

Über trimethylsilylsubstituierte 1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetroxide

Udo Rheude und Wolfgang Sundermeyer*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 19. Februar 1981

Substitutionsreaktionen an 1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetroxid (**1**) (Disulfen) galten bisher als schwierig. Es gelang nun die Silylierung von **1** mit Nonfluorbutansulfonsäure-trimethylsilylester (**2**) in Gegenwart von Triethylamin zu 2,4-Bis(trimethylsilyl)- (**3**) und 2,2,4-Tris(trimethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetroxid (**4**) bzw. nach Metallierung zum vierfach silylierten Produkt, das als 1-(Trimethylsilyloxy)-2,4,4-tris(trimethylsilyl)-1,3-dithiet-1-en-1,3,3-trioxid (**5b**) vorliegt und als erster Enolether eines Sulfons angesehen werden kann.

Trimethylsilyl-substituted 1,3-Dithietane 1,1,3,3-Tetroxides

Substitution reactions of 1,3-dithietane 1,1,3,3-tetroxide (**1**) (sulfene dimer) have been regarded as difficult. We now succeeded in the silylation of **1** by the reaction with trimethylsilyl nonafluorobutanesulfonate (**2**) in the presence of triethylamine yielding 2,4-bis(trimethylsilyl)- (**3**) and 2,2,4-tris(trimethylsilyl)-1,3-dithietane 1,1,3,3-tetroxide (**4**) as well as – via a metallation – the four times silylated product, which has the structure 1-(trimethylsilyloxy)-2,4,4-tris(trimethylsilyl)-1,3-dithiet-1-ene 1,3,3-trioxide (**5b**) and which can be considered as the first enol ether of a sulfone.

1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetroxid (**1**) (Disulfen), zuerst synthetisiert aus Methansulfonylchlorid und Trimethylamin in Tetrahydrofuran¹⁾, konnte von uns mit wesentlich höherer Ausbeute ($\approx 50\%$) dargestellt werden, indem die Umsetzung bei etwa -60°C und kürzerer Reaktionszeit durchgeführt wurde. Die Eigenschaften und Struktur von **1** sind bekannt¹⁻³⁾. Auch dieser ungewöhnliche Vertreter der Gruppe der 1,3-Disulfone kann auf Grund seines ¹H-NMR-Spektrums den CH-aciden Verbindungen zugerechnet werden.

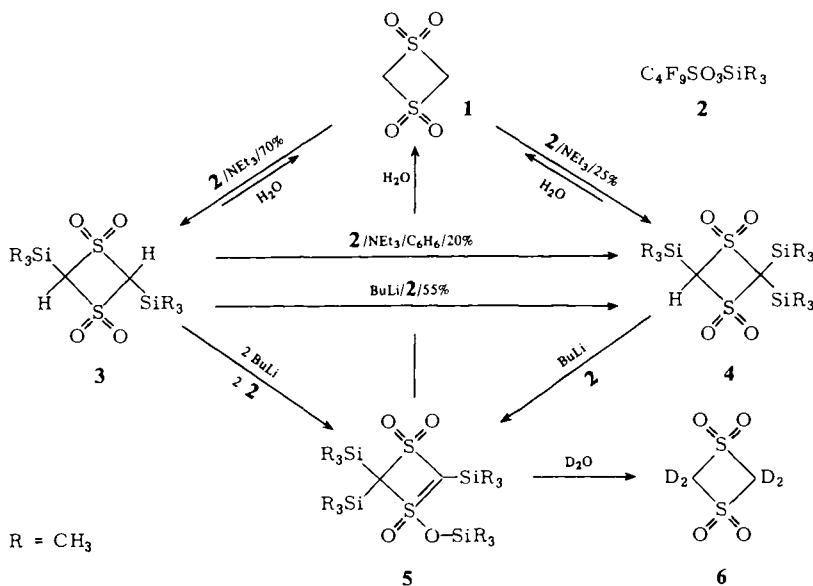
Bereits *Opitz* und *Mohl*^{1,2)} konnten jedoch zeigen, daß die zu erwartenden klassischen Reaktionen CH-acider Verbindungen, z. B. Alkylierungen, Hydroxyalkylierungen, Acylierungen, Nitrierungen etc., an Disulfen nicht durchführbar sind bzw. daß Ringöffnung eintritt. Einzige Ausnahmen blieben die Bromierung¹⁾ und eine Kondensationsreaktion mit 2,6-Dimethyl-4-pyron⁴⁾.

Bei unseren Untersuchungen zur Darstellung perhalogenerter 1,3-Dithietan-S-oxide⁵⁾ gingen wir unter anderem auch von Disulfen (**1**) aus. Durch Silylierung sollte **1** weiteren Reaktionen zugänglich gemacht werden.

Auf Grund der Eigenschaften von **1** (Schwerlöslichkeit, Empfindlichkeit gegenüber starken Basen) erschien uns jedoch die Metallierung und darauffolgende Umsetzung mit einem Silylierungsmittel nicht erfolgversprechend. Die direkte Silylierung enolisier-

barer CH-acider Verbindungen mit Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester („Silyltriflat“)/Triethylamin wurde kürzlich beschrieben⁶.

Bei Sulfonen und Disulfonen existieren jedoch der Enolform entsprechende Strukturen nicht^{7,8}. Dennoch gelang mit Nonafluorbutansulfonsäure-trimethylsilylester (**2**), dem stärksten bislang bekannten Silylierungsmittel⁹, in Verbindung mit Triethylamin die partielle Silylierung des Disulfens als unseres Wissens erstem Beispiel an einem nicht enolisierbaren System. Ausgehend von den neuen Verbindungen ließ sich durch Metallierung und Umsetzung mit **2** auch die vollständige Substitution erreichen.



Läßt man zu einer Lösung von **2** (Überschuß) in 1,2-Dimethoxyethan, in der Disulfen (**1**) suspendiert ist, Triethylamin als Hilfsbase zutropfen, so löst sich **1** während der schwach exothermen Reaktion vollständig auf. Es bildet sich mit 70% Ausbeute 2,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetroxid (**3**), das in hydrolyseempfindlichen Plättchen erhalten wird. IR-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Messungen¹⁰ – vor allem die ¹³C/²⁹Si-Kopplungen – belegen, daß die Trimethylsilylgruppen in 2,4-Stellung am Kohlenstoff gebunden sind. Das erwartete Verhältnis 9:1 (Silyl-: Ringprotonen) wird bei der ¹H-NMR-Messung beobachtet. Der endgültige Beweis, daß es sich bei **3** um das *trans*-Isomere handelt, wurde durch die Röntgenstrukturanalyse erbracht¹¹.

Behandelt man reines **3** mit Triethylamin in Petrolether, so bildet sich auch das *cis*-Isomere im Gemisch mit **3**, was man an zusätzlichen Signalen in allen NMR-Spektren (¹H, ¹³C, ²⁹Si) ablesen kann. Diese Isomerisierung läßt sich am besten durch einen bei 1,3-Disulfonen üblichen schnellen H-Austausch mit tertiären Aminen erklären. Kristallisiert man das Isomerengemisch jedoch in Gegenwart von **2** aus Petrolether um, so erhält man ausschließlich **3**. Die Isolierung des reinen *cis*-Isomeren gelang bisher noch nicht.

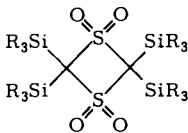
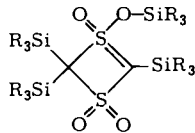
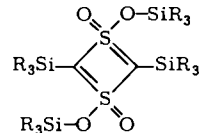
Gleichzeitig mit **3** entsteht bei der Reaktion von **1** mit **2** auch 2,2,4-Tris(trimethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetroxid (**4**), das sich wesentlich besser als **3** in Petrolether löst und in hydrolyseempfindlichen Kristallen gewonnen wird. Wie für **4** erwartet, beobachtet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vier Singulets im Verhältnis 9:9:9:1, drei Singulets im ^{29}Si - und drei Singulets (R_3Si) + zwei Singulets (Ringkohlenstoffe) im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum¹⁰. Neben den Massenspektren belegen weiterhin die Analysen die Existenz von **3** und **4**.

Bei der Reaktion von **3** mit einem 2–3fachen Überschuß an **2** in Gegenwart von Triethylamin in Benzol konnte **4** selbst nach sechsständigem Erhitzen unter Rückfluß ebenfalls nur mit 20% Ausbeute erhalten werden. Deshalb wurde **3** mit *n*-Butyllithium (Molverh. 1:1) bei -40°C metalliert und mit **2** umgesetzt (Bromtrimethylsilan erwies sich als nicht geeignet). Wir erhielten auf diesem Wege mit 55% Ausbeute ebenfalls **4**.

Metalliert man schließlich **4** mit *n*-Butyllithium bei -30°C in absolutem Dimethoxyethan, so entsteht in exothermer Reaktion 2-Lithio-2,4,4-tris(trimethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetroxid, das unmittelbar mit **2** umgesetzt wird. Nach Entfernen der berechneten Menge $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ erhält man ein zähflüssiges, undestillierbares Öl, das nicht kristallisiert, beim Abkühlen nur glasig erstarrt und extrem hydrolyseempfindlich ist. Mit Wasser entsteht quantitativ Disulfen (**1**) neben Hexamethyldisiloxan.

Alle spektroskopischen Daten belegen, daß es sich bei dem Produkt um ein tetrakis(trimethylsilyl)-substituiertes 1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetroxid (**5**) handelt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt keine Ringprotonen mehr, und das Massenspektrum der nicht gänzlich vom Lösungsmittel zu befreienden Substanz einen ausgeprägten Molekülpeak (444; 17.8% rel. Int.). Die Intensität der Isotopenpeaks stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der Berechnung überein.

Doch bereits die Signale des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in CDCl_3 (drei Singulets im Verhältnis 1:2:1) deuten an, daß wenigstens drei verschiedene Arten von Trimethylsilylgruppen vorliegen müssen. Von den zwei Möglichkeiten eines 1:1-Gemisches von **5a** und **5c** oder der Struktur **5b** kommt auf Grund der ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren¹⁰ nur die Struktur **5b** in Frage. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt unter anderem vier Singulets gleicher Intensität [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen], das ^{29}Si -Spektrum vier Singulets gleicher Intensität, von denen zwei im Bereich wie bei **3** und **4** liegen, eines zu tieferem Feld verschoben ist (S-O-Si) und eines zu höherem Feld (Si-C=S). – Mit Wasser reagiert **5b** zu **1**, mit schwerem Wasser zu 2,2,4,4-Tetradeuterio-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetroxid (**6**)¹¹, was ebenfalls auf die Erhaltung des Vierrings in **5b** hinweist.

**5a**R = CH_3 **5b****5c**

Die Darstellung von 1,3-Dicarbonionen von Sulfonen¹² mittels *n*-Butyllithium legte es nahe, die doppelte Metallierung von **3** zu versuchen. Beim Zutropfen eines zweiten Äquivalents *n*-Butyllithium zu einer Lösung von **3** in Dimethoxyethan bei -40°C bil-

det sich ein Niederschlag, der sich im zweiten Reaktionsschritt bereits nach Zutropfen des ersten Äquivalents von **2** wieder auflöst. Als Produkt erhielten wir ebenfalls **5b**, was beweist, daß sich **3** doppelt metallieren und silylieren läßt. Der Umweg über **4** ist somit nicht notwendig.

Soweit uns bekannt ist, wurde in **5b** der erste Enolether eines Sulfons erhalten, was vermutlich durch die starke sterische Behinderung der vier Silylgruppen erzwungen wurde. Ein ähnliches Phänomen beobachteten wir bereits bei der Tetrasilylierung von Sulfamid¹³⁾.

Die Synthese von **3** verläuft mit Sicherheit über ein einfach silyliertes Disulfen. Entsprechend konnten wir in einer Reaktionslösung von äquimolaren Mengen **1**, **2** und Triethylamin das Vorliegen von 2-(Trimethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetroxid mittels ¹H-NMR-Spektrum nachweisen. – Die Hydrolyseempfindlichkeit von **3**, **4** und vor allem **5b** deutet auf eine besondere Reaktionsfähigkeit der Si – C-Bindungen hin, die wir derzeit untersuchen.

Besonderen Dank schulden wir Herrn Prof. Dr. H. Marsmann, Gesamthochschule Paderborn, für die Aufnahme der ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren, Herrn Dr. R. Geist für die massenspektrometrischen Messungen sowie Herrn Prof. Dr. M. Ziegler und Frau Dipl.-Chem. B. Balbach für eine Röntgenstrukturanalyse. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie stellten Sachmittel, die BAYER-Aktiengesellschaft und die BASF-Aktiengesellschaft Chemikalien dankenswerterweise zur Verfügung.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren EM 360, Varian; TMS innerer Standard. – ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren¹⁰⁾: WM 250, Brucker. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter. – Massenspektren: CH7 Varian MAT. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. – Schmelzpunkte unkorrigiert.

Die Reaktionen wurden unter getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die Apparaturen wurden vor den Umsetzungen i. Vak. oder N₂-Strom ausgeheizt.

Nonafluorbutansulfonsäure-trimethylsilylester (2) wurde analog Lit.¹⁴⁾ aus Nonafluorbutansulfonsäure und Chlortrimethylsilan erhalten. Die Säure stellten wir analog Lit.¹⁵⁾ aus Kaliumperfluorbutansulfonat¹⁶⁾ her.

1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetroxid (1): Zu 2 l absol. Tetrahydrofuran kondensiert man bei –60°C 125 g (2.1 mol) Trimethylamin. Im Laufe von 6–7 h wird bei –60°C Innentemp. unter starkem Rühren eine Lösung von 125 g (1.1 mol) Methansulfonylchlorid in 450 ml Tetrahydrofuran zuge tropft. Es bildet sich allmählich eine dickflüssige weiße Suspension.

Nach Beendigung des Zutropfens läßt man Kältebad und Reaktionskolben innerhalb von 24 h auf etwa –10°C erwärmen. Es wird eine Eis-Kochsalz-Mischung in das Dewargefäß gebracht, die in weiteren 24 h auf Raumtemp. kommt. Während der gesamten Zeit wird weitergerührt. Der Niederschlag wird abgetrennt und mit 1.5 l 1 N HCl ausgeschüttelt. Trimethylammoniumchlorid und Nebenprodukte gehen in Lösung, während **1** zurückbleibt, das aus 285 ml Dimethylformamid umkristallisiert wird. Ausb. 42.5 g (50%), Schmp. 280°C (Zers.). – Erweitertes und teilweise korrigiertes IR-Spektrum (KBr) (vgl. Lit.^{1,2)}): 3029 (ν_{as} CH₂) vs, 2952 (ν_{sym} CH₂) vs, 2865 w, 1370 (δ CH₂) vs, 1340 (ν_{as} SO₂) vs, 1198 (ν_{sym} SO₂) vs, 1096 (ν_{sym} SO₂) vs, 863 (ν CS) vs, 686 (ρ CH₂) s, 489 vs, 383 cm⁻¹ s. – MS- und NMR-Spektren stimmen mit der Lit.^{1,2)} überein.

trans-2,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetroxid (3): Zu einer Suspension von 8.0 g (51 mmol) **1** in 200 ml wasserfreiem 1,2-Dimethoxyethan werden 42.1 g (113 mmol) **2** gegeben und anschließend 11.0 g (109 mmol) Triethylamin bei Raumtemp. im Laufe von 10 min zugetropft. **1** geht vollständig in Lösung, die Temp. steigt um 10 °C an. Man rührt noch 50 min bei Raumtemperatur. Danach werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. in eine gekühlte Falle abgezogen. Im Rückstand darf sich kein Triethylamin mehr befinden. Diesen erhitzt man mit 1800 ml absol. Petrolether (60–70 °C) unter Rühren 10 min unter Rückfluß, trennt die heiße Lösung vom flüssigen Triethylammonium-perfluorbutansulfonat (am Boden) ab und läßt **3** bei –35 °C auskristallisieren. Aus Petrolether (60–70 °C) farblose Plättchen, Ausb. 10.6 g (69%), Schmp. 180–183 °C (Zers.). – IR (KBr): 2955 (ν_{CH_3}) s, sh, 2932 (ν_{CH}) vs, 1416 ($\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$) w, 1326 ($\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$) vs, 1309 w, 1258 ($\delta_{\text{sym}} \text{CH}_3$) s, 1158 ($\nu_{\text{sym}} \text{SO}_2$) vs, 1092 ($\nu_{\text{sym}} \text{SO}_2$) s, 1068 ($\nu_{\text{sym}} \text{SO}_2$) s, 888 (ν_{CS}) s, 862 (ρ_{CH_3}) vs, 838 (ρ_{CH_3}) vs, 777 (ρ_{CH_3}) s, 716 (ρ_{CH_3}) m, 692 (ν_{SiC_3}) s, 626 s, 508 vs, 494 s, 322 cm^{-1} vs. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.43 (s, 9H, SiMe_3), 5.63 (s, 1H, CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS ext.): δ = –2.09 (s, CH_3 , J_{SiCH_3} = 55.5 Hz), 101.25 (s, CH, J_{SiCH} = 31.7 Hz). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , TMS ext.): δ = 3.51 (s, SiMe_3 , J_{SiCH_3} = 55.5, J_{SiCH} = 31.7 Hz). – MS (70 eV): m/e = 285 (85%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 221 (6), 213 (1), 157 (3), 147 (41), 133 (12), 122 (5), 75 (13), 73 (100), 59 (11), 58 (9), 45 (18), 43 (9).

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}_2$ (300.5) Ber. C 31.97 H 6.71 S 21.34 Gef. C 32.23 H 6.70 S 21.38

3 + *cis-2,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetroxid*: 2.0 g (6.7 mmol) **3** werden aus absol. Petrolether (60–70 °C), dem einige Tropfen Triethylamin zugesetzt wurden, umkristallisiert. Man erhält ein farbloses, kristallisiertes, hydrolyseempfindliches Gemisch aus etwa 62% **3** und 38% des *cis*-Isomeren (nach $^1\text{H-NMR}$). – IR (KBr): Übereinstimmend mit IR von reinem **3**. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.41, 0.43 (jeweils s, SiMe_3 , Σ = 9H), 5.93, 5.63 (jeweils s, CH, Σ = 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS ext.): δ = –2.27, –2.18 (jeweils s, CH_3), 101.07 (s, CH). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , TMS ext.): δ = 3.46, 3.51 (jeweils s, SiMe_3).

3 aus *cis/trans*-Isomerengemisch: 2.0 g (6.7 mmol) *cis/trans*-Isomerengemisch werden aus absol. Petrolether (60–70 °C), dem einige Tropfen **2** zugesetzt wurden, umkristallisiert. Man erhält reines, kristallisiertes **3**. Spektroskopische Daten s.o.

2,2,4-Tris(trimethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetroxid (4)

Methode A: In eine Lösung von 3.0 g (10 mmol) **3** in 80 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan werden bei –40 °C Innentemp. im Laufe von 8 min unter Rühren 6.3 ml (10.5 mmol) einer 1.67 M *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung getropft. Es findet eine exotherme Reaktion statt. Nach 30 min Metallierungszeit gibt man zu der klaren, schwach gelben Lösung bei –40 °C 4.1 g (11 mmol) **2**, läßt in 3 h auf Raumtemp. kommen und rührt noch 12–15 h nach. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. abgezogen, zum Rückstand gibt man 180 ml absol. Petrolether (38–40 °C), rührt auf und trennt die Lösung vom Beiprodukt Lithiumperfluorbutansulfonat ab. Diese Extraktion wiederholt man noch zweimal, um adsorbiertes Produkt möglichst vollständig zu eluieren. Die vereinigten Petroletherextrakte werden auf –120 °C abgekühlt und durch eine gekühlte Umkehrfritte filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird die schwach gelblich gefärbte Substanz zweimal bei 0.01 Torr/50 °C sublimiert. Farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle. Ausb. 2.1 g (57%), Schmp. 112–115 °C (Zers.). – IR (KBr): 2965 ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$) m, 2930 (ν_{CH}) w, 2908 ($\nu_{\text{sym}} \text{CH}_3$) w, 1418 ($\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$) w, 1327 ($\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$) vs, 1259 ($\delta_{\text{sym}} \text{CH}_3$) vs, 1141 ($\nu_{\text{sym}} \text{SO}_2$) vs, 1086 ($\nu_{\text{sym}} \text{SO}_2$) m, 1072 ($\nu_{\text{sym}} \text{SO}_2$) m, 888 (ν_{CS}) vs, 863 (ρ_{CH_3}) vs, 838 (ρ_{CH_3}) vs, 800 (ρ_{CH_3}) s, 696 ($\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3$) s, 652 ($\nu_{\text{sym}} \text{SiC}_3$) w, 631 w, 600 w, 531 m. 516 s, 340 m, 327 cm^{-1} m. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.39 (s, 9H, SiMe_3), 0.45 (s, 9H, SiMe_3), 0.50 (s, 9H, SiMe_3), 5.81 (s, 1H, CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS ext.): δ = –1.97 (s, SiMe_3), 1.21 (s, SiMe_3), 1.50 (s, SiMe_3), 102.84 (s, CH), 106.38 (s, C). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , TMS ext.): δ = 2.77 (s, SiMe_3), 5.68 (s, SiMe_3),

6.39 (s, SiMe₃). – MS (70 eV): $m/e = 372$ (3.5%, M⁺), 357 (13), 285 (49), 221 (8), 147 (100), 133 (13), 77 (18), 75 (21), 73 (97), 59 (13), 58 (7), 45 (14), 43 (10).

C₁₁H₂₈O₄S₂Si₃ (372.7) Ber. C 35.45 H 7.57 S 17.21 Gef. C 35.45 H 7.64 S 17.10

Methode B: Aus der Petrolether-Mutterlauge der Kristallisation von **3** (s.o.) läßt sich nach Abziehen des Lösungsmittels und Reinigung wie bei Methode A ebenfalls **4** gewinnen. Die Ausb. ließ sich jedoch nicht über 25% steigern. Auch bei der Umsetzung von **3** in siedendem Benzol mit einem Überschuß von 2/Triethylamin beträgt die Ausbeute an **4** maximal 20%.

1-(Trimethylsiloxy)-2,4,4-tris(trimethylsilyl)-1,3-dithiet-1-en-1,3,3-trioxid (5b)

Methode A: Zu einer Lösung von 3.0 g (10 mmol) **3** in 100 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan tropft man bei –40°C Innentemp. 13.2 ml (22 mmol) 1.67 M *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung. Nach Zugabe der Hälfte des Metallierungsmittels (exotherme Reaktion) fällt bei weiterer Zugabe allmählich ein weißer Niederschlag aus. Die Suspension wird 60 min bei –40°C gerührt, dann gibt man im Laufe von 5 min 8.5 g (22.9 mmol) **2** zu. Bereits nach dem ersten Äquivalent löst sich der Niederschlag vollständig auf. Man läßt in 3 h auf Raumtemp. kommen und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird dreimal mit je 100 ml absol. Petrolether (30–40°C) extrahiert, den man vom Lithiumperfluorbutansulfonat abtrennt. Die vereinigten Petroletherextrakte werden i. Hochvak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhält **5b** als schwach gelblich gefärbtes, zähflüssiges, extrem hydrolyseempfindliches Öl, das nicht kristallisiert und sich beim Erwärmen zersetzt. Ausb. 3.3 g (75%). – IR (Film): 2955 (ν_{as}CH₃) s, 2898 (ν_{sym}CH₃) m, 1391 (δ_{as}CH₃) m, 1328 (ν_{as}SO₂) vs, 1253 (δ_{sym}CH₃) vs, 1221 s, 1137 (ν_{sym}SO₂) vs, 1078 (ν_{sym}SO₂) m, 935 (νSOSi) s, 888 (νCS) vs, 848 (ρCH₃) vs, 766 (ρCH₃) w, 739 (ρCH₃) w, 693 (νSiC₃) s, 650 m, 628 w, 600 w, 529 m, 514 cm⁻¹ s. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.28 (s, 1H), 0.43 (s, 2H), 0.47 (s, 1H). [(1,2-Dimethoxyethan): δ = 0.25 (s, 1H), 0.44 (s, 3H)]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS ext.): δ = –0.38 (s, SiMe₃), 0.50 (s, SiMe₃), 0.97 (s, SiMe₃), 1.15 (s, SiMe₃). Signale der Ringkohlenstoffatome können auf Grund noch vorhandener Petroletherspuren nicht eindeutig zugeordnet werden. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃, TMS ext.): δ = –12.01 (s, Me₃SiC≡), 3.93 (s, Me₃SiC≡), 6.62 (s, Me₃SiC≡), 33.61 (s, Me₃Si–O–S). – MS (70 eV): $m/e = 444$ (17.8%, M⁺), 429 (2, M⁺ – CH₃), 73 (100).

Methode B: Zu einer Lösung von 1.85 g (5.0 mmol) **4** in 50 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan tropft man bei –35°C 3.3 ml (5.5 mmol) einer 1.67 M *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung. Es erfolgt eine exotherme Reaktion. Nach 20 min gibt man zu der klaren, gelblichen Lösung 2.1 g (5.5 mmol) **2** und läßt im Laufe von 3 h auf Raumtemp. kommen. Die Isolierung von **5b** erfolgt analog Methode A.

2,2,4,4-Tetradeterio-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetroxid (6): Eine Lösung von 2.2 g (5.0 mmol) **5b** in 1,2-Dimethoxyethan wird mit einigen Tropfen D₂O versetzt und umgeschüttelt. Es fällt ein rein weißer Niederschlag von **6** aus. Ausb. quantitativ. Die IR-Daten stimmen mit der Lit.^{1,2)} überein.

¹⁾ G. Opitz und H. R. Mohl, Angew. Chem. **81**, 36 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 73 (1969).

²⁾ H. R. Mohl, Dissertation, Universität Tübingen 1969.

³⁾ E. Block, E. R. Corey, R. E. Penn, T. L. Renken und P. F. Sherwin, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5715 (1976).

⁴⁾ G. Seitz und H. Mönninghoff, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **306**, 389 (1973).

⁵⁾ R. Seelinger und W. Sundermeyer, Angew. Chem. **92**, 223 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 203 (1980).

⁶⁾ G. Simchen und W. Kober, Synthesis **1976**, 259; G. Simchen und W. West, ebenda **1977**, 247; H. Emde und G. Simchen, ebenda **1977**, 636, 867.

⁷⁾ E. H. Holst und W. C. Fernelius, J. Org. Chem. **23**, 1881 (1958).

⁸⁾ H. J. Backer, Bull. Soc. Chim. [5] **17**, 729 (1950).

- ⁹⁾ Bayer AG (Erf. U. Finke, H. Moretto, H. Niederprüm und H. Vorbrüggen), D.O.S. 2803 125 (25. 1. 1978) [Chem. Abstr. **91**, P 193 412 (1979)].
- ¹⁰⁾ H. C. Marsmann, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ¹¹⁾ B. Balbach und M. Ziegler, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ¹²⁾ E. M. Kaiser und C. R. Hauser, Tetrahedron Lett. **1967**, 3341; W. E. Truce und T. C. Klinger, J. Org. Chem. **35**, 1834 (1970); J. S. Grossert, J. Buter, E. W. H. Asfeld und R. M. Kellogg, Tetrahedron Lett. **1974**, 2805.
- ¹³⁾ W. Buss, H. J. Krannich und W. Sundermeyer, Z. Naturforsch., Teil B **30**, 842 (1975).
- ¹⁴⁾ H. C. Marsmann und H. G. Horn, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 1448 (1972).
- ¹⁵⁾ H. Bürger, F. Heyder, G. Pawelke und H. Niederprüm, J. Fluorine Chem. **13**, 251 (1979).
- ¹⁶⁾ Wir danken den Herren Dr. R. Schliebs und Dr. K. Geisler, Bayer-Aktiengesellschaft, AC-Forschung, Leverkusen, für die großzügige Bereitstellung von $C_4F_9SO_3K$. Kleine Mengen der Substanz werden von der Bayer-Aktiengesellschaft kostenlos zur Verfügung gestellt. Die Verbindung kann auch kommerziell erworben werden.

[63/81]