

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

115. JAHRGANG · HEFT 12 · SEITE 3687–3908

Dieses Heft wurde am 3. Dezember 1982 ausgegeben.

Darstellung von Enolsulfonsäureestern aus Trimethylsilyl- enolethern – Synthetische Konsequenz eines bemerkenswerten Kationeneffekts

Elisabeth Hirsch, Siegfried Hünig und Hans-Ulrich Reißig*

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 15. März 1982

Die C/O-Selektivität der Sulfonylierung des Enolat-Ions **5** mit Benzolsulfonylfluorid zeigt einen starken Einfluß des Gegenions. Während mit Li^{\oplus} ausschließlich C-Sulfonylierung zum β -Oxosulfon **3** erfolgt, wächst mit der Größe des Kations der Anteil an O-Sulfonylierung, bis mit Cs^{\oplus} oder quartären Ammonium-Ionen ausschließlich Enolsulfonsäureester **6b** entstehen. Dieses Verhalten wird für eine regio- und stereoselektive Synthese von Enolsulfonsäureestern aus den entsprechenden Trimethylsilyl-enolethern genutzt.

Preparation of Vinylsulfonates from Trimethylsilyl Enol Ethers – Synthetic Consequences of a Remarkable Cation Effect

The C/O-selectivity observed in the sulfonylation of the enolate ion **5** with benzenesulfonyl fluoride depends strongly on the nature of the gegenion. Li^{\oplus} yields the β -oxosulfone **3** by C-sulfonylation exclusively. The fraction of O-sulfonylation is increased with the size of the cation, yielding the vinylsulfonates **6b** exclusively in the presence of Cs^{\oplus} or quaternary ammonium ions. From this behaviour a regio- and stereoselective synthesis of vinylsulfonates is developed starting from the corresponding trimethylsilyl enol ethers.

A. Einführung und Zielsetzung

Aromatische Sulfonsäurechloride können auf Carbanionen oder Ylide prinzipiell den Sulfonylrest oder das Halogen elektrophil übertragen. In der Regel beobachtet man Chlorierung¹⁾, wie sich kürzlich an der Reaktion des Lithium-enolats 5-Li^{\oplus} mit

Chem. Ber. **115**, 3687–3696 (1982)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982

0009–2940/82/1212–3687 \$ 02.50/0

Tab. 1. Kationeneinfluß auf das C/O-Verhältnis 3 : 6b der Benzolsulfonylierung des Enolat-Anions 5 mit 4b (Schema 1) in Tetrahydrofuran (THF) oder 1,2-Dimethoxyethan (DME)

Nr.	Edukt für 5	Base bzw. Nucleophil	Solvens	Kation	Rohprodukt 3:6b (Ausbeute %)	Isolierte Ausb. a) %
1	1	LiN(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	THF ^{b)}	Li [⊕]	100: 0 (-)	40 ^{c)}
2	1	NaN(SiMe ₃) ₂	THF ^{b)} DME ^{b)}	Na [⊕]	61: 39 (88) 63: 37 (63)	45 —
3	1	KH	DME ^{b)}	K [⊕]	13: 87 (77)	68
4	6a	CsF	THF ^{d)}	Cs [⊕]	0: 100 (99)	84
5	6a	(C ₆ H ₅ CH ₂)Me ₃ NF	THF ^{d)}	(C ₆ H ₅ CH ₂)Me ₃ N [⊕]	0: 100 (96)	90
6	6a	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄ NF	THF ^{d)}	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄ N [⊕]	0: 100 (90)	67
7	1	LiN(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	THF + 3 Äquivalente HMPT ^{b)}	Li [⊕]	30: 70 (77)	42
8	1	KH	THF + 3 Äquivalente HMPT ^{b)}	K [⊕]	5: 95 (89)	74
9	1	KH	THF + 1 Äquivalent 18-Krone-6 ^{b)}	K [⊕]	7: 93 (70)	—

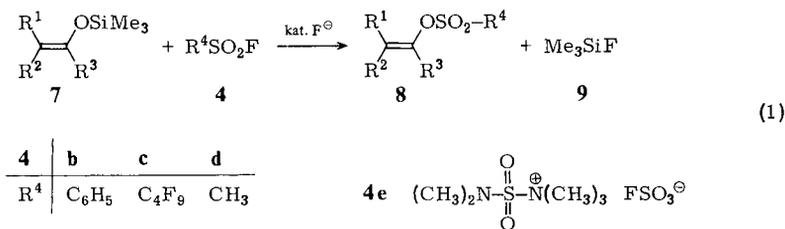
a) Nach Destillation: Da sich 3 bei der Destillation teilweise zersetzt, sind die gereinigten Produktgemische angereichert an 6b. — b) — 78 °C → 20 °C (16 h). — c) Nach Umkristallisation. — d) 20 °C (16 h).

Während der Wechsel von Tetrahydrofuran zu 1,2-Dimethoxyethan ohne Folgen bleibt (Nr. 2), erhöhen komplexierende Zustände wie Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) (Nr. 7 und 8) oder 18-Krone-6 (Nr. 9) erwartungsgemäß den Vinylsulfonat-Anteil beträchtlich. Es ist aber bemerkenswert, daß sie den Effekt des Cäsium-Ions oder der quartären Ammonium-Ionen nicht erreichen.

Der vorliegende Kationeneffekt bestätigt erneut die Aussage von *Le Noble*⁸⁾, mit der er seine Resultate an Salzen des Acetessigesters zusammengefaßt hat: "The freer the anion, the larger the O/C ratio." Die glatte *O*-Sulfonylierung zweier Lithium-enolate mit dem Sulfonylammoniumsalz **4e** zeigt, daß – wie zu erwarten – auch die Art („Härte“) des Sulfonylierungsmittels den Angriff am ambidenten Anion stark beeinflusst⁹⁾.

C. Synthese von Enolsulfonsäureestern

Da zur Synthese der Vinylsulfonate ohnehin Sulfonylfluoride eingesetzt werden müssen, sollten anstelle der Metall-enolate auch Trimethylsilyl-enoether **7** nach Gl. (1) reagieren, da die Si–F-Bindung noch um $\approx 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ energieärmer ist als die S–F-Bindung¹⁰⁾. Tatsächlich setzt die Reaktion erst auf Zusatz von Fluorid ein, welches zweifellos – wie in bekannten Beispielen¹¹⁾ – durch Bildung freier Enolat-Ionen und Fluortrimethylsilan (**9**) einen katalytischen Reaktionscyclus startet. Verwendet man als Katalysator Cäsium- oder quartäres Ammonium-fluorid (10 mol-%, vgl. auch Tab. 1, Nr. 4–6), so entspricht Gl. (1) einer neuen, allgemeinen Methode zur Synthese von Enolsulfonestern **8**, demonstriert an den Beispielen **10–18**. Die konkurrierende Bildung von β -Oxosulfonen unterbleibt völlig, wie die ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte ausweisen. Die quantitativ entstandenen Ester **8** sind nach Destillation mit Ausbeuten von $\approx 90\%$ zu isolieren (Schema 2).

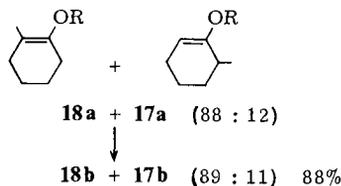
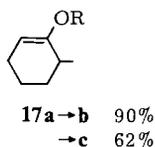
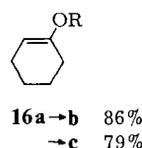
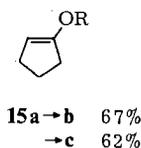
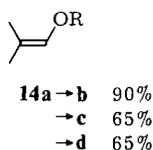
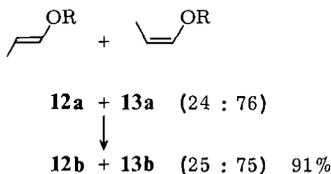
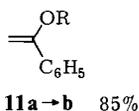
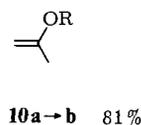
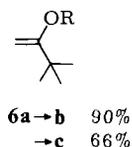


Statt **4b** (und wahrscheinlich anderer aromatischer Sulfonsäurefluoride) läßt sich auch das Nonafluorbutansulfonylfluorid (**4c**) in Ausbeuten von 60–80% zu den entsprechenden Enolestern umsetzen, wie die Beispiele **6c** und **14c–17c** zeigen. Allerdings erhält man nur reproduzierbare Ergebnisse, wenn der Katalysator homogen gelöst vorliegt wie das hier eingesetzte Tetra-*n*-butylammonium-fluorid (Schema 2).

Methansulfonylfluorid (**4d**) setzt sich zwar glatt mit dem Silylenoether des Isobutyraldehyds (**14a**) zum Sulfonester **14d** um, nicht jedoch mit **6a**. Hier findet man neben den Edukten und wenig **6d** nur Pinacolon (**1**). Vermutlich deprotoniert das stark basische Enolat **5** das Sulfonylfluorid **4d** (Bildung von Sulfen, vgl. Lit.²⁾), wodurch der erwünschte Reaktionscyclus nicht in Gang kommt. **6d** ist jedoch aus Methansulfonsäure und *tert*-Butylacetylen gut zugänglich²⁾.

Schema 2

- a:** R = SiMe₃
b: R = SO₂-C₆H₅
c: R = SO₂-C₄F₉
d: R = SO₂-CH₃



Von besonderer Bedeutung ist, daß die Strukturmerkmale der Silylenolether **7** voll auf die Ester **8** übertragen werden. Das gilt sowohl für die Lage (**17** und **18**) als auch für die Konfiguration der Doppelbindung (**12** und **13**)¹².

D. Vergleich mit anderen Methoden⁶⁾

Die Synthese von Vinylsulfonaten durch Addition von Sulfonsäuren an Acetylene bleibt im wesentlichen auf acyclische Derivate beschränkt^{14,2)}. Dabei treten bei nicht terminaler Dreifachbindung Regioisomere auf.

Die Deprotonierung von Carbonylverbindungen und anschließende Reaktion mit Sulfonsäureanhydriden erfordert den Einsatz sehr spezieller Basen wie 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin¹⁵⁾, wenn man nicht niedrige Ausbeuten in Kauf nehmen will¹⁶⁾. Es fallen, wo strukturell möglich, meist Isomergemische an. Außerdem geht die Hälfte des Sulfonsäurerestes als Abgangsgruppe verloren. Dieser Nachteil wird bei einer Synthese von Nonafluorbutansulfonaten aus Natrium-enolaten und dem entsprechenden Sulfonylfluorid vermieden¹⁷⁾. Ob die mäßigen Ausbeuten auf teilweise C-Sulfonylierung zurückzuführen sind, wird nicht beschrieben. Auf der indirekten Darstellung von Lithium-enolaten aus Trimethylsilylenolethern mit Methylolithium und anschließender Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid¹⁸⁾ beruht eine Methode, die unserer katalysierten Variante am ähnlichsten, allerdings unbequem auszuführen ist.

Die meisten dieser Nachteile werden bei dem in dieser Arbeit vorgestellten Weg vermieden, da er sich auf die hochentwickelten regio- und stereoselektiven Synthesen von Silyl-enolettern¹⁹⁾ stützen kann. Zudem sind aromatische Sulfonylfluoride leicht aus den entsprechenden Säuren oder Chloriden darzustellen²⁰⁾. Nonafluorsulfonylfluorid ist ein technisches Produkt²¹⁾. Da die Nonaflatgruppe sogar noch die Nucleofugie der Triflatgruppe übertrifft, dürfte der vorgestellte Syntheseweg zum weiteren Ausbau der Chemie nicht nur aromatischer sondern gerade dieser fluorierten Vinylsulfonsäureester einen Beitrag leisten²²⁾.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für die Förderung dieses Projektes. Herrn Dr. R. Schliebs, Bayer AG, Leverkusen, sind wir für die Überlassung einer größeren Menge Nonafluorbutansulfonylfluorid zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 und EM 390, innerer Standard TMS oder CHCl₃. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 157 G und IR 33. – Massenspektren: Varian MAT CH 7.

Die Lösungsmittel THF und DME wurden unmittelbar vor Gebrauch aus einer Umlaufapparatur von K/Benzophenon abdestilliert. Diisopropylamin und HMPT wurden durch Destillation über Calciumhydrid getrocknet und über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt. NaN(SiMe₃)₂, Benzyltrimethylammonium-fluorid, Tetra-*n*-butylammonium-fluorid, Benzolsulfonylfluorid, Methansulfonylfluorid und alle eingesetzten Trimethylsilyl-enoether wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Cäsiumfluorid wurde vor dem Gebrauch 6 h bei 100 °C/0.01 Torr getrocknet. Alle Versuche wurden in ausgeheizten, mehrmals evakuierten und mit trockenem Stickstoff belüfteten Reaktionsgefäßen unter leichtem N₂-Überdruck durchgeführt.

Kationeneinfluß auf das C/O-Verhältnis

Analog zu der in Lit.²⁾ angegebenen Arbeitsvorschrift für Versuch Nr. 1 wurden unter den in Tab. 1 angegebenen Reaktionsbedingungen die Versuche Nr. 2, 3 und 7–9 durchgeführt (jeweils 10.0 mmol **1**). Bei Verwendung von Kaliumhydrid als Base (Nr. 3, 8 und 9) wurde nach Auswaschen des Paraffinöls²³⁾ bei 0 °C (10 min) **1** deprotoniert und nach Abkühlen auf –78 °C wie in Nr. 1 verfahren. Komplexierung des Enolat-Anions **5** mit HMPT (Nr. 7 und 8) erfolgte bei –78 °C (30 min), mit 18-Krone-6 (Nr. 9) bei 0 °C (30 min). Diese Komplexierungsmittel wurden bei der Aufarbeitung durch dreimaliges Ausschütteln der organischen Phase mit je 10 ml Wasser entfernt. Nach Trocknen und Konzentrieren der organischen Phase wurde in allen Fällen das resultierende Rohprodukt ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht, dann durch Kristallisation (Nr. 1) bzw. Destillation weiter gereinigt (Nr. 2–8). In den Versuchen Nr. 4–6 wurde analog zur folgenden allgemeinen Arbeitsvorschrift vorgegangen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Benzolsulfonsäure-enoester 6b, 10b–18b

10.0 mmol Trimethylsilyl-enoether **6a**, **10a**–**18a** und 10.0 mmol Benzolsulfonylfluorid (**4b**) werden in 10 ml wasserfreiem THF gelöst und im Stickstoffstrom mit 169 mg (1.00 mmol) Benzyltrimethylammonium-fluorid versetzt. Die resultierende blaßgelbe Suspension wird 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Verdünnen mit *n*-Pentan wird filtriert, mit dem gleichen Solvens nachgewaschen und konzentriert. Die so quantitativ erhaltenen Rohprodukte werden i. Vak. destilliert. Analog wird mit CsF verfahren; Tetra-*n*-butylammonium-fluorid wird als Lösung in THF zugegetropft. Ausbeuten finden sich in Schema 2, physikalische und analytische Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Physikalische und charakteristische analytische Daten der Benzolsulfonsäure-enoester **6b**, **10b** – **18b**

Nr.	Name -benzolsulfonat	Summenformel (Molmasse) Sdp. °C/Torr ^a)	Elementar- analyse				IR (CCl ₄) cm ⁻¹ >C=C<	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm) ^b)
			C	H	S			
6b	(1- <i>tert</i> -Butylvinyl)-	C ₁₂ H ₁₆ O ₃ S (240.3) 100/0.02	Ber. 59.98 Gef. 60.03	6.71 6.42	13.34 13.55	1645	4.97 und 4.67 (2d, J = 4 Hz, je 1H, =CH ₂), 1.68 (s, 9H, C(CH ₃) ₃)	
10b	(1-Methylvinyl)-	C ₉ H ₁₀ O ₃ S (198.2) 80/0.01	Ber. 54.53 Gef. 52.58	5.08 4.54	16.17 15.24 ^c)	1655	4.65 (s, 2H, =CH ₂), 1.87 (s, 3H, CH ₃)	
11b	(1-Phenylvinyl)-	C ₁₄ H ₁₂ O ₃ S (260.3) ^d)	Ber. 64.60 Gef. 65.15	4.65 4.38	12.32 12.34	1640	7.4 (mc, 5H, C ₆ H ₅), 5.35 und 5.05 (2d, J = 4 Hz, je 1H, =CH ₂)	
12b und 13b	(<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-(1-Propenyl)-	C ₉ H ₁₀ O ₃ S (198.2) 80/0.01	Ber. 54.53 Gef. 53.82	5.08 4.77	16.17 16.28	1665	<i>E</i> (25%): 6.39 (dq, J ₁ = 12 Hz, J ₂ = 1.8 Hz, 1H, =CH-O), 5.42 (dq, J ₁ = 12 Hz, J ₃ = 7 Hz, 1H, =CH-CH ₃), 1.53 (dd, J ₂ = 1.8 Hz, J ₃ = 7 Hz, 3H, CH ₃). <i>Z</i> (75%): 6.40 (dq, J ₁ = 6 Hz, J ₂ = 1.8 Hz, 1H, =CH-O), 5.09 (dq, J ₁ = 6 Hz, J ₃ = 7 Hz, 1H, =CH-CH ₃), 1.44 (dd, J ₂ = 1.8 Hz, J ₃ = 7 Hz, 3H, CH ₃)	

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Name -benzolsulfonat	Summenformel (Molmasse) Sdp. °C/Torr ^{a)}	Elementar- analyse C H S	IR (CCl ₄) cm ⁻¹ >C=C<	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm) ^{b)}
14b	(2-Methyl-1-propenyl)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₃ S (212.3) 90/0.01	Ber. 56.59 5.70 15.11 Gef. 56.45 5.35 15.18	1680	6.18 (mc, 1H, =CH), 1.55 und 1.43 (2. verbreiterte s, je 3H, 2 CH ₃)
15b	(1-Cyclopenten-1-yl)-	C ₁₁ H ₁₂ O ₃ S (224.3) 120–140/ 0.01	e)	1655	5.22 (mc, 1H, =CH), 2.6–1.6 (m, 6H, CH ₂)
16b	(1-Cyclohexen-1-yl)-	C ₁₂ H ₁₄ O ₃ S (238.3) 140/0.01	Ber. 60.48 5.92 13.45 Gef. 60.55 5.82 13.53	1675	5.29 (mc, 1H, =CH), 2.2–1.2 (m, 8H, CH ₂)
17b	(6-Methyl-1-cyclohexen- 1-yl)-	C ₁₃ H ₁₆ O ₃ S (252.3) 140/0.01	Ber. 61.88 6.39 12.71 Gef. 61.57 6.05 12.96	1670	5.29 (mc, 1H, =CH), 2.5–1.0 (m, 7H, CH ₂ , CH), 0.88 (d, J = 6.5 Hz, CH ₃)
18b	(2-Methyl-1-cyclohexen- 1-yl)-	C ₁₃ H ₁₆ O ₃ S (252.3) 140/0.01	Ber. 61.88 6.39 12.71 Gef. 61.43 6.21 12.67	1670 e)	3.0–1.5 (m, 8H, CH ₂), 1.43 (verbreitertes s, 3H, CH ₃); Integrationsverhältnisse zeigen einen Gehalt von 11% 17b an

a) Temperatur des Kugelrohrfens. — b) Alle Spektren enthalten: 7.9 (mc, 2H) und 7.6 (mc, 3H) für OSO₂C₆H₄. — c) Trotz mehrfacher Destillation erhielten wir aufgrund der hohen Zersetzlichkeit keine befriedigenden Analysenwerte. — d) Nicht destillierbar, alle flüchtigen Bestandteile des Rohprodukts werden bei 100°C/0.01 Torr abgezogen. — e) Sehr schwach, vermutlich auf den Anteil von 17b zurückzuführen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Nonafluorbutansulfonsäure-enoester 6c, 14c – 17c

10.0 mmol Trimethylsilyl-enoether **6a**, **14a** – **17a** und 20.0 mmol Nonafluorbutansulfonylfluorid (**4c**) werden unter Stickstoff bei 0 °C mit 1.3 mmol Tetra-*n*-butylammonium-fluorid (2.6 ml einer 0.5 M Lösung in THF) versetzt. Die resultierende blaßgelbe Lösung wird 16 h bei Raumtemp. gerührt. Das erhaltene Gemisch wird direkt im Wasserstrahlvak. fraktionierend destilliert. Ausbeuten finden sich im allgemeinen Teil (Schema 2).

(1-*tert*-Butylvinyl)-nonafluorbutansulfonat (**6c**): Sdp.²⁴) 100 °C/18 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.09 und 4.97 (2d, *J* = 4 Hz, je 1 H, =CH₂), 1.55 (s, 9H, C(CH₃)₃). – IR (CCl₄): 1655 cm⁻¹ (C=C).

C₁₀H₁₁F₉O₃S (382.3) Ber. C 31.42 H 2.90 S 8.39 Gef. C 30.75 H 2.94 S 9.19

(2-Methyl-1-propenyl)-nonafluorbutansulfonat (**14c**): Sdp.²⁴) 130 °C/18 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.43 (mc, 1H, =CH), 1.8 (mc, 6H, =C(CH₃)₂). – IR (CCl₄): 1690 cm⁻¹ (C=C).

C₈H₇F₉O₃S (354.2) Ber. C 27.13 H 1.99 S 9.05 Gef. C 27.45 H 1.84 S 9.35

(1-Cyclopenten-1-yl)-nonafluorbutansulfonat (**15c**): Sdp.²⁴) 80 °C/18 Torr (Lit.²⁵) 70 – 75 °C/20 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.65 (mc, 1H, =CH), 2.9 – 1.6 (m, 6H, CH₂). – IR (CCl₄): 1660 cm⁻¹ (C=C).

(1-Cyclohexen-1-yl)-nonafluorbutansulfonat (**16c**): Sdp.²⁴) 120 °C/18 Torr (Lit.²⁵) 80 – 84 °C/20 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.78 (mc, 1H, =CH), 2.6 – 1.4 (m, 8H, CH₂). – IR (CCl₄): 1690 cm⁻¹ (C=C).

(6-Methyl-1-cyclohexen-1-yl)-nonafluorbutansulfonat (**17c**): Sdp.²⁴) 150 °C/18 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.72 (mc, 1H, =CH), 2.75 – 1.25 (m, 7H, CH₂, CH), 1.07 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, CH₃). – IR (CCl₄): 1680 cm⁻¹ (C=C).

C₁₁H₁₁F₉O₃S (394.3) Ber. C 33.51 H 2.81 S 8.13 Gef. C 33.53 H 3.00 S 9.08

Synthese von (2-Methyl-1-propenyl)-methansulfonat (**14d**): 1.80 g (12.5 mmol) **14a** und 0.68 g (10.0 mmol) Methansulfonylfluorid (**4d**) werden in 10 ml absol. THF mit 219 mg (1.30 mmol) Benzyltrimethylammonium-fluorid 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Verdünnen mit 20 ml *n*-Pentan, Filtration, Einengen und Destillation bei 70 °C/0.01 Torr erhält man 0.98 g (65%) **14d** als farbloses Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.20 (mc, 1H, =CH), 2.95 (s, 3H, OSO₂CH₃), 1.65 (mc, 6H, =C(CH₃)₂). – IR (CCl₄): 1690 (C=C), 1380 und 1190 cm⁻¹ (SO₂). – MS (70 eV): *m/e* = 150 (14%, M⁺), 71 (29%, C₄H₇O⁺), 43 (100%, C₃H₇⁺).

C₅H₁₀O₃S (150.2) Ber. C 39.99 H 6.71 S 21.35 Gef. C 41.60 H 6.72 S 21.76

Trotz mehrfacher Destillation erhielten wir keine bessere C-Analyse.

1) 1a) F. Muth, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 9, S. 310, Thieme, Stuttgart 1955. – 1b) W. E. Truce, T. L. Klingler und W. W. Brand, in Organic Chemistry of Sulfur (S. Oae), S. 527, Plenum Press, New York/London 1977. – 1c) W. E. Truce und G. D. Mading, Tetrahedron Lett. **1966**, 3681. – 1d) A. M. van Leusen, B. A. Reith, A. J. W. Iedema und I. Strating, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **91**, 37 (1972).

2) E. Hirsch, S. Hünig und H.-U. Reißig, Chem. Ber. **115**, 399 (1982).

3) Reaktionspartner für C-Sulfonylierung mit ArSO₂Cl: H. R. Henze und N. E. Artman, J. Org. Chem. **22**, 1410 (1957).

4) C-Sulfonylierung mit ArSO₂F: 4a) G. Köbrich, Chem. Ber. **92**, 2982 (1959). – 4b) H. Fukuda, F. J. Frank und W. E. Truce, J. Org. Chem. **28**, 1420 (1963); siehe auch Lit. 1b – d).

5) Übersichten: P. D. Magnus, Tetrahedron **33**, 2019 (1977); B. M. Trost, Acc. Chem. Res. **11**, 453 (1978); B. M. Trost, Chem. Rev. **78**, 363 (1978).

6) Übersicht: P. J. Stang, M. Hanack und L. R. Subramanian, Synthesis **1982**, 85.

- ⁷⁾ U. a. ist eine zweifache Sulfonylierung denkbar, vgl. Lit. ^{4b)}.
- ⁸⁾ *W. J. Le Noble* und *H. F. Morris*, *J. Org. Chem.* **34**, 1969 (1969); vgl. auch *R. Gompper* und *H.-U. Wagner*, *Angew. Chem.* **88**, 389 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 321 (1976), und dort zit. Lit.
- ⁹⁾ *J. F. King* und *T. Mee-Ling Lee*, *Can. J. Chem.* **59**, 356 (1981); vgl. auch Lit. ¹⁸⁾, Fußnote 26.
- ¹⁰⁾ Vgl. *F. A. Cotton* und *G. Wilkinson*, in *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., S. 112, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- ¹¹⁾ ^{11a)} *R. A. Olofson* und *I. Cuomo*, *J. Org. Chem.* **45**, 2538 (1980). – ^{11b)} *R. A. Olofson* und *I. Cuomo*, *Tetrahedron Lett.* **21**, 819 (1980). – Vgl. auch Fluorid-katalysierte Benzolsulfonylierung von Trimethylsilylthern: ^{11c)} *P. Ykman* und *H. K. Hall jr.*, *J. Organomet. Chem.* **116**, 153 (1976). – Fluorid-katalysierte Umsetzung von Perfluoralkansulfonylfluoriden mit Trimethylsilyl-aryl-ethern: ^{11d)} *H. Niederprüm*, *P. Voss* und *V. Beyl*, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 20.
- ¹²⁾ Orientierende Versuche zeigen, daß sich die Methode mit Einschränkungen auch auf 2-(Trimethylsiloxy)-2-propennitril¹³⁾ anwenden läßt. Aus der geplanten Dissertation *H. Reichelt*, Univ. Würzburg.
- ¹³⁾ *U. Hertenstein*, *S. Hünig*, *H. Reichelt* und *R. Schaller*, *Chem. Ber.* **115**, 261 (1982).
- ¹⁴⁾ ^{14a)} *M. Foa*, *L. Cassar* und *M. T. Venturi*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1357. – ^{14b)} *I. C. Sauer* und *I. D. C. Wilson*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3793 (1955). – ^{14c)} *H. Hopff* und *H. Lussi*, *Helv. Chim. Acta* **42**, 2742 (1959).
- ¹⁵⁾ *P. J. Stang* und *W. Treptow*, *Synthesis* **1980**, 283.
- ¹⁶⁾ *T. E. Dueber*, *P. J. Stang*, *W. D. Pfeifer*, *R. H. Summerville*, *M. A. Imhoff*, *P. v. R. Schleyer*, *K. Hummel*, *S. Bocher*, *C. E. Harding* und *M. Hanack*, *Angew. Chem.* **82**, 517 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 521 (1970).
- ¹⁷⁾ *L. R. Subramanian*, *H. Bentz* und *M. Hanack*, *Synthesis* **1973**, 293.
- ¹⁸⁾ *P. J. Stang*, *M. G. Mangum*, *D. P. Fox* und *P. Haak*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4562 (1974).
- ¹⁹⁾ Übersicht: *E. Colvin*, *Silicon in Organic Synthesis*, S. 198, Butterworth, London 1981.
- ²⁰⁾ *F. Muth*, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. 9, S. 557, Thieme, Stuttgart 1955.
- ²¹⁾ Bayer AG, Leverkusen.
- ²²⁾ Neuere synthetische Anwendungen siehe: *P. J. Stang* und *A. G. Anderson*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1485; *J. E. McMurry* und *W. I. Scott*, ebenda **1980**, 4313; *V. B. Jigajinni* und *R. H. Wightman*, ebenda **1982**, 117.
- ²³⁾ *C. A. Brown*, *J. Org. Chem.* **39**, 3913 (1974).
- ²⁴⁾ Temperatur des Kugelrohrfens.
- ²⁵⁾ *L. R. Subramanian* und *M. Hanack*, *Chem. Ber.* **105**, 1465 (1972).

[73/82]