

## Über partiell halogenierte und silylierte 1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetraoxide und ein stabiles Sulfen-Amin-Addukt

Udo Rheude und Wolfgang Sundermeyer\*

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

Eingegangen am 16. Juli 1982

Zwei neue, einfache Synthesen des 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxids (**3a**) und der entsprechenden Tetrabromverbindung (**3b**), ausgehend von 1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**1**) (Disulfen) werden beschrieben. Aus 2,4-Bis(trimethylsilyl)- (**6a**) und 2,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**6b**) [hergestellt aus **1** mit Nonafluorbutansulfonsäure-(*tert*-butyldimethylsilyl)ester (**5b**)] gelingt die Darstellung von 2-Chlor- (**10a**), 2-Brom- (**10b**), 2,4-Dichlor- (**11**) und 2,2,4-Trichlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**12**) als erste Vertreter partiell halogenerter Disulfene. Die Umsetzung von **6a** mit elementarem Chlor führt zu 2,4-Bis[methylbis(trichlormethyl)silyl]-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**6c**). **10a**, **11** und **12** lassen sich leicht zu den gemischt perhalogenierten Derivaten wie 2,2,4-Tribrom-4-chlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**13**) bromieren. Die Darstellung und Eigenschaften eines Addukts **17** aus Chlor(chlormethylsulfonyl)sulfen und Trimethylamin als drittem, stabilem Vertreter dieser Verbindungsklasse werden beschrieben.

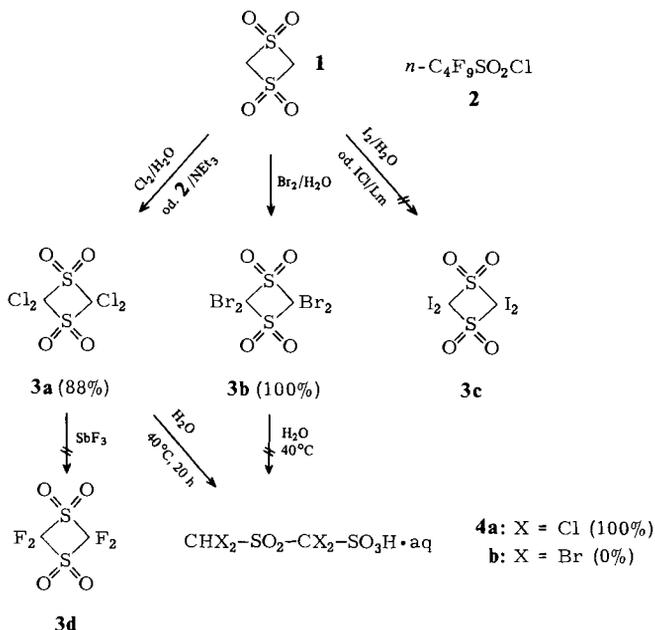
### Partially Halogenated and Silylated 1,3-Dithietane 1,1,3,3-Tetraoxides and a New Stable Sulfene-Amine Adduct

Two new convenient syntheses of 2,2,4,4-tetrachloro-1,3-dithietane-1,1,3,3-tetraoxide (**3a**) and the corresponding tetrabromo compound (**3b**), starting from 1,3-dithietane 1,1,3,3-tetraoxide (**1**) (disulfene) are described. 2-Chloro- (**10a**), 2-bromo- (**10b**), 2,4-dichloro- (**11**) and 2,2,4-trichloro-1,3-dithietane 1,1,3,3-tetraoxide (**12**) are obtained as the first examples of partially halogenated disulfenes, starting from 2,4-bis(trimethylsilyl)- (**6a**) and 2,4-bis(*tert*-butyldimethylsilyl)-1,3-dithietane 1,1,3,3-tetraoxide (**6b**), respectively [produced from **1** with *tert*-butyldimethylsilyl nonafluorobutanesulfonate (**5b**)]. The reaction of **6a** with elementary chlorine leads to 2,4-bis[methylbis(trichloromethyl)silyl]-1,3-dithietane 1,1,3,3-tetraoxide (**6c**). **10a**, **11**, and **12** can be easily brominated to the mixed perhalogenated derivatives, e. g. 2,2,4-tribromo-4-chloro-1,3-dithietane 1,1,3,3-tetraoxide (**13**). Preparation and properties of an adduct **17** between chloro(chloromethylsulfonyl)sulfene and trimethylamine are described, which is the third stable representative of this class of compounds.

Bei unseren Untersuchungen zur Darstellung und zum chemischen Verhalten halogenerter und silylierter 1,3-Dithietan-S-oxide<sup>1,2)</sup> hat sich das 1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**1**) (Disulfen)<sup>3)</sup> als besonders geeignet gezeigt, zumal es neuerdings mit guter Ausbeute hergestellt werden kann<sup>2)</sup>. Die Silylierung von **1**<sup>2)</sup> bietet einen Zugang zu partiell substituierten 1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetraoxiden.

So gelang es nun, das 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**3a**)<sup>1)</sup> mit wesentlich verbesserter Ausbeute (88 %) direkt aus in Wasser suspendiertem **1** und

Chlor bei Raumtemperatur darzustellen. Eine analoge Reaktion ist für das *s*-Tri-thian-hexaoxid beschrieben worden<sup>4,5</sup>. Es handelt sich hier jedoch wahrscheinlich nicht um einen Radikalmechanismus, denn wir konnten die Reaktion in Tetrachlor-methan – auch mit Belichtung – nicht beobachten. Dagegen läßt sich mit dem polaren System *n*-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>Cl (**2**)/NEt<sub>3</sub> ebenfalls eine Chlorierung mit 70% Ausbeute zu **3a** erzielen (vgl. zur Methode Lit.<sup>6</sup>). Die Verbindung hydrolysiert in Wasser allmählich quantitativ zur offenkettigen Sulfonsäure **4a**.



Ebenfalls in wässriger Suspension läßt sich **1** quantitativ zu 2,2,4,4-Tetrabrom-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**3b**)<sup>1,3</sup> bromieren. Die entsprechende Tetraiodverbindung **3c** konnte aus **1** dagegen weder mit I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O noch mit ICl in verschiedenen Lösungsmitteln erhalten werden. Auch die Umhalogenierung von **3a** mit SbF<sub>3</sub><sup>7</sup> zum 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**3d**)<sup>1</sup> gelang nicht.

Kürzlich konnten wir über die schrittweise Substitution der Wasserstoffatome in **1** durch Trimethylsilylgruppen berichten<sup>2</sup>. Der Trimethylsilylester der Nonafluorbutansulfonsäure (**5a**) mit Triethylamin als Hilfsbase diente als Reagenz. Mit der entsprechenden *tert*-Butyldimethylsilyl-Verbindung **5b**<sup>8</sup> gelingt in sehr guter Ausbeute auch die Darstellung des 2,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxids (**6b**). Die kristalline Substanz fällt als *cis/trans*-Gemisch im Verhältnis 1:3 an (nach <sup>1</sup>H-NMR). Im Gegensatz zu **6a** läßt sich aber weder durch **5b** noch durch tertiäre Amine eine Isomerisierung<sup>2</sup> zur reinen *trans*-Verbindung erreichen. Diese erhält man jedoch leicht durch fraktionierende Kristallisation aus Petrolether. Aus Acetonitril bilden sich beim Abkühlen neben vielen kompakten Kristallen (*trans*-**6b**) auch lange Nadeln, die manuell abgetrennt werden können. Sie erweisen sich (nach NMR) als das reine *cis*-Isomere von **6b** (die Isolierung von *cis*-**6a** gelang nicht<sup>2</sup>).

Wie erwartet<sup>8,9)</sup>, erwies sich **6b** als wesentlich hydrolysebeständiger als **6a**. Die Substanz bleibt an der Luft tagelang unverändert, hydrolysiert jedoch langsam bei Raumtemperatur in Lösung zu **1**.

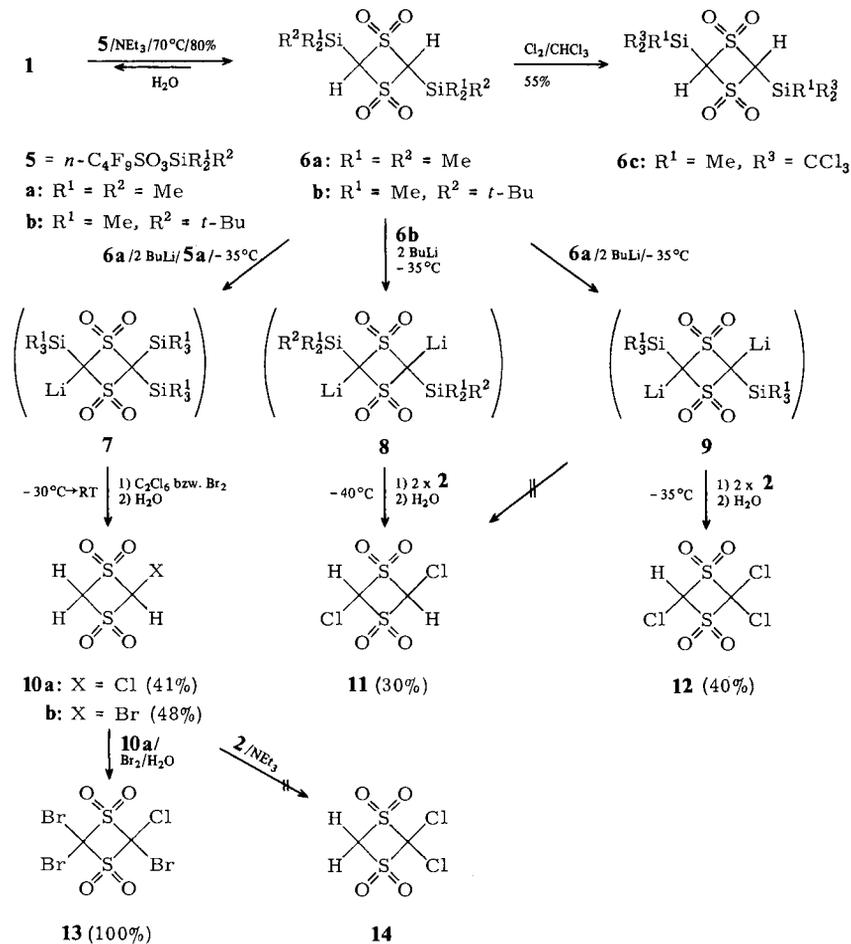
Es interessierte nun, ob sich die silylierten Derivate zur Darstellung anderer, partiell substituierter – vor allem halogenerter – Disulfene eignen würden. Dabei boten sich zwei synthetische Methoden an. Zum einen die Möglichkeit, die Silylgruppen gezielt gegen andere Substituenten auszutauschen, eine Reaktion, die vor allem als elektrophile Substitution bei ungesättigten Systemen bekannt ist<sup>10)</sup> (Silylgruppe am Aromaten, in Allyl-, Benzyl-, Vinyl-Stellung; z. B. die Chlorodesilylierung). Dieser Reaktionstyp ist bei **6** zwar nicht sehr erfolversprechend, da ein elektrophiles Teilchen keinen Angriffspunkt hat, wohl aber ein nucleophiles, wie schon die Hydrolyse (nucleophiler Angriff durch H<sub>2</sub>O am Si) zeigt. Dennoch setzten wir **6a** mit Chlor unter SnCl<sub>4</sub>-Katalyse um. Wie erwartet, wurde die Si – C-Bindung nicht gespalten, erstaunlicherweise wurden die Methylgruppen – vermutlich radikalisch – partiell zu Trichlormethylgruppen chloriert: es entstand 2,4-Bis[methylbis(trichlormethyl)silyl]-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**6c**). Vermutlich lassen sich durch kürzere oder längere Reaktionszeiten auch die entsprechenden Mono- bzw. Tris(trichlormethyl)-Verbindungen darstellen.

Durch nucleophile Katalyse, z. B. mittels „nackter“ Chlorid-Ionen aus einem quartären Ammoniumchlorid – zusammen mit einem elektrophilen Chlorierungsmittel –, läßt sich zwar eine Chlorodesilylierung erreichen; die Reaktion ist aber nicht selektiv und man isoliert ein kompliziertes Gemisch halogenerter Disulfene und offenkettiger Verbindungen.

Nachdem sich also die gezielte Substitution der Silylgruppen als schwierig erwiesen hatte, versuchten wir, die Ringwasserstoffatome durch Chlor zu ersetzen und anschließend die Silylreste mittels Hydrolyse zu entfernen. Das entspricht einer Verwendung der R<sub>3</sub>Si-Reste als Schutzgruppe für eine Ring-CH-Funktion. Als Reaktionstyp wählten wir die Dilithierung von **6**<sup>2)</sup> und die Umsetzung der metallorganischen Zwischenstufen mit elektrophilen Chlorierungsmitteln.

Setzt man das aus *trans*-**6a** mit zwei Mol Butyllithium entstandene Derivat **9**<sup>2)</sup> bei –35°C mit 2 Äquivalenten des Chlorierungsreagenzes **2**<sup>6)</sup> um und hydrolysiert anschließend das Reaktionsgemisch mit Eiswasser, so isoliert man nicht das erwartete 2,4-Dichlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**11**), sondern 2,2,4-Trichlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**12**). Dies läßt sich durch <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektren sowie Elementaranalyse eindeutig zeigen. Es muß also im Laufe der Reaktion auch zu einer Chlorodesilylierung gekommen sein. Nach dem oben Gesagten wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: Zunächst wird ein Li durch Cl ersetzt. Dabei entsteht als Nebenprodukt das stark nucleophile Perfluorbutansulfinat<sup>11)</sup>. Dieses greift das positiv polarisierte Si-Atom der Cl – C – SiR<sub>3</sub>-Gruppierung an und verdrängt den Ring als carbenoides Di-Carbanion. Letzteres reagiert rasch mit zwei weiteren Molekülen **2** zum intermediären 2,2,4-Trichlor-4-(trimethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid, dessen Hydrolyse zu **12** führt. Da **2** im Unterschuß angewendet wurde, entsteht als Nebenprodukt u. a. 2-Chlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**10a**), das durch fraktionierende Sublimation leicht abgetrennt werden kann. Die Geschwindigkeiten sowie die Konzentrationen bei den Teilreaktionen wirken offensichtlich zufällig so zusammen, so daß als Reaktionsprodukt überwiegend **12** mit **10a** als Nebenprodukt entsteht. Versucht man näm-

lich, zur Synthese von **12** statt zwei (= Unterschub) drei Äquivalente **2** einzusetzen, dann entsteht ein Produktgemisch, das auch große Mengen der Tetrachlorverbindung **3a** enthält und nicht mehr leicht aufgetrennt werden kann.



Im Verlauf der Darstellung von **12** war es zur erwähnten Chlorodesilylierung gekommen, indem Perfluorbutansulfinat nucleophil die Trimethylsilylgruppe angegriffen hatte. Zur Synthese der Dichlorverbindung **11** aus **6** mußte dieser Schritt verhindert werden. Wir setzten deshalb als Ausgangssubstanz die *tert*-Butyldimethylsilyl-Verbindung **6b** ein, bei der das Si-Atom durch die voluminöse *tert*-Butylgruppe sterisch vor einem nucleophilen Angriff geschützt ist. Die Durchführung der Reaktion entspricht im Prinzip der Darstellung von **12** (man arbeitet vorteilhaft bei etwas tieferer Temperatur). Nach der Hydrolyse isoliert man tatsächlich das gewünschte 2,4-Dichlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**11**) mit ca. 30% Ausbeute. – Da selbst im 300-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal erscheint, handelt es sich vermutlich um das reine *trans*-Isomere.

Wir untersuchen gegenwärtig, inwieweit bei diesen Umsetzungen auch Reaktionen vom Typ der *Ramberg-Bäcklund-Reaktion*<sup>12)</sup> eine Rolle spielen.

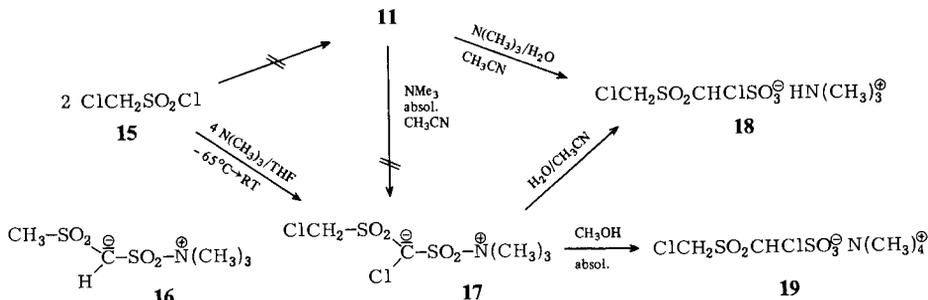
Setzt man **6a** mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium und anschließend mit einem Äquivalent **5a** um, so erhält man intermediär 2-Lithio-2,4,4-tris(trimethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**7**)<sup>2)</sup>. Nach dessen Reaktion mit dem Chlorierungsmittel Hexachlorethan<sup>13)</sup> und Hydrolyse in Eiswasser isoliert man 2-Chlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**10a**), das als Nebenprodukt auch schon bei der Darstellung von **12** angefallen war. **2** eignete sich aus den oben genannten Gründen diesmal nicht als Halogenierungsreagenz. Mit **6b** als Ausgangssubstanz und **5b** als Silylierungsmittel [intermediäre Bildung von 2-Lithio-2,4,4-tris(*tert*-butyldimethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**7b**)] ist das Li offensichtlich sterisch so abgeschirmt, daß mit **2** überhaupt keine Reaktion stattfindet. Unter den gleichen Bedingungen wie bei der Bildung von **10a** läßt sich durch Verwendung von elementarem Brom als Halogenierungsmittel<sup>13)</sup> auch das 2-Brom-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**10b**) herstellen.

Das Signal des Protons der CHCl-Gruppe in **10a** – **12** gegenüber der CH<sub>2</sub>-Funktion (in **10** und **1**) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum um etwa 1.3 ppm nach tieferem Feld verschoben, erscheint also deutlich acider. Deshalb untersuchten wir, ob es sich in **10a** selektiv mittels 2/Triethylamin durch Chlor substituieren ließe. Das gewünschte 2,2-Dichlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**14**) reagiert jedoch schneller weiter als es gebildet wird, so daß man nur die Tetrachlorverbindung **3a** (neben Ausgangssubstanz) isoliert. Die Verbindungen **10a** – **12** lassen sich leicht und in guter Ausbeute zu den gemischt halogenierten Derivaten bromieren, wie am 2,2,4-Tribrom-4-chlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**13**) gezeigt wird. Die Chemie von **10** – **12** ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

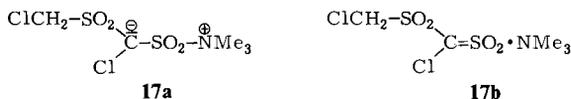
Bei unseren Versuchen, zum 2,4-Dichlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**11**) zu gelangen, gingen wir auch von Chlormethansulfonylchlorid (**15**) aus, das wir völlig analog dem Methansulfonylchlorid bei –60°C in absol. Tetrahydrofuran mit Trimethylamin umsetzten<sup>2)</sup>. Die Aufarbeitung ergibt zunächst ein bräunliches Pulver, das nach mehrfacher Umkristallisation als farblose kristalline Substanz erhalten wird. Bereits ein Vergleich der IR-Spektren zeigte jedoch, daß es sich nicht um **11**, sondern um eine komplizierter gebaute Verbindung handelte. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (60 MHz) war jedoch erstaunlich einfach, man beobachtet nur zwei Singulets ( $\delta = 4.7$  und 3.1) im Verhältnis 2:9. Die chemische Verschiebung macht aber deutlich, daß keine –SO<sub>2</sub>–CHCl–SO<sub>2</sub>-Gruppierung vorliegen kann. Die Elementaranalyse ergab eine Summenformel (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, wobei das Massenspektrum n = 1 wahrscheinlich machte.

Man stellt fest, daß die Verbindung in Lösung allmählich hydrolysiert. Die Hydrolyse verläuft bei Raumtemperatur so langsam, daß sie bequem NMR-spektroskopisch verfolgt werden kann. Die spektroskopischen Daten des Hydrolyseprodukts (IR, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR), die Elementaranalyse, seine chemischen Eigenschaften sowie die Tatsache, daß es auf einem anderen Weg durch Umsetzung von **11** mit Trimethylamin in wäßrigem Acetonitril gewonnen werden kann, sind mit dem Trimethylammoniumsalz der Chlor(chlormethylsulfonyl)methansulfonsäure (**18**) gut vereinbar.

Nach den aufgeführten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Reaktionsprodukts schlagen wir vor, die Verbindung als ein stabiles Sulfen-Trimethylamin-Addukt der Struktur **17** anzusehen.



Interessant ist eine etwas eingehendere Betrachtung der NMR-Spektren. Es wurde bereits erwähnt, daß man im  $60\text{-MHz-}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Singulets im Verhältnis 2:9 beobachtet. Das Signal bei  $\delta = 3.1$  entspricht den Methylgruppen der Trimethylamin-Funktion, das zweite bei  $\delta = 4.7$  kommt entweder von zwei CH- oder von einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Letzteres bedeutet nach der Elementaranalyse, daß ein quartäres C-Atom vorliegen muß. Zeichnet man das Spektrum mit einem  $300\text{-MHz}$ -Gerät auf, dann erkennt man, daß es sich nicht um ein Singulett handelt. Es sind vielmehr zwei chemisch sehr ähnliche Protonen, die mit einer Kopplungskonstante von  $J = 11.94$  Hz miteinander koppeln. Daraus ergibt sich folgendes: Die hohe Kopplungskonstante kann nur von geminalen Protonen kommen, also ein Beweis für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Daß diese Wasserstoffatome überhaupt koppeln, ist ein deutlicher Hinweis dafür, daß das carbanionide C-Atom nicht planar gebaut ist (**17b**). Die Bindungsverhältnisse werden also besser von der zwitterionischen Formulierung **17a** wiedergegeben.



Die Ableitung eines quartären C-Atoms aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist deshalb wichtig, weil im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nur zwei Signale beobachtet werden (ein Quartett der Methylgruppen und ein Triplett der  $\text{CH}_2$ -Gruppe). Das Sulfen-C-Atom ergibt also offensichtlich keine  $^{13}\text{C}$ -Resonanz!

Zur weiteren chemischen Charakterisierung von **17** setzten wir es mit wasserfreiem Methanol in Acetonitril um. Man isoliert quantitativ das erwartete Tetramethylammoniumsalz **19** (der intermediär formulierbare Ester methyliert das freie Amin). Die Reaktion mit Morpholin führt nicht zum Morpholid, sondern zu einem zähen Öl, das nach  $^1\text{H-NMR}$  uneinheitlich zusammengesetzt ist und nicht weiter untersucht wurde.

Zum Mechanismus der Bildung von **17** sei auf eine Untersuchung von *Grossert* und *Bharadwaj*<sup>14)</sup> verwiesen (vgl. auch Lit.<sup>15)</sup>). Deren grundsätzliche Erwägungen am Problem des Methansulfonylchlorids sind gut übertragbar. Der bemerkenswerte Unterschied zwischen Trimethyl- und Triethylamin<sup>3,14,16)</sup> zeigt sich auch hier.

Nach dem von *Bücher* und *Opitz*<sup>16)</sup> beschriebenen Trimethylamin-Addukt des Methylsulfens **16** sowie der – allerdings nur sehr ungenau charakterisierten – Verbindung aus Fluor(trifluormethyl)sulfen und Pyridin<sup>17)</sup> ist dies unseres Wissens der dritte stabile Vertreter dieser Verbindungsklasse (Übersichtsartikel von diesem Gebiet s. z. B. Lit.<sup>18,19)</sup>). Das von *Snyder*<sup>20)</sup> entwickelte theoretische Konzept zur Stabilität und Stabilisierung von Sulfenen erfährt somit eine weitere Bestätigung (vgl. auch Lit.<sup>21)</sup>). Er sagt voraus, daß Sulfen-Amin-Addukte mit elektronenziehenden Substituenten im Sulfen-teil stabil sein sollten, im Gegensatz zu den entsprechenden Sulfenen selbst. Auch für den letzteren Teil dieser Aussage gibt es in der jüngsten Lit.<sup>22)</sup> wieder einen Hinweis.

Besonderen Dank schulden wir Herrn Dr. *P. Kunzelmann* für die Aufnahme der <sup>13</sup>C- sowie 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren, Herrn Dr. *R. Geist* für die massenspektrometrischen Messungen sowie Herrn *H. J. Gänzler* für die Durchführung eines Teils der Elementaranalysen. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und der *Fonds der Chemischen Industrie* stellten Sachmittel, die *BAYER AG* und die *BASF Aktiengesellschaft* Chemikalien dankenswerterweise zur Verfügung.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, b = breit. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: EM 360, Varian, TMS innerer Standard. – 300-MHz-<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WH 300. – Massenspektren: CH7 Varian MAT. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen, und Mikroanalytische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg. – Schmelzpunkte unkorrigiert.

Nonafluorbutansulfonsäure<sup>23)</sup>, Nonafluorbutansulfonsäure-trimethylsilylester (**5a**), 1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**1**) und 2,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**6a**) stellen wir nach Lit.<sup>2)</sup> her. Perfluorbutansulfonylchlorid<sup>23)</sup> (**2**) wurde nach Lit.<sup>11)</sup> erhalten. Chlor-methansulfonylchlorid<sup>24)</sup> (**15**) wurde als 30proz. Lösung in 1,2-Dichlorbenzol, die von der *BAYER AG* zur Verfügung gestellt wurde, eingesetzt.

### 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**3a**)

*Methode A:* 3.12 g (20.0 mmol) **1** werden in 150 ml Wasser suspendiert. Im Laufe von 5 h leitet man unter Rühren bei Raumtemp. einen mäßigen Chlorstrom ein. Nach Filtrieren der Lösung bleibt **3a** als farbloses, IR-spektroskopisch reines Produkt zurück, das aus Dichlormethan umkristallisiert werden kann. Ausb. 5.2 g (88%). Die Eigenschaften von **3a** stimmen mit der Lit.<sup>1)</sup> überein.

In Tetrachlormethan als Lösungsmittel findet keine entsprechende Reaktion statt, auch nicht bei Belichtung mit einer Quecksilberhochdrucklampe (125 W, Philips). Man gewinnt **1** quantitativ zurück.

*Methode B:* Zu 3.0 g (19 mmol) **1**, die zusammen mit 25.6 g (80 mmol) Perfluorbutansulfonylchlorid (**2**) in 170 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan vorgelegt sind, tropft man bei einer Innentemp. von 20°C unter Rühren in 8 min 7.9 g (78 mmol) Triethylamin zu. Nach 20 min Rühren bei der gleichen Temp. gießt man auf 250 ml Eiswasser. **3a** fällt aus, wird abgetrennt, getrocknet und aus Dichlormethan umkristallisiert. Ausb. 4.0 g (70%).

*Hydrolyse von 3a:* 0.73 g (2.50 mmol) **3a** werden in 40 ml Wasser suspendiert und 20 h bei 40°C gerührt. Man erhält eine farblose Lösung, deren Titration ergibt, daß es sich um die äquivalente Menge (2.5 mmol) einer starken Säure handelt. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. führt zum farblosen kristallinen Trihydrat der *Dichlor(dichlormethylsulfonyl)methansulfonsäure* (**4a**).

Ausb. quantitativ, Schmp. 50–60°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.63$  (s, 1H,  $\text{CHCl}_2$ ), 8.40 (s, 7H,  $\text{SO}_3\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

**2,2,4,4-Tetrabrom-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (3b)**: 3.2 g (20.5 mmol) **1** werden in 150 ml Wasser suspendiert. Im Laufe von 8 h werden unter kräftigem Rühren 24 g (150 mmol) Brom zugegeben und anschließend noch 12 h gerührt. Danach wird das farblose Pulver abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält IR-spektroskopisch reines **3b**, das aus Dichlormethan umkristallisiert werden kann. Ausb. 9.4 g (100%). Die Eigenschaften stimmen mit der Lit.<sup>1,3)</sup> überein.

**Umsetzung von 3a mit  $\text{SbF}_3$** : 3.0 g (10 mmol) **3a** werden in 50 ml absol. Acetonitril gelöst, 3.0 g (17 mmol) Antimontrifluorid und einige Tropfen Antimonpentachlorid als Katalysator werden zugegeben. Die Mischung wird 2 h unter Rückfluß gekocht und anschließend mit Eiswasser hydrolysiert. Man isoliert quantitativ **3a** zurück. Gleiche Ergebnisse erzielt man mit Sulfolan als Lösungsmittel. Bei höheren Temperaturen (> 120°C) werden zunehmend teerartige Produkte gebildet.

**Umsetzung von 1 mit Iodmonochlorid**: **1** wird mehrere h in Tetrachlormethan mit Iodmonochlorid gerührt. Keine Umsetzung. Das gleiche Ergebnis erhält man mit Eisessig als Lösungsmittel.

**Nonafluorbutansulfonsäure-(tert-butyl dimethylsilyl)ester (5b)**: 34.2 g (114 mmol) Nonafluorbutansulfonsäure werden in einer getrockneten Apparatur vorgelegt und 17.2 g (114 mmol) *tert*-Butylchloridimethylsilan, gelöst in 30 ml Petrolether (60–70°C), zugegeben. Man erwärmt das zweiphasige Gemisch bis zum Siedepunkt des Petrolethers. Dabei mischen sich die beiden Phasen, es setzt langsame Chlorwasserstoffentwicklung ein. Man hält 12 h unter Rückfluß, danach wird die nahezu schwarze Lösung i. Wasserstrahlvak. fraktioniert. **5b** destilliert als wasserklare Flüssigkeit über, die an feuchter Luft raucht. Ausb. 40.1 g (85%), Sdp. 94–96°C/14 Torr,  $d^{20} = 1.3$  g/ml. – IR (KBr): 2870–2970 ( $\nu_{\text{CH}_3}$ ) m, 1470 m, 1390 ( $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ ) s, 1370 w, 1355 m, 1195–1290 vs, b, 1140  $\text{cm}^{-1}$  vs. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.47$  (s, 2H,  $\text{SiMe}_2$ ), 1.02 (s, 3H,  $\text{CMe}_3$ ).

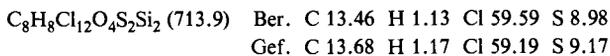
**trans-2,4-Bis(tert-butyl dimethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (6b)**: 7.8 g (50 mmol) **1** werden in 150 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan suspendiert, 52.0 g (126 mmol) **5b** und schließlich 12.6 g (125 mmol) absol. Triethylamin zugesetzt. Bei Raumtemp. findet noch keine merkliche Reaktion statt. Man heizt auf 70°C Innentemp.; **1** geht langsam in Lösung. Nach 1 h läßt man abkühlen und zieht die flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab. Der Rückstand wird mit 450 ml Petrolether (60–70°C) siedend extrahiert. Nach Kühlung bei –35°C erhält man 16 g Rohsubstanz, die aus 400 ml Petrolether (60–70°C) umkristallisiert werden: farbloses, kristallines *cis/trans*-Gemisch (Verh.  $\approx 1:3$ ). Ausb. 15 g (78%). Fraktionierende Kristallisation: Eine beim Siedepunkt gesättigte Lösung in Petrolether (60–70°C) läßt man langsam auf Raumtemp. abkühlen. Reines *trans-6b* scheidet sich in kompakten Kristallen ab. Schmp. 170–173°C. – IR (KBr): 2870–2970 ( $\nu_{\text{CH}_3}$ , CH) s, 1470 ( $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ) m, 1400 w, 1375 w, 1330 ( $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ ) vs, 1315 m, 1265 sh, 1260 ( $\delta_{\text{sym}}\text{CH}_3$ ) s, 1158 ( $\nu_{\text{sym}}\text{SO}_2$ ) vs, 1095 s, 1070 s, 1010 w, 875 s, 850 s, 820 s, 790 s, 728 m, 700 w, 500 s, 365  $\text{cm}^{-1}$  m. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.40$  (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 1.00 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 6.12 (s, 1H, CH). – MS (70 eV):  $m/e = 369$  (1.6%,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 327 (100), 147 (12), 133 (15), 115 (5), 73 (67), 57 (14).

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}_2$  (384.7) Ber. C 43.71 H 8.38 S 16.67 Gef. C 44.09 H 8.40 S 16.62

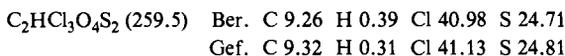
**cis-2,4-Bis(tert-butyl dimethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid**: Die an *cis-6b* angereicherte Mutterlauge der Kristallisation von *trans-6b* (s. o.) wird zur Trockene eingengt. Man stellt eine in der Wärme gesättigte Lösung in absol. Acetonitril her, die durch eine Glasfritte (G4) filtriert wird. Beim langsamen Abkühlen kristallisieren *trans*- und *cis-6b* getrennt aus, das letztere in Form langer Nadeln, die manuell abgetrennt werden können. – IR (KBr): 2870–2970 ( $\nu_{\text{CH}_3}$ ,

$\nu$ CH) s, 1475 sh, 1470 ( $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ) m, 1400–1420 w, b, 1370 m, 1350 s, 1335 vs, 1328 ( $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ ) vs, 1312 m, 1260 s, 1251 ( $\delta_{\text{sym}}\text{CH}_3$ ) s, 1155 sh, 1148 ( $\nu_{\text{sym}}\text{SO}_2$ ) vs, 1105 s, 1060 w, 1014 w, 945 w, 880 s, 854 s, 830 sh, 815 vs, 800 s, 725 s, 705 w, 580 w, 500 s, 400 w, 368 m, 335  $\text{cm}^{-1}$  m. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.43 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 1.00 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 5.87 (s, 1H, CH).

**2,4-Bis[methylbis(trichlormethyl)silyl]-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (6c):** 3.0 g (10 mmol) **6a** werden in 100 ml absol. Chloroform gelöst, 1 ml SnCl<sub>4</sub> als Katalysator zugesetzt und im Laufe von 5 h ein mäßiger Chlorstrom bei einer Innentemp. von 20°C eingeleitet. Das Chlor reagiert verhältnismäßig langsam, jedoch exotherm, so daß schwache Kühlung zum Einhalten der Temp. notwendig ist. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. bleibt eine reinweiße Masse zurück. Sie wird mehrmals aus absol. Petrolether (60–70°C) umkristallisiert. Man erhält farblose, feine Nadeln, Ausb. 3.9 g (55%), Schmp. 160–180°C (Zers.). In feuchten Lösungsmitteln hydrolysiert **6c** zu **1**. – IR (KBr): 2910 m, 1360 ( $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ ) vs, 1343 m, 1260 s, 1150 ( $\nu_{\text{sym}}\text{SO}_2$ ) vs, 1118 m, 860 s, 791 s, 770 m, 745 sh, 734 s, 695 m, 489 w, 443 m, 414 m, 355 m, 331  $\text{cm}^{-1}$  m. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.65 (s, 1H, CH). – MS (70 eV):  $m/e$  = 673 (< 0.1%, M<sup>+</sup> – Cl), 591 (0.5), 509 (5), 427 (24), 345 (12), 237 (1), 133 (29), 117 (46), 113 (100), 95 (18), 63 (29). Die Intensität der Isotopenpeaks stimmt mit der Berechnung überein.

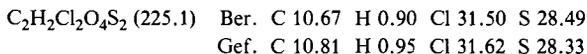


**2,2,4-Trichlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (12):** 6.0 g (20 mmol) *trans*-**6a** werden in 150 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Die Lösung kühlt man auf –40°C ab und tropft unter Rühren 25 ml (40 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung zu, wobei die Dilithioverbindung **9** als farbloser Niederschlag ausfällt. Nach 20 min. Metallierungszeit gibt man 13 g (41 mmol) Perfluorbutansulfonylchlorid (**2**) so schnell zu, daß die Innentemp. von –35°C nicht überschritten wird. Nach 20 min. Rühren bei –35°C gießt man auf 400 ml Eiswasser, läßt 30 min stehen und extrahiert mit Ether. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende kristalline Rohprodukt wird zunächst bei 0.05 Torr/40–50°C sublimiert und anschließend aus Dichlormethan und Ether umkristallisiert. Farblose Kristalle. Ausb. 1.5 g (42%, bez. auf **2**), Schmp. 117–119°C. – IR (KBr): 2970 ( $\nu$ CH) s, 1378 ( $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ ) vs, b, 1220 sh, 1200 sh, 1160 ( $\nu_{\text{sym}}\text{SO}_2$ ) vs, b, 1065 m, 1014 w, 900 vs, 725 vs, 696 s, 618 w, 580 w, 520 vs, 500 w, 477 vs, 390 w, 340  $\text{cm}^{-1}$  s. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.67 (s, 1H, CH). – MS (70 eV):  $m/e$  = 258 (0.8%, M<sup>+</sup>), 194 (0.6), 130 (100), 96 (34), 95 (23), 82 (61), 79 (9), 68 (48), 64 (16), 63 (91), 48 (90), 47 (46). Die Intensität der Isotopenpeaks stimmt mit der Berechnung überein.

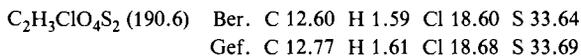


**2,4-Dichlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (11):** Zu einer Lösung von 7.68 g (20.0 mmol) **6b** (*trans* oder *cis/trans*-Gemisch) in 180 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan gibt man bei einer Innentemp. von –35°C unter Rühren 25 ml (40 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung, wobei die Dilithioverbindung **8** als farbloser Niederschlag ausfällt. Nach 20 min. Metallierungszeit werden bei –40°C 12.8 g (40.0 mmol) **2** zugetropft, danach wird das Gemisch 15 min bei dieser Temp. gehalten und schließlich auf 400 ml Eiswasser gegossen. Die Hydrolyselösung beläßt man 1 h bei 0°C, trennt den entstandenen Niederschlag ab und trocknet ihn i. Vak. Nun wird er zur Entfernung von Beiprodukten mit 60 ml absol. Petrolether (60–70°C) digeriert. Der unlösliche Rückstand ist IR-spektroskopisch sauberes **11**, das aus Dichlormethan umkristallisiert wird. Farblose Kristallplättchen. Ausb. 1.2 g (27%), Schmp. 161–163°C. Die Hydrolysebedingungen müssen möglichst genau eingehalten werden, um sauberes **11** zu erhalten. – IR (KBr): 2965 ( $\nu$ CH) vs, 1368 ( $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ ) vs, 1161 ( $\nu_{\text{sym}}\text{SO}_2$ ) vs, 1062 m, 1010 w, 895 m, 790 sh, 774 s, 684 s, 512 s, 471 vs, 310  $\text{cm}^{-1}$  s. –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 7.18 (s, CH). – MS (70 eV):  $m/e$  =

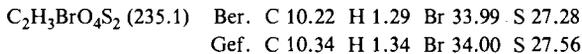
224 (5%, M<sup>+</sup>), 112 (4), 96 (77), 68 (70), 64 (10), 61 (19), 60 (7), 48 (100), 45 (20). Die Intensität der Isotopenpeaks stimmt mit der Berechnung überein.



**2-Chlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (10a):** 12.0 g (40.0 mmol) **6a** in 180 ml 1,2-Dimethoxyethan werden, wie bei **12** beschrieben, mit 50 ml (80 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung dilithiiert. Nach 20 min. Metallierungszeit gibt man bei -35°C 14.9 g (40.0 mmol) **5a** zu und erhält nach nochmals 20 min eine klare Lösung der lithiumorganischen Verbindung **7**. Zu dieser tropft man bei -30°C 12.0 g (51.0 mmol) Hexachlorethan (gelöst in 20 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan) und läßt in 2–3 h auf Raumtemp. auftauen. Dann wird die Reaktionslösung auf 500 ml Eiswasser gegossen. Anschließend extrahiert man mehrmals mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird zunächst bei 0.05 Torr/70°C sublimiert und danach aus Chloroform oder Ether umkristallisiert. Farblose Kristalle, Ausb. 3.1 g (41%), Schmp. 165–166°C. Zur Abtrennung geringer Mengen mitgerissenen **1** wird **10a** in Ether oder Acetonitril gelöst und auf -35°C oder tiefer gekühlt. Dabei fällt ein Teil **10a** zusammen mit **1** aus und wird abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man analysenreines **10a**. – IR (KBr): 3045 s, 2995 s, 2960 s, 1370 vs, 1354 (ν<sub>as</sub>SO<sub>2</sub>) vs, 1210 sh, 1180 (ν<sub>sym</sub>SO<sub>2</sub>) vs, 1094 m, 994 m, 910 w, 874 s, 803 s, 695 sh, 688 s, 609 w, 602 w, 500 s, 475 cm<sup>-1</sup> vs. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 6.0 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.08 (d, 1H, CH, *J* = 2 Hz). Relativ kompliziertes Spektrum, da die zueinander *cis*-ständigen Protonen eine long-range-Kopplung über die SO<sub>2</sub>-Gruppe zeigen<sup>25</sup>). Dadurch bilden die miteinander kopelnden Protonen der Methylengruppe ein unsymmetrisches Multipllett. – MS (70 eV): *m/e* = 190 (14%, M<sup>+</sup>), 112 (24), 96 (18), 78 (3), 68 (14), 64 (17), 62 (100), 48 (62). Die Intensität der Isotopenpeaks stimmt mit der Berechnung überein.



**2-Brom-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (10b):** 30 mmol der Verbindung **7** in 150 ml 1,2-Dimethoxyethan werden, wie unter **10a** beschrieben, hergestellt. Zu dieser Lösung tropft man bei -30°C Innentemp. 4.8 g (30 mmol) Brom in 15 ml 1,2-Dimethoxyethan. Nach der exothermen Reaktion läßt man in 3 h auf Raumtemp. kommen und arbeitet analog **10a** auf. Das Rohprodukt wird bei 0.05 Torr/100°C sublimiert und anschließend mehrmals aus Chloroform fraktionierend umkristallisiert. Farblose Kristallflitter, Ausb. 3.4 g (48%), Schmp. 138–142°C. – IR (KBr): 3039 s, 3000 s, 2982 s, 2960 s, 1372–1344 (ν<sub>as</sub>SO<sub>2</sub>) vs, 1200–1175 (ν<sub>sym</sub>SO<sub>2</sub>) vs, 1140 w, 1125 w, 1105 s, 1064 w, 1050 w, 860 s, 842 m, 795 m, 689 m, 676 m, 600 w, 494 m, 480 vs, 422 s, 352 cm<sup>-1</sup> m. – <sup>1</sup>H-NMR (Dioxan): δ = 6.10 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.51 (m, 1H, CH). – MS (70 eV): *m/e* = 234 (19%, M<sup>+</sup>), 156 (22), 140 (10), 112 (9), 106 (28), 92 (27), 78 (5), 64 (11), 62 (100), 48 (38). Die Intensität der Isotopenpeaks stimmt mit der Berechnung überein.



**2,2,4-Tribrom-4-chlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (13):** 1.55 g (8.14 mmol) **10a** werden in etwa 50 ml Wasser suspendiert. Unter kräftigem Rühren gibt man 4.5 g (28.2 mmol) Brom im Laufe von 2 h bei Raumtemp. zu. Zur vollständigen Umsetzung rührt man noch 2 h nach, trennt den farblosen Feststoff ab und trocknet i. Vak.; Ausb. 3.48 g (quantitativ), farblose, kompakte Kristalle (aus Dichlormethan), Schmp. 237°C (Zers.). – IR (KBr): 1380 (ν<sub>as</sub>SO<sub>2</sub>) vs, 1358 w, 1157 (ν<sub>sym</sub>SO<sub>2</sub>) vs, 877 s, 836 s, 803 m, 700 s, 521 vs, 480 s, 371 cm<sup>-1</sup> w. – MS (70 eV): *m/e* = 424 (< 1%, M<sup>+</sup>), 360 (3), 296 (27), 217 (9), 170 (24), 138 (23), 126 (29), 111 (53), 107 (84), 91 (46),

79 (19), 63 (59), 48 (53), 47 (39). Basispeak ist die Masse 300 (Isotopenpeak von 296). Die Intensität der Isotopenpeaks stimmt mit der Berechnung überein.

$C_2Br_3ClO_4S_2$  (427.3) Ber. C 5.62 H 0.00 Cl + Br 64.40 S 15.01  
Gef. C 5.83 H 0.11 Cl + Br 64.73 S 14.88

*Chlor(chlormethylsulfonyl)sulfen-Trimethylamin-Addukt (17)*: Zu einer Lösung von 40 g (0.68 mol) wasserfreiem Trimethylamin in 500 ml absol. Tetrahydrofuran tropft man unter starkem Rühren in 6 h bei einer Innentemp. von  $-65^\circ C$  45 g (0.30 mol) Chlormethansulfonylchlorid (15), das als 30proz. Lösung in 1,2-Dichlorbenzol zuvor mit absol. Tetrahydrofuran auf 250 ml aufgefüllt wurde. Die Reaktionsmischung wird allmählich trüb. Danach läßt man in 36 h von  $-70^\circ C$  auf  $-5^\circ C$  kommen und hält noch 24 h bei dieser Temp. Der ausgefallene Niederschlag wird durch eine Nutsche filtriert und dann mit 400 ml 1 N HCl ausgeschüttelt. Die zurückbleibende Substanz wird i. Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet. Man erhält 32 g Rohprodukt als ockerfarbendes Pulver, welches mehrfach aus absol. Acetonitril umkristallisiert wird. Farblose Kristalle, Ausb. 17.0 g (40%), Schmp.  $135^\circ C$  (Zers.). – IR (KBr): 3050 sh, 3030 m, 2955 m, 1481 s, 1463 s, 1451 w, 1415 w, 1395 w, 1354 vs, 1338 w, 1312 vs, 1300 w, 1250 sh, 1241 m, 1178 vs, 1147 vs, 1130 vs, 1125 sh, 1110 s, 1032 s, 982 vs, 969 vs, 870 s, 800 w, 782 m, 732 s, 617 vs, 560 vs, 530 s, 514  $cm^{-1}$  s. –  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta = 3.08$  (s, 9H,  $\overset{\oplus}{N}Me_3$ ), 4.70 (d,  $J = 11.94$  Hz, 1H,  $CH_2Cl$ ), 4.73 (d,  $J = 11.94$  Hz, 1H,  $CH_2Cl$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 49.26$  (q,  $N(CH_2)_2$ ), 59.12 (t,  $CH_2Cl$ ). – MS (70 eV,  $140^\circ C$ ):  $m/e = 283$  (1%,  $M^+$ ), 234 (1,  $M^+ - CH_2Cl$ ), 58 (100). Die Substanz zersetzt sich bei der zur Aufnahme des Massenspektrums notwendigen Temperatur von über  $100^\circ C$ . Dadurch treten zusätzlich Fragmente von Folgeprodukten, vor allem der Masse 320 auf.

$C_5H_{11}Cl_2NO_4S_2$  (284.2) Ber. C 21.13 H 3.90 Cl 24.95 N 4.93 S 22.57  
Gef. C 21.38 H 4.04 Cl 24.70 N 5.08 S 22.47

*Trimethylammonium-chlor(chlormethylsulfonyl)methansulfonat (18)*

*Methode A*: Eine Lösung von 17 in wäßrigem Acetonitril wird 15 min unter Rückfluß gekocht und danach auf  $-35^\circ C$  abgekühlt. 18 fällt in groben, schwach bräunlichen Kristallen aus, die aus Acetonitril oder Benzol umkristallisiert werden. In Wasser sehr gut lösliche Substanz, die auf Zusatz von Kalilauge Trimethylamin freisetzt. Ausb. quantitativ, Schmp.  $120 - 123^\circ C$ . Bei Raumtemp. dauert die Reaktion mehrere Stunden, so daß sie bequem NMR-spektroskopisch ( $CD_3CN + H_2O$ ) verfolgt werden kann. – IR (KBr): 3150 ( $\nu NH$ ) s, b, 3040 s, 2960 s, 2930 m, 1488 m, 1469 m, b, 1415 w, 1405 w, 1382 m, 1345 vs, 1324 m, 1274 s, 1245 vs, 1220 vs, 1152 vs, 1131 s, 1039 vs, 980 s, 785 sh, 774 s, 722 w, 675 m, 621 s, 559 vs, 535 vs, 515 m,  $490 cm^{-1}$  s. –  $^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 2.83$  (s, 9H,  $NMe_3^{\oplus}$ ), 5.10 (d,  $J = 12$  Hz, 1H,  $CH_2Cl$ ), 5.30 (d,  $J = 12$  Hz, 1H,  $CH_2Cl$ ), 5.82 (s, 1H,  $CHCl$ ), 7.90 (1H,  $HNMe_3^{\oplus}$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 46.30$  (q,  $NMe_3^{\oplus}$ ), 57.35 (t,  $CH_2Cl$ ), 78.35 (d,  $CHCl$ ).

$C_5H_{13}Cl_2NO_5S_2$  (302.2) Ber. C 19.87 H 4.34 Cl 23.46 N 4.64 S 21.22  
Gef. C 19.82 H 4.53 Cl 22.94 N 4.34 S 21.38

*Methode B*: 0.25 g (1.1 mmol) 11 werden in 30 ml Acetonitril gelöst, 1 ml Wasser zugegeben und während 2 h ein schwacher Trimethylamin-Strom durchgeleitet. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. bleibt ein schwach bräunlicher Feststoff zurück, dessen IR-Spektrum identisch ist mit dem der nach Methode A erhaltenen Substanz. Unter wasserfreien Bedingungen setzt sich 11 nicht mit Trimethylamin um!

*Tetramethylammonium-chlor(chlormethylsulfonyl)methansulfonat (19)*: 17 wird in absol. Acetonitril gelöst und ein Überschuß an absol. Methanol zugegeben. Dann läßt man einige Tage stehen, entfernt schließlich die flüchtigen Bestandteile i. Vak. und kristallisiert aus Dichlormethan mit wenig Acetonitril um. Farbloses, mikrokristallines Pulver, Ausb. quantitativ, Schmp.  $123 - 127^\circ C$ . – IR (KBr): 3040 m, 3010 w, 2945 m, 1488 vs, 1418 w, 1345 vs, 1225 – 1260 vs, b,

1175 m, 1154 s, 1130 s, 1044 vs, 950 s, 869 m, 816 sh, 800 m, 764 s, 740 sh, 690 m, 612 s, 555 sh, 540 m, 524 m, 503 s, 481 s, 460 cm<sup>-1</sup> s. - <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.10 (s, 12H, NMe<sub>3</sub><sup>⊕</sup>), 5.04 (d, J = 12 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>Cl), 5.33 (d, J = 12 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>Cl), 5.68 (s, 1H, CHCl).

C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (316.2) Ber. C 22.79 H 4.78 Cl 22.42 N 4.43 S 20.28  
Gef. C 23.04 H 4.75 Cl 22.63 N 4.10 S 20.05

- 1) R. Seelinger und W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **92**, 223 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 203 (1980).
- 2) U. Rheude und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **114**, 3378 (1981), und dort zit. Lit.
- 3) H. R. Mohl und G. Opitz, *Angew. Chem.* **81**, 36 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 73 (1969).
- 4) F. Runge, Z. El-Hewehi und D. Hempel, *J. Prakt. Chem.* **8**, 1 (1959).
- 5) R. Camps, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **25**, 233 (1892).
- 6) G. Just und G. H. Hakimelahi, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3643.
- 7) G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. II, S. 641, und dort zit. Lit., Enke, Stuttgart 1978.
- 8) Vgl. M. Riediker und W. Graf, *Helv. Chim. Acta* **62**, 205 (1979).
- 9) Vgl. E. J. Corey und A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6190 (1972).
- 10) T. H. Chan und I. Fleming, *Synthesis* **1979**, 761, und dort zit. Lit.
- 11) H. Niederprüm, J. N. Meußdörffer, C. Harzdorf und M. Wechsberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 33.
- 12) L. A. Paquette, *Acc. Chem. Res.* **1**, 209 (1968), und dort zit. Lit.
- 13) J. Kattenberg, E. R. Dewaard und H. O. Huisman, *Tetrahedron* **29**, 4149 (1973); J. J. Burger, T. Chen, E. R. Dewaard und H. O. Huisman, ebenda **36**, 1847 (1980).
- 14) J. S. Grossert und M. M. Bharadwaj, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 144.
- 15) J. F. King, E. A. Luinstra und D. R. K. Harding, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1313.
- 16) D. Bücher und G. Opitz, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5263.
- 17) L. I. Ragulin, P. P. Ropalo, G. A. Sokol'skii und I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **5**, 1045 (1971) [*Chem. Abstr.* **75**, 87784 d (1971)].
- 18) G. Opitz, *Angew. Chem.* **79**, 161 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 107 (1967).
- 19) J. F. King, *Acc. Chem. Res.* **8**, 10 (1975).
- 20) J. P. Snyder, *J. Org. Chem.* **38**, 3965 (1973).
- 21) L. A. Paquette, J. P. Freeman und R. W. Houser, *J. Org. Chem.* **34**, 2901 (1969).
- 22) C. G. Krespan, *J. Fluorine Chem.* **16**, 385 (1980).
- 23) Wir danken den Herren Dr. R. Schliebs und Dr. K. Geisler, *BAYER Aktiengesellschaft*, AC-Forschung, Leverkusen, für die großzügige Bereitstellung der Ausgangssubstanzen C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>K und C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>F. Kleine Mengen der Substanzen werden von der *BAYER Aktiengesellschaft* kostenlos zur Verfügung gestellt. Die Verbindungen können auch kommerziell erworben werden.
- 24) W. V. Farrar, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3058, und dort zit. Lit.
- 25) Vgl. A. Senning, *Synthesis* **1973**, 211.

[224/82]