5 Moläquiv.) trockene *m*-Chlorperbenzoesäure (85proz., techn., Aldrich) zugesetzt. Nach 30 min zeigte eine entnommene Lösungsprobe in der NMR-Aufnahme, daß die Signale von 4 verschwunden waren; dafür traten diejenigen von 6 neu auf: $\delta = 3.52$ ppm, 3H, s; 5.44, 2H, s.

Nach kurzem Stehenlassen der Lösung von 6 an der Luft bildete sich infolge Hydrolyse *p*-Chlorbenzolsulfonsäure (7), die unmittelbar aus dem Reaktionsgemisch mit Anilin als Aniliniumsalz gefällt wurde. Nach Umkristallisieren aus 1proz. Essigsäure wurden farblose Kristalle vom Schmp. 222°C (Lit.⁸⁾: 222–223°C) erhalten.

NMR-Spektrometrische Messungen des Zerfalls von 4

a) *Sauer katalysiert*: Wurde die Lösung von 4 wie zuvor beschrieben, jedoch ohne Zusatz von Natriumhydrid, hergestellt und dann 15 min unter Rückfluß erhitzt (Badtemp. 60°C) oder einige Stunden bei Raumtemp. sich selbst überlassen, so waren die NMR-Signale von 4

verschwunden. Die leicht flüchtigen Anteile Formaldehyd (**13**), Methanol (**14**), Dimethoxymethan (**17**) sowie teilweise der *p*-Chlorbenzolsulfinsäure-methylester (**21**) wurden zusammen mit dem Lösungsmittel bei 60°C/0.1 Torr in eine auf -80°C gekühlte Vorlage destilliert und daraus durch GC charakterisiert. Im Rückstand wurde durch DC der *p*-Chlorbenzolphiothiosulfonsäure-*S*-(*p*-chlorphenylester) (**5**), der Ester **21** und (*p*-Chlorphenylsulfonyl)methanol (**15**) erfaßt. Die gebildete Sulfonsäure **7** wurde auch hier wieder unmittelbar aus dem Reaktionsgemisch als schwerlösliches Aniliniumsalz gefällt. Durch säulenchromatographische Trennung (stationäre Phase Kieselgel, Fließmittel Toluol/Essigester, 1:1) wurden der (*p*-Chlorphenylsulfonylmethyl)methyläther (**3**) und der (*p*-Chlorphenylsulfonylmethyl)(methoxymethyl)äther (**18**) (beide haben etwa gleichen *R_F*-Wert in Toluol/Essigester) gemeinsam von den anderen Komponenten abgetrennt und dann mit Hilfe von Chloroform als Fließmittel, worin **18** etwas langsamer lief, voneinander getrennt. **18** war ein farbloses Öl, das beim Stehenlassen an der Luft nach kurzer Zeit unter Bildung von **15** erstarrte. — NMR s. Tab. — IR (Film): 1330, 1150 (SO₂), 1040 — 1110 cm⁻¹ (starke Acetal-C—O-Banden).

b) „Neutraler“ Zerfall von **4**: Die wie zuvor bereitete Lösung von **4** wurde mit Spuren an Natriumhydrid von Protonen befreit und einige Tage bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß stengelassen. Dabei zeigte die NMR-Kontrolle ein allmähliches Absinken der charakteristischen Signale von **4**, verbunden mit dem Neuaufreten der Signale des Bis(methoxymethyl)äthers (**11**). Von einem unbestimmbaren Zeitpunkt an trat dann jedoch plötzlich und sehr rasch durch autogene Säurebildung der Protonen-katalysierte Zerfall ein, wobei **4** und **11** verschwanden und die bei saurem Zerfall schon nachgewiesenen Komponenten identifiziert werden konnten. In einem einzigen Fall trat diese störende sekundäre Protonenkatalyse so spät ein, daß der gebildete Äther **11** auch durch GC charakterisiert werden konnte.

c) *Alkali-katalysiert*: Wurde die wie zuvor hergestellte Lösung von **4** über Natriumhydrid unter völligem Feuchtigkeitsausschluß kurze Zeit unter Rückfluß erhitzt, so war nur die Bildung ganz geringer Mengen von **11** zu registrieren, ansonsten zeigte sich **4** unter diesen Bedingungen als recht stabil. Erlaubte man jedoch kurzzeitigen Zutritt von Luftfeuchtigkeit durch Öffnen des Reaktionsgefäßes an der Luft, so trat innerhalb eines Tages bei Raumtemp. völliger Zerfall von **4** auf, wobei als Hauptprodukte der nunmehr Natriummethylat-katalysierten Zersetzung der Sulfinsäureester **21** und Ameisensäure-methylester (**22**) (Ausb. >90%) sowohl NMR-spektroskopisch als auch durch GC nachgewiesen wurden. Dimethoxymethan (**17**), Methanol (**14**) (beide ebenfalls durch NMR und GC identifiziert) und Thioisulfonat **5** (DC-Nachweis) waren nur noch als Verunreinigung vorhanden.

Wurde zur gleichen Lösung von **4** die äquimolare Menge Wasser unter kräftigem Rühren zugegeben, so zeigte das NMR-Spektrum nur noch die Bildung von Sulfinsäureester **21**. Daneben konnte an seinem stechenden Geruch der gebildete Formaldehyd registriert werden.

Herstellung der Referenzsubstanzen

(*p*-Chlorphenylsulfonylmethyl)methyläther (**3**) wurde nach Lit.¹⁸⁾ hergestellt; farblose Kristalle, Schmp. 52°C (Lit. 53°C). — NMR: $\delta = 3.67$ ppm, 3H, s; 4.48, 2H, s; 7.73, 4H, q.

p-Chlorbenzolphiothiosulfonsäure-*S*-(*p*-chlorphenylester) (**5**) wurde nach Lit.¹⁹⁾ hergestellt; farblose Kristalle, Schmp. 137°C (Lit.¹⁹⁾ 136–138°C).

Bis(methoxymethyl)äther (**11**) wurde nach Lit.¹⁴⁾ und Reinigung durch Destillation über eine Füllkörperkolonne mit 51% Ausb. erhalten; farblose, klare Flüssigkeit, Sdp. 104–106°C (Lit.¹⁴⁾ 105–109°C). — NMR: $\delta = 4.63$ ppm, 2H, s; 3.33, 3H, s.

¹⁸⁾ K. Schank und A. Weber, Synthese **1970**, 367.

¹⁹⁾ R. Otto, Liebigs Ann. Chem. **145**, 323 (1868).

(*p*-Chlorphenylsulfonyl)methanol (**15**) wurde nach Lit.²⁰⁾ hergestellt; farblose Nadelchen, Schmp. 111°C (Lit.²⁰⁾ 112°C). -- NMR ($CDCl_3$, TMS innerer Standard): $\delta = 4.66$ ppm, 2H, s; 7.78, 4H, q. -- IR (KBr): 3270 (OH), 1133, 1298 cm^{-1} (SO_2).

(*p*-Chlorphenylsulfonylmethyl)(methoxymethyl)äther (**18**): Äquimolare Mengen von **15** und **2c** wurden bei Raumtemp. in Frigen 11 gerührt und der Verlauf der Umsetzung NMR-spektroskopisch verfolgt. Nachdem die Signale von **15** verschwunden waren, hatten sich die Signale von **18** (50.5%), des Dimethoxymethans (40.6%) und des Sulfonyläthers **3** (8.9%) gebildet. Aufgrund der hohen Zersetzlichkeit wurde auf eine weitere Reinigung von **18** über Säulentrennung wie zuvor verzichtet. -- NMR: $\delta = 3.29$ ppm, 3H, s; 4.50, 2H, s; 4.78, 2H, s; 7.67, 4H, q.

p-Chlorbenzolsulfinsäure-methylester (**21**) wurde analog Lit.¹²⁾ aus der Sulfinsäure **12** und Diazomethan in Äther hergestellt; farbloses Öl, Sdp. 76°C/0.2 Torr (89%). -- NMR: $\delta = 3.36$ ppm, 3H, s; 7.56, 4H, d.

²⁰⁾ E. v. Meyer, J. Prakt. Chem. (2) **63**, 167 (1901).