

Über Reaktionen halogenerter Methansulfonylchloride mit Trimethylamin und ein inverses Sulfen-Amin-Addukt

Udo Rheude und Wolfgang Sundermeyer*

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

Eingegangen am 7. Juni 1984

Aus Chlorfluormethan (3), für das eine einfache Synthese beschrieben wird, konnte über die Thioether (4-Chlorbenzyl)(fluormethyl)sulfid (4) bzw. Benzhydryl(fluormethyl)sulfid (5) Fluormethansulfonylchlorid (6) dargestellt werden. Dessen Umsetzung mit Trimethylamin liefert ein inverses Amin-Addukt 9a des Fluorsulfens, das durch Abbau zu (Fluormethyl)trimethylammoniumchlorid (10) und durch Oxidation zum Sulfonat 11 charakterisiert wird. Die Struktur von 9a wird anhand spektroskopischer Daten diskutiert. Brommethansulfonylchlorid (17) liefert ähnlich wie Chlormethansulfonylchlorid ein dimeres Addukt 18a aus (Brommethylsulfonyl)sulfen und Trimethylamin, das über sein Hydrolyseprodukt 19a charakterisiert wird. Das auf andere Weise synthetisierte 2,4-Dibrom-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (15) entsteht dagegen nicht. Die aus den Monohalogenmethansulfonylchloriden gebildeten Produkte lassen auf das intermediäre Vorliegen der Monohalogen-sulfene schließen. Difluor- (20) bzw. Dichlormethansulfonylchlorid (24) ergaben keine Sulfen-Amin-Addukte; ersteres liefert (Difluormethyl)trimethylammoniumchlorid neben weiteren Produkten, letzteres führt unter verschiedenen Bedingungen stets nur zu Trimethylammonium-trichlormethansulfinat (25).

Reactions of Halogenated Methanesulfonyl Chlorides with Trimethylamine and an Inverse Sulfene-Amine Adduct

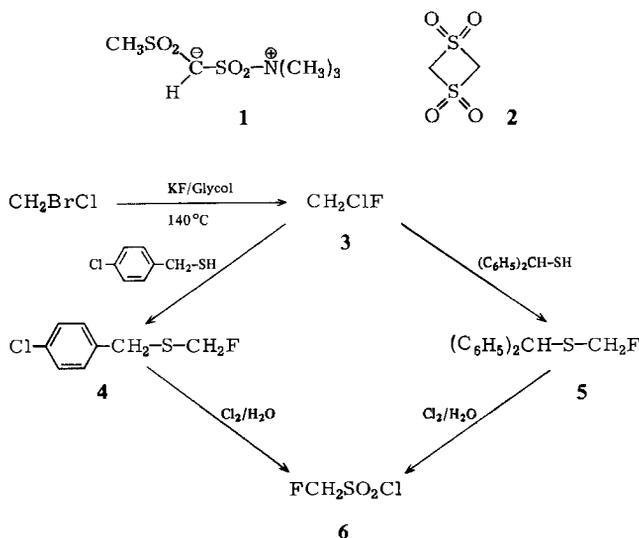
Starting from chlorofluoromethane (3), prepared by a convenient procedure, fluoromethanesulfonyl chloride (6) was synthesized easily and cleanly via the intermediate thioethers 4-chlorobenzyl fluoromethyl sulfide (4) or benzhydryl fluoromethyl sulfide (5) for the first time. Reaction of 6 with trimethylamine leads to an inverse amine-adduct 9a of fluorosulfene, which was characterized by transformation to (fluoromethyl)trimethylammonium chloride (10) and by oxidation to the sulfonate 11. The structure of 9a is discussed on the basis of spectroscopic data. Bromomethanesulfonyl chloride (17) similarly as chloromethanesulfonyl chloride leads to a dimeric adduct 18a of (bromomethylsulfonyl)sulfene and trimethylamine, which is characterized by its hydrolysis product 19a. 2,4-Dibromo-1,3-dithietane 1,1,3,3-tetraoxide (15) could not be detected, but has been prepared by another method. The products, resulting from the monohalogenmethanesulfonyl chlorides, can be explained by the intermediate existence of the monohalogen-sulfenes. Difluoro- (20) and dichloromethanesulfonyl chloride (24) gave no sulfeneamine adducts; 20 yields (difluoromethyl)trimethylammonium chloride and other products while from 24 under various conditions only trimethylammonium trichloromethanesulfinate (25) is formed.

Die Umsetzung von Methansulfonylchlorid unter sulfenerzeugenden Bedingungen – d. h. in wasserfreien Lösungsmitteln mit einer tertiären Stickstoffbase – ohne weitere Abfangeigenschaften ist gut untersucht. Je nach den Reaktionsbedingungen erhält man

entweder das Sulfen-Amin-Addukt **1**¹⁾ oder 1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**2**) („Disulfen“)^{2,3)}. Zum Reaktionsmechanismus vgl. Lit. ^{4,5)}; eine gute Übersicht über Sulfene gibt *King*⁶⁾.

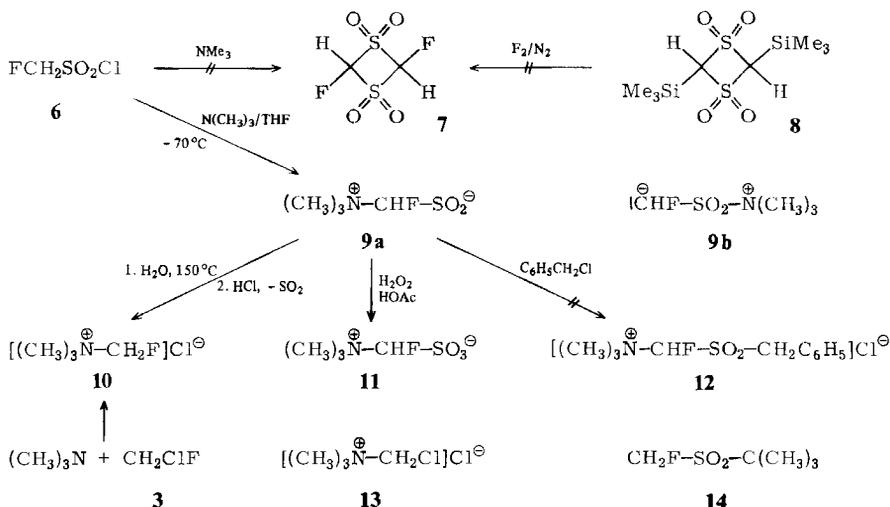
Im Rahmen unserer Untersuchungen über halogenierte 1,3-Dithietan-S-oxide^{7,8,9)} interessierte uns, inwieweit halogenierte Methansulfonylchloride dem Methansulfonylchlorid ähneln. Hierzu liegen nur wenige Veröffentlichungen vor^{8,10)}. Reaktionen von Fluormethansulfonylchlorid (**6**) mit tertiären Aminen sind nicht bekannt. Dies liegt vermutlich an der schwierigen Zugänglichkeit von **6**¹¹⁾ (die Verbindung war bisher noch nicht rein dargestellt worden). *Moore*¹²⁾ veröffentlichte 1979 zwar eine gute Synthese von **6**, aber sein Produkt war noch mit 3% Benzylchlorid verunreinigt; außerdem gibt er keine Vorschrift für die schwer zu erhaltende Ausgangssubstanz Chlorfluormethan (**3**) an. Wir entwickelten eine einfache Synthese von **3** mit brauchbarer Ausbeute und stellten durch Modifizierung der Vorschrift von *Moore*¹²⁾ problemlos analysenreines **6** dar.

Die Fluorierung von Dichlormethan mit Kaliumfluorid¹³⁾ lieferte praktisch nur Difluormethan. Weicht man auf Antimontrifluorid¹⁴⁾ als Fluorierungsmittel aus, so erhält man zwar **3**, aber die Ausbeute ist sehr schlecht, das Reagenz teuer und die Abfallbeseitigung problematisch. Das kommerziell preiswert erhältliche Bromchlormethan läßt sich dagegen mit Kaliumfluorid unter bestimmten Bedingungen¹⁵⁾ selektiv zu Chlorfluormethan fluorieren. Dessen Reaktion mit 4-Chlorbenzyl- oder Benzhydrylmercaptan führt zu den fluorierten Thioethern **4** und **5**, welche mit wäßrigem Chlor zu 4-Chlorbenzylchlorid bzw. Benzhydrylchlorid und Fluormethansulfonylchlorid (**6**) umgesetzt werden. Letzteres läßt sich sauber von den als Nebenprodukt entstehenden Chloriden abtrennen, was bei *Moore*¹²⁾ im Falle des Benzylchlorids nicht möglich war.



Die Reaktion von Fluormethansulfonylchlorid (**6**) mit Trimethylamin unter den bei der Darstellung von 1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetraoxid angewandten Bedingungen³⁾ ver-

läuft einheitlich. Es läßt sich kein 2,4-Difluor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**7**) nachweisen (**7** war auch durch Direktfluorierung von 2,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**8**)³⁾ nicht zugänglich; **8** blieb unverändert). Statt dessen isoliert man neben Trimethylammoniumchlorid eine farblose, kristalline Verbindung, die wir auf Grund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften als das „inverse“ Addukt **9a** von Trimethylamin an Fluorsulfen ansehen.



9a ist hydrolysebeständig und an der Luft stabil. Erzwingt man die Hydrolyse durch Erhitzen einer wäßrigen Lösung auf 150 °C, so erhält man ein quartäres Ammoniumhydrogensulfid, das durch Salzsäure unter SO₂-Abspaltung in (Fluormethyl)trimethylammoniumchlorid (**10**) übergeführt wird. Diese neue Substanz läßt sich auch direkt aus Trimethylamin und Chlorfluormethan (**3**) synthetisieren. Sie ähnelt dem bereits beschriebenen (Chlormethyl)trimethylammoniumchlorid (**13**)¹⁶⁾. **9a** läßt sich mit Peressigsäure leicht zu der zwitterionischen Verbindung **11** oxidieren, welche durch Elementaranalyse und IR-, ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren charakterisiert wurde. Der Versuch, **9a** mit Benzylchlorid zum Sulfon **12** zu alkylieren¹⁷⁾, gelang nicht; vermutlich ist die Nucleophilie des Schwefelatoms durch den Elektronenzug des Fluors und der Trimethylammoniumgruppe zu stark herabgesetzt. Neben diesen chemischen Eigenschaften sprechen auch die spektroskopischen Daten für die „inverse“ Sulfen-Amin-Adduktstruktur **9a** im Gegensatz zur „klassischen“^{1,4,5,8,18)} Struktur **9b**.

Im IR-Spektrum liegen die stärksten Banden bei etwa 1100 und 1010 cm⁻¹. Dies ist typisch für Sulfinat, berücksichtigt man, daß durch die elektronenziehenden Substituenten eine geringe Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen verursacht wird¹⁹⁾. Sulfonbanden, wie bei **9b** zu erwarten, finden sich nicht. Weiterhin verschwinden bei der Oxidation von **9a** die Sulfinatbanden, während die für Sulfonate typische Absorption bei 1250 und 1050 cm⁻¹ beobachtet wird¹⁹⁾.

Im ¹H-NMR-Spektrum ist die Kopplung der Methylprotonen mit dem Fluoratom von 2 Hz typisch für eine Long-range-Kopplung zwischen Fluor und Wasserstoff, wenn

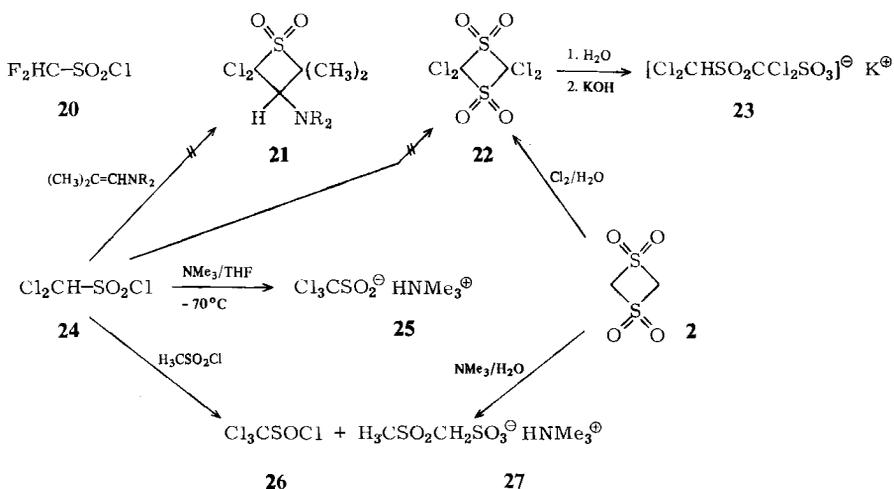
die beiden Atome durch vier Bindungen – wie in **9a** der Fall – getrennt sind und keine besonderen sterischen Verhältnisse vorliegen²⁰). In **9b** wären sie durch fünf Bindungen getrennt. Als Modellsubstanz für **9b** synthetisierten wir *tert*-Butyl(fluormethyl)sulfon (**14**). Wie erwartet, liegt die Kopplungskonstante der Methylprotonen mit dem Fluor nur bei 0.9 Hz. Die größere Kopplungskonstante spricht also ebenfalls für Struktur **9a**. Auch das ¹⁵N-NMR-Spektrum ist am besten mit Formel **9a** verträglich. Der Wert $\delta = -320.7$ liegt im Bereich anderer Tetraorganoammonium-Derivate (z. B. Me_4N^+ : $\delta = -337$). Struktur **9b** wäre dagegen vom Standpunkt des Stickstoffs ein quartäres Derivat eines Sulfonamids. *N,N*-Dimethylbenzolsulfonamid zeigt eine Resonanz bei $\delta = -288$. Eine Quartärisierung würde eine weitere Verschiebung nach tiefem Feld erwarten lassen und damit zu Werten führen, die mit den gemessenen keineswegs verträglich sind²⁰). Der Wert von $\delta = 51.1$ für die Methylkohlenstoffatome im ¹³C-NMR-Spektrum schließlich ist typisch für Kohlenstoffatome, die an quartärisierte Stickstoffatome gebunden sind. Für die andere Resonanz konnten keine vergleichbaren Daten gefunden werden. Schließlich spricht auch das Massenspektrum für **9a**, denn man findet das Fragment Me_3NCHF und davon abgeleitete Bruchstücke. Leider ist es uns bislang nicht gelungen, brauchbare Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse herzustellen.

Das chemische Verhalten der Sulfene ist im wesentlichen durch die elektrophile Natur des Schwefels gekennzeichnet⁶). Im Falle des Fluorsulfens reagiert der nucleophile Abfänger Trimethylamin jedoch offensichtlich mit dem Kohlenstoffatom zu einem α -Ammoniumsulfinat, einem inversen Addukt im Gegensatz zu den bislang isolierten oder als Zwischenprodukt diskutierten Sulfen-Amin-Addukten der allgemeinen Formel $[\text{CR}_2^{\ominus} - \text{SO}_2 - \text{NR}_3^{\oplus}]_{1,4,5,8,18}$. Der nucleophile Angriff auf den Kohlenstoff eines Sulfens ist vereinzelt in Erwägung gezogen worden²¹). *Kempe* und *Norin*¹⁰) beispielsweise halten das zwischenzeitliche Entstehen von Dichlorsulfen bei der Reaktion von Dichlormethansulfonylchlorid (**24**) mit *tert*. Stickstoffbasen zu Trichlormethansulfinat für möglich. Weiterhin wurde das intermediäre Auftreten von α -Chlorsulfinen – entstanden aus Chlorid und Sulfen – bei der Bildung bestimmter α -Chlorsulfine aus Sulfonylchloriden und Triethylamin diskutiert²²). Unsere Reaktion scheint dagegen der erste sichere Fall zu sein, bei dem ein Sulfen durch nucleophilen Angriff am Kohlenstoffatom abgefangen wird. Die Möglichkeit der reversiblen Reaktion, nämlich die Generierung von Sulfenen aus α -Halogensulfinen, ist jedoch bereits in speziellen Fällen aufgezeigt worden^{21,23}).

Die Reaktion von Chlormethansulfonylchlorid mit Trimethylamin verläuft unter gleichen Bedingungen völlig anders als bei Fluormethansulfonylchlorid (**6**). Die von uns kürzlich veröffentlichten Ergebnisse⁸) dieser Umsetzung²⁴) lassen sich mit dem – aus Abfangreaktionen bereits bekannten²⁵) – Auftreten und „klassischen“ Reaktionsverhalten von Chlorsulfen interpretieren.

Die Reaktion von Brommethansulfonylchlorid (**17**) mit Trimethylamin gleicht derjenigen des Chlormethansulfonylchlorids⁸), was nach dem schon publizierten Verhalten des Bromsulfens bei Abfangreaktionen zu erwarten war²⁵). Allerdings isoliert man gemäß ¹H-NMR-Spektrum ein Gemisch der dimeren Sulfen-Amin-Addukte **18a** und **b** mit **18a** als Hauptprodukt. Dies ließe sich nach den gängigen mechanistischen Vorstellungen verstehen⁴), wenn man annimmt, daß aus dem primär entstehenden dimeren

In der Hoffnung, ein einfaches Addukt aus Dichlorsulfen und Trimethylamin herstellen zu können, setzten wir zunächst Dichlormethansulfonylchlorid (**24**) ohne weitere Reagenzien um. Die Reaktionsbedingungen wurden gegenüber *Kempe* und *Norin*¹⁰⁾ jedoch so verändert, daß das Entstehen eines Adduktes begünstigt wird: Trimethylamin als Base^{1,4)}, Zutropfen des Sulfonylchlorids zum überschüssigen Amin und tiefe Temperatur. Doch es bildet sich quantitativ das Trichlormethansulfonat **25**, weder ein Sulfen-Amin-Addukt noch 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**22**)^{7,8)} lassen sich nachweisen. Auch in Gegenwart von 1-Pyrrolidino-2-methyl-1-propen als Abfangreagenz isoliert man nur **25**.



Interessant verläuft die Reaktion von **24** in Gegenwart von Methansulfonylchlorid. Ziel dieser Umsetzung war es, ein gemischtes dimeres Sulfen-Amin-Addukt zu erhalten, d. h., das Dichlorsulfen durch Sulfen selbst⁴⁾ abzufangen. Statt dessen isoliert man aber – trotz wasserfreier Bedingungen – das Mesylmethansulfonat **27**¹⁾ (identisch mit einer aus **2** und wäßrigem Trimethylamin hergestellten Vergleichssubstanz) und Trichlormethansulfonylchlorid (**26**)²⁸⁾. Auch bei dieser Reaktion bildet sich offensichtlich primär wieder Trichlormethansulfonat, welches dann nucleophil das dimere Sulfen-Amin-Addukt **1** (oder eine Vorstufe davon) angreift. Daraus resultiert ein gemischtes Sulfonsäure-Sulfinsäure-Anhydrid²⁹⁾, das durch Chlorid-Ionen zum Sulfinylchlorid **26** und Sulfonat **27** gespalten wird.

Dibrommethansulfonylchlorid wurde nicht untersucht. Einerseits lassen unsere Ergebnisse bei den anderen dihalogenierten Sulfonylchloriden keine interessanten Produkte erwarten, andererseits geben auch die Reaktionen mit Abfangreagenzien, die von *Ried* und *Bopp* durchgeführt wurden²⁵⁾, keinen Hinweis auf das Entstehen von Dibromsulfen.

Bei der Reaktion halogenerter Methansulfonylchloride mit Trimethylamin läßt sich folgendes feststellen: Die monohalogenierten Edukte liefern offensichtlich intermediär Sulfene, die sich aber verschieden verhalten. Während Chlor- und Bromsulfen wie Sul-

fen selbst zu dimeren „klassischen“ Sulfen-Amin-Addukten reagieren, bildet Fluorsulfen ein einfaches inverses Addukt, das erste Beispiel für diese theoretisch ebenfalls denkbare Reaktionsmöglichkeit von Sulfenen. Die dihalogenierten Sulfonylchloride scheinen dagegen nicht unter Bildung der Dihalogensulfene zu reagieren. Weiterhin ist offenbar die bei Methansulfonylchlorid unter bestimmten Bedingungen beobachtete Reaktion zu 1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**2**)^{2,3} eine Besonderheit dieses Edukts. Eine entsprechende Bildung halogenierter 1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetraoxide, welche mittlerweile nach anderen Wegen zugänglich sind^{7,8,9}, konnte bei keinem der halogenierten Methansulfonylchloride nachgewiesen werden.

Besonderen Dank schulden wir Herrn Prof. Dr. H. Marsmann, Gesamthochschule Paderborn, für die Aufnahme und Interpretation der ¹⁵N- und ¹³C-NMR-Spektren, Herrn Dr. R. Geist für die massenspektrometrischen Messungen, Herrn Dipl.-Chem. M. Witz für die Fluorierungsversuche mit elementarem Fluor sowie Herrn H. J. Gänzler für die Durchführung eines Teils der Elementaranalysen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie stellten Sachmittel, die BASF Aktiengesellschaft und die Bayer AG Chemikalien dankenswerterweise zur Verfügung.

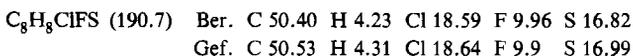
Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, b = breit. – ¹H-NMR-Spektren: EM 360, Varian, TMS innerer Standard. – ¹⁹F-NMR-Spektren: C-60 HL JEOL, CFCl₃ externer Standard. – ¹⁵N- und ¹³C-NMR-Spektren: WM 250, Bruker. – Massenspektren: CH 7 Varian MAT und VG Micromass 7070 H. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen, und Mikroanalytische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

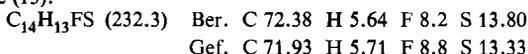
Chlorfluormethan (3): Zu 750 ml Ethylenglycol gibt man 370 g (6.4 mol) Kaliumfluorid (bei 170°C getrocknet, unter Inertgas pulverisiert) und erhitzt auf 140–150°C. Unter intensivem Rühren werden bei dieser Temp. im Laufe von 5 h 386 g (3.00 mol) Bromchlormethan³⁰ so zuge tropft, daß immer ein deutlicher Rückfluß aus dem Intensivkühler besteht. Die Produkte entweichen gasförmig in eine nachgeschaltete, auf –78°C gekühlte Falle, deren Inhalt anschließend einer Tieftemperaturdestillation über eine 50-cm-Füllkörperkolonne mit Braunschweiger Wendeln unterworfen wird. Nach einem Vorlauf von 25 g Difluormethan erhält man **3**, Ausb. 68.5 g (33%), Sdp. –10 bis –8°C (Lit.³¹ –9°C). – ¹H-NMR (–20°C): δ = 5.95 (d, J = 48 Hz). – IR³²) und ¹⁹F-NMR-Spektrum³³) stimmen mit der Lit. überein. Die Substanz ist NMR-spektroskopisch rein.

(4-Chlorbenzyl)(fluormethyl)sulfid (4) wird entsprechend Lit.¹²) aus 28 g (0.40 mol) **3**, 32 g (0.40 mol) 50proz. Natronlauge und 63.4 g (0.40 mol) 4-Chlorbenzylmercaptan hergestellt. Vakuumdestillation ergibt eine farblose Flüssigkeit von modrigem Geruch. Ausb. 61 g (80%), Sdp. 55–58°C/5 · 10^{–3} Torr. Zur Darstellung analysenreiner Substanz wurde über eine Spaltrohrkolonne fraktioniert destilliert. – IR (Film): 3095 w, 3060 sh, 3035 m, 2980 m, 2935 s, 2845 w, 1895 m, b, 1780 w, 1650 w, 1592 s, 1573 m, 1485 vs, 1437 vs, 1401 vs, 1320 vs, 1280 w, 1248 m, 1226 m, 1198 m, 1176 w, 1092 vs, 1011 vs, 925–970 vs, b, 860 s, 830 vs, 806 s, 750 vs, 730 s, 689 m, 641 cm^{–1} s. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.86 (d, 2H, Benzyl, J = 2.6 Hz), 5.38 (d, 2H, CH₂F, J = 53 Hz), 7.30 (s, 4H, Aromat). – ¹⁹F-NMR (rein): δ = –187.4 (t, J = 53 Hz). – MS

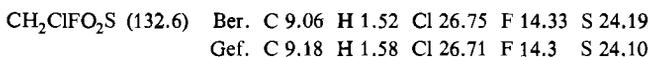
(70 eV): $m/e = 190$ (35%, M^+), 157 (2), 155 (3), 125 (100), 99 (5), 90 (6), 89 (18). Die Intensitäten der Isotopenpeaks stimmen mit den berechneten überein.



Benzhydryl(fluormethyl)sulfid (5) wird wie bei **4** beschrieben aus 110 g (0.55 mol) Benzhydrylmercaptan³⁴) und 37 g (0.55 mol) **3** hergestellt. Die Aufarbeitung liefert ein Öl, das in Form langer Nadeln durchkristallisiert. Man kristallisiert zweimal aus Methanol und erhält farblose Kristallflitter. Weiterhin läßt sich **5** bei 45°C/10⁻³ Torr sublimieren. Ausb. 103.5 g (81%), Schmp. 54°C. **5** zersetzt sich bei Raumtemp. im Laufe von Tagen, ist aber bei -30°C haltbar. - IR (KBr): 3000 - 3100 w, 2945 m, 1600 m, 1582 w, 1495 s, 1490 s, 1452 vs, 1428 w, 1321 s, 1235 m, 1205 w, 1160 w, 1083 m, 1034 w, 1007 w, 955 vs, 940 vs, 928 s, 780 m, 758 vs, 731 s, 710 vs, 705 vs, 638 s, 621 m, 590 m, 515 s, 482 cm⁻¹ w. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.26 (d, 2H, CH₂F, *J* = 53 Hz), 5.44 (d, 1H, CH, *J* = 2.8 Hz), 7.33 (m, 10H, Ph). - ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂): δ = -188.3 (t, *J* = 53 Hz). - MS (70 eV): $m/e = 232$ (3.5%, M^+), 199 (1), 197 (1), 186 (7), 185 (6), 167 (100), 165 (33), 152 (13).



Fluormethansulfonylchlorid (6): Zur Lösung von 66.8 g (0.35 mol) **4** bzw. der entsprechenden Menge **5** in 70 ml Dichlormethan werden 140 ml Wasser gegeben. Bei kräftigem Rühren wird bei -5°C so lange ein Chlorstrom übergeleitet, bis nichts mehr absorbiert wird (etwa 1 h). Die organische Phase wird abgetrennt, der Rest mit 50 ml Dichlormethan ausgeschüttelt und nach Trocknen über Natriumsulfat das Lösungsmittel abdestilliert. Das rohe Sulfonylchlorid wird mit P₂O₅ aufbewahrt und schließlich über eine Drehbandkolonne destilliert. Man erhält **6** als wasserklare, beständige, farblose Flüssigkeit. Ausb. 32.8 g (71%), Sdp. 40.8°C/14 Torr. - IR (Film): 3035 m, 2960 m, 1430 m, 1393 vs, 1330 s, 1225 m, 1180 vs, 1092 vs, 950 m, 756 cm⁻¹ s. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.47 (d, *J* = 46 Hz). - ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -201.6 (t, *J* = 46 Hz). - MS (70 eV): $m/e = 97$ (31%, $M^+ - \text{Cl}$), 83 (4), 68 (4), 67 (3), 64 (4), 48 (5), 33 (100).



Versuch der Fluorierung von 2,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (8): In die Lösung von 3.0 g (10 mmol) **8**³⁾ in 80 ml absol. Acetonitril wird bei 0°C 5 h unter Rühren ein 10proz. F₂/N₂-Gemisch geleitet (bei 4 ml F₂/min entspricht das 55 mmol Fluor). Es hat keine Umsetzung stattgefunden, **8** wird quantitativ wiedergewonnen. Die gleichen Ergebnisse liefert **1** als Ausgangssubstanz.

Fluorsulfen-Trimethylamin-Addukt (9a) (Fluor(trimethylammonio)methansulfinat): 19.8 g (0.15 mol) **6**, mit absol. Tetrahydrofuran auf 130 ml verdünnt, werden im Laufe von 6 h zu einer gut gerührten, -70°C kalten Lösung von 22.5 g (0.38 mol) Trimethylamin in 300 ml absol. Tetrahydrofuran getropft. Nach 60 h Auftauen von -70°C auf Raumtemp. wird der Niederschlag mit einer Umkehrfritte abgetrennt und i. Vak. getrocknet. Dieses Produkt (≈ 35 g) besteht nach ¹H-NMR aus **9a** und Trimethylammoniumchlorid; letzteres wird durch zweimaliges Extrahieren mit je 350 ml Chloroform entfernt. Man erhält 17 g Rohsubstanz, welche aus 100°C heißem Dimethylsulfoxid (15 ml/g) und 120°C heißem, trockenem Dimethylformamid (50 ml/g) umkristallisiert wird. Das erhaltene Produkt ist sauber, kann aber zusätzlich noch aus Ethanol umkristallisiert werden. Farbloses, mikrokristallines Pulver. Ausb. 9.8 g (42%), Schmp. 235°C (Zers.). Die polare Substanz ist in Methanol und Wasser ohne Zers. löslich. - IR (KBr): 3035 s, 2975 m, 1487 vs, 1477 vs, 1450 m, 1409 s, 1368 w, 1298 w, 1270 w, 1252 m, 1145 vs, 1070 - 1125 vs, b, 1005 - 1020 vs, b, 975 vs, 952 s, 904 vs, 777 w, 705 w, 578 s, 551 m, 478 s, 448 m, 382 cm⁻¹

m. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.23$ (d, 9H, NMe_3^+ , $J = 2$ Hz), 4.64 (d, 1H, CHF, $J = 47$ Hz). – $^{19}\text{F-NMR}$ (D_2O): $\delta = -169.5$ (d, $J = 47$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , TMS extern): $\delta = 51.1$ (Me_3N^+ , $J_{\text{FCNC}} = 2.5$ Hz), 114.1 (CHF, $J_{\text{FC}} = 269.8$, $J_{\text{HC}} = 184.9$ Hz). – $^{15}\text{N-NMR}$ (D_2O , CH_3NO_2 ext.): $\delta = -320.7$ ($J_{\text{FCN}} = 11.2$ Hz). – MS (70 eV, Tiegeltemp. 140°C): $m/e = 135$ (0.5%, $\text{M}^+ - \text{HF}$), 114 (1.3), 91 (5), 89 (6), 77 (19), 76 (47), 73 (40), 64 (76), 59 (22), 58 (100).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FNO}_2\text{S}$ (155.2) Ber. C 30.96 H 6.50 F 12.24 N 9.03 S 20.66
Gef. C 31.39 H 6.36 F 12.0 N 8.91 S 20.41

(Fluormethyl)trimethylammoniumchlorid (10)

Methode A: Die Lösung von 3.4 g (50 mmol) **3** und 3.0 g (50 mmol) Trimethylamin in 100 ml absol. Ethanol wird 3 d bei Raumtemp. stehengelassen. Die flüchtigen Bestandteile werden abgezogen. Man erhält 1.0 g eines weißen Pulvers, das aus Acetonitril umkristallisiert farblose, hygroskopische Kristalle ergibt. Läßt man die Lösung einige Wochen stehen, so isoliert man die quantitative Menge **10**. Schmp. $205-210^\circ\text{C}$ (Zers.). – IR (KBr): 3020 s, 1503 m, 1493 m, 1478 s, 1415 w, 1400 w, 1250 m, 1174 m, 1146 m, 1075 vs, 981 s, 940 s, 918 vs, 770 w, 552 m, 460 m, 440 cm^{-1} w. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.25$ (d, 9H, NMe_3^+ , $J = 2.0$ Hz), 5.68 (d, 2H, CH_2F , $J = 45.6$ Hz). – $^{19}\text{F-NMR}$ (D_2O): $\delta = -191.7$ (t, $J = 45.6$ Hz).

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ClFN}$ (127.6) Ber. C 37.65 H 8.69 Cl 27.79 F 14.89 N 10.98
Gef. C 37.89 H 8.77 Cl 27.63 F 15.1 N 10.98

Methode B: 1.55 g (10 mmol) **9a**, gelöst in 10 ml ausgekochtem, mit N_2 gespültem Wasser, werden i. Vak. in einer dickwandigen Ampulle (Bombenrohr) eingeschmolzen und 12 h auf 150°C erhitzt. Danach wird mit 10 ml konz. Salzsäure angesäuert, eingeeengt und der Rückstand bei 100°C i. Vak. getrocknet. Man kocht mit 90 ml Acetonitril, filtriert und kühlt auf -20°C . Es scheiden sich farblose Kristalle ab, die nach dem IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit der nach Methode A erhaltenen Substanz identisch sind. Ausb. 0.70 g (55%).

Fluor(trimethylammonio)methansulfonat (11): 1.0 g (6.5 mmol) **9a** werden in 5 ml Eisessig gelöst, und 1 ml 50proz. H_2O_2 wird zugegotropft. Es findet eine exotherme Reaktion statt, so daß mit einem Wasserbad gekühlt wird. Es scheidet sich ein weißer Feststoff ab. Man läßt über Nacht stehen, saugt dann ab und erhält nach Trocknen praktisch die quantitative Menge (1.1 g) Rohprodukt. Umkristallisation aus Acetonitril oder Wasser liefert farblose Kristalle, Schmp. $>250^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 3080 m, 3060 s, 3000 s, 1488 vs, 1475 vs, 1452 w, 1414 m, 1330 s, 1215 bis 1285 vs, b, 1148 vs, 1125 m, 1098 vs, 1050 vs, 978 vs, 950 s, 920 vs, 796 s, 774 w, 645 vs, 567 s, 554 vs, 524 s, 432 w, 410 m, 379 cm^{-1} m. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.28$ (d, 9H, NMe_3^+ , $J = 1.8$ Hz), 6.03 (d, 1H, CHF, $J = 44.4$ Hz). – $^{19}\text{F-NMR}$ ($\text{HMPT}/\text{H}_2\text{O}$, 3:1): $\delta = -160.8$ (d, $J = 44.4$ Hz).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FNO}_3\text{S}$ (171.2) Ber. C 28.06 H 5.89 F 11.10 N 8.18 S 18.73
Gef. C 28.25 H 5.97 F 11.4 N 8.22 S 18.65

tert-Butyl(fluormethyl)sulfon (14): Wie bei **4** beschrieben wird aus 90 g (1.0 mol) *tert*-Butylmercaptan, 80 g (1.0 mol) 50proz. Natronlauge und 35 g (0.50 mol) **3** in 400 ml DMF zunächst *tert*-Butyl(fluormethyl)sulfid als Rohprodukt hergestellt (vgl. auch Lit.³⁵). Die Vakuumdestillation ergibt als Hauptfraktion eine farblose Flüssigkeit, die nach $^1\text{H-NMR}$ zu etwa 90% aus dem Thioether besteht. Ausb. 21.4 g (35%), Sdp. $21-31^\circ\text{C}/15$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.38$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.61 (d, 2H, CH_2F , $J = 54$ Hz). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -180.6$ (t, $J = 54$ Hz).

4.0 g (ca. 30 mmol) Thioether werden in 120 ml Methanol gelöst, eine Aufschlammung von 50 g Kaliumpersulfat³⁶ (ca. 100 mmol aktiver Sauerstoff nach Titration) in 120 ml Wasser wird langsam zugegeben und die Suspension 24 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird mit Wasser auf etwa 700 ml verdünnt, dreimal mit je 150 ml Dichlormethan ausgeschüttelt, die vereinigten organi-

schen Phasen werden mit Wasser und Natriumchloridlösung gewaschen und schließlich mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 3.8 g eines gelblichen Rohprodukts, das i. Vak. destilliert wird. Man erhält eine farblose Flüssigkeit, die bei Raumtemp. kristallin erstarrt. Ausb. 2.0 g (43%), Schmp. ca. 30°C, Sdp. 55°C/0.01 Torr. – IR (Film): 2900–3000 m, 1480 m, 1468 m, 1430 w, 1372 w, 1335 m, 1308 vs, 1128 vs, 1066 s, 930 m, 810 w, 772 w, 594 m, 550 s, 490 cm⁻¹ s. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.47 (d, 9H, C(CH₃)₃, J = 0.9 Hz), 5.25 (d, 2H, CH₂F, J = 48 Hz). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -207.2 (t, J = 48 Hz). – MS (70 eV): m/e = 121 (1.1%, M⁺ – CH₂F), 57 (100), 43 (18), 41 (41), 39 (16), 33 (10), 32 (18).

C₅H₁₁FO₂S (154.2) Ber. C 38.95 H 7.19 F 12.32 S 20.79

Gef. C 39.04 H 7.01 F 12.0 S 20.69

Beim Versuch, das Sulfid durch H₂O₂/Eisessig zum Sulfon zu oxidieren, konnte das gewünschte Produkt nicht isoliert werden; man erhält statt dessen eine hochsiedende, fluorfreie Carbonylverbindung, die nicht weiter untersucht wurde.

2,4-Dibrom-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (15): Eine Lösung von 3.06 g (18 mmol) Silbernitrat in wenig Wasser und Methanol wird bei 40°C auf einmal zu 4.72 g (10 mmol) 2,2,4,4-Tetrabrom-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (**16**)⁸⁾ in 400 ml Methanol gegeben. Nach 10 min wird das quantitativ ausgefallene Silberbromid abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das gelbliche Pulver aus Chloroform und dreimal aus wenig Dichlormethan umkristallisiert, was zu farblosen, glänzenden Kristallplättchen führt. Ausb. 0.50 g (16%), Schmp. 120–124°C. **15** zersetzt sich bei Raumtemp. im Laufe einiger Tage. – IR (KBr): 2975 vs, 1386 vs, 1366 vs, 1351 s, 1170 vs, 1152 sh, 1143 s, 1070 w, 848 m, 740 m, 690 m, 473 cm⁻¹ s. – ¹H-NMR (Dioxan): δ = 7.65 (s). – MS (70 eV): m/e = 312 (1.4%, M⁺), 184 (26), 156 (8), 140 (19), 112 (32), 105 (32), 92 (41), 91 (9), 80 (13), 79 (12), 64 (44), 62 (21), 48 (60), 45 (30), 29 (100). Die Intensitäten der Isotopenpeaks stimmen mit den berechneten überein.

C₂H₂Br₂O₄S₂ (314.0) Ber. C 7.65 H 0.64 Br 50.90 S 20.42

Gef. C 7.74 H 0.65 Br 51.00 S 20.58

(Brommethylsulfonyl)sulfen-Trimethylamin-Addukt (18a): Die Reaktion wird wie bei **9a** beschrieben mit 19.3 g (0.10 mol) Brommethansulfonylchlorid³⁷⁾ und 15 g (0.25 mol) Trimethylamin in Tetrahydrofuran durchgeführt. Der Niederschlag wird abgetrennt und in 500 ml Wasser gegeben. Der Rückstand von 5.0 g, der abgetrennt und i. Vak. getrocknet wird, besteht nach ¹H-NMR-Spektrum im wesentlichen aus **18a**. – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.0 (s, 9H, NMe₃⁺), 4.33 (s, 1H, CH), 4.55 (s, 2H, CH₂Br). – Daneben beobachtet man Signale von geringerer Intensität, die dem Brom(brommethylsulfonyl)sulfen-Trimethylamin-Addukt **18b** zugeordnet werden. – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.08 (s, 9H, NMe₃⁺), 4.70 (s, 2H, CH₂Br). Dies wird durch die Signale des Hydrolyseprodukts **19b** erhärtet: Zugabe von Wasser läßt nach einigen Tagen die Resonanzen von **18b** verschwinden, während diejenigen von Trimethylammonium-brom(brommethylsulfonyl)methansulfonat (**19b**) erscheinen. – ¹H-NMR (CD₃CN + H₂O): δ = 2.9 (s, NMe₃⁺), 5.10 (s, 1H, CH₂Br), 5.15 (s, 1H, CH₂Br), 5.95 (s, 1H, CHBr).

Trimethylammonium-(brommethylsulfonyl)methansulfonat (19a): 4.0 g (13.6 mmol) rohes **18a** werden in 10 ml heißem, feuchtem Acetonitril gelöst; das bei -20°C ausgefallene Produkt ergibt, mehrfach aus Acetonitril umkristallisiert, schwach bräunliche, große Kristalle, die gut wasserlöslich sind und mit Kalilauge unter Trimethylamin-Freisetzung reagieren. Ausb. 2.2 g (52%), Schmp. 133°C. – IR (KBr): 3060 m, sh, 3035 s, 2980 s, 2965 m, 2775 m, 1490 m, 1478 m, 1451 w, 1418 w, 1378 w, 1322 vs, 1252 vs, 1205–1220 vs, b, 1156 vs, 1103 s, 1058 w, 1038 vs, 988 s, 864 m, 850 vs, 768 vs, 721 w, 662 m, 612 vs, 539 s, 527 m, 512 s, 465 cm⁻¹ s. – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 2.82 (s, 9H, NMe₃⁺), 4.48 (s, 2H, CH₂), 4.91 (s, 2H, CH₂Br).

C₃H₁₄BrNO₃S₂ (312.2) Ber. C 19.24 H 4.52 Br 25.59 N 4.49 S 20.54

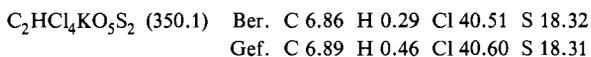
Gef. C 19.37 H 4.55 Br 25.41 N 4.59 S 20.73

Reaktion von Difluormethansulfonylchlorid (20) mit Trimethylamin: Die Umsetzung wird wie bei **9a** beschrieben mit 22.5 g (0.15 mol) **20**¹²⁾ und 21 g (0.35 mol) Trimethylamin in Tetrahydrofuran durchgeführt. Der wasserfrei abgetrennte Reaktionsniederschlag ergibt nach Trocknen i. Vak. 21 g eines weißen Pulvers. Auflösen in heißem Acetonitril und Kühlen auf 0°C führt zu 5.5 g einer Substanz, die, aus Acetonitril und Ethanol umkristallisiert, farblose Kristalle ergibt. Nach ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren handelt es sich um (Difluormethyl)trimethylammoniumchlorid, das noch mit einer weiteren Substanz verunreinigt ist. – ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 3.27 (s, NMe₃⁺ ?), 3.40 (t, 9H, NMe₃⁺, J = 2 Hz), 7.40 (t, 1H, CHF₂, J = 59 Hz). – ¹⁹F-NMR (CD₃OD): δ = 116.7 (d, CHF₂, J = 59 Hz).

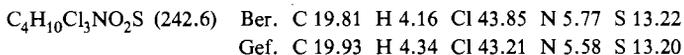
Einengen des Filtrats der Reaktionslösung im Wasserstrahlvak. führt zu einem bräunlichen Pulver, das durch Sublimation ein farbloses Kristallinat des Schwefeldioxid-Trimethylamin-Addukts ergibt, Ausb. 10.2 g (55%), Subl. 20°C/0.01 Torr.

Führt man die Reaktion wie oben beschrieben zusätzlich in Gegenwart der zum Sulfonylchlorid äquivalenten Menge 1-Pyrrolidino-2-methyl-1-propen³⁸⁾ durch, so isoliert man zwar Trimethylammoniumchlorid (Ausb. 10 g, 73%); aus dem schwarzen Filtrat ließen sich jedoch keine definierten Produkte gewinnen.

Kalium-dichlor(dichlormethylsulfonyl)methansulfonat (23): 5.9 g (20 mmol) **22**⁸⁾ werden 24 h in 100 ml Wasser bei 45°C gerührt. Die Lösung wird filtriert und anschließend mit 1 M KOH neutralisiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt eine weiße, kristalline Substanz, die aus Wasser/Ethanol umkristallisiert wird. Ausb. 7.0 g (100%). – IR (KBr): 2995 vs, 1360 vs, 1344 m, 1285 vs, b, 1255 vs, b, 1210 s, 1193 vs, 1158 vs, 1055 vs, 845 vs, 819 m, 790 s, 754 s, 680 w, 634 vs, 555 vs, 539 vs, 505 vs, 390 w, 378 w, 345 cm⁻¹ w. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.93 (s).



Trimethylammonium-trichlormethansulfinat (25): Wie bei **9a** beschrieben, läßt man in eine Lösung von 17.7 g (0.30 mol) Trimethylamin in 300 ml absol. Tetrahydrofuran 27.5 g (0.15 mol) Dichlormethansulfonylchlorid¹⁰⁾ (**24**) tropfen, das zuvor mit absol. Tetrahydrofuran auf 130 ml verdünnt wurde. Nach Auftauen wird das Lösungsmittel der weißen Suspension abdestilliert. Man erhält **25** als weißes Pulver, das aus Ether/Acetonitril (5:1) umkristallisiert wird. Farblose, hygroscopische Kristalle. Ausb. 36.4 g (100%), Schmp. 114–116°C (Zers.). – IR (KBr): 3030 s, 2950 sh, 2860 w, 2700 vs, b, 2540 s, 2490 s, 1480 s, 1460 sh, 1428 w, 1412 w, 1251 m, 1114 vs, b, 1020 vs, 985 s, 770–800 vs, b, 725 w, 544 s, 452 vs, 390 cm⁻¹ w. – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 2.78 (s).



Führt man die Umsetzung zusätzlich mit der zu **24** äquivalenten Menge 1-Pyrrolidino-2-methyl-1-propen³⁸⁾ durch, so liefert die Aufarbeitung ebenfalls nur die quantitative Menge **25**.

Reaktion von 24 mit Trimethylamin in Gegenwart von Methansulfonylchlorid: Die Umsetzung wird wie bei **25** beschrieben mit 13.7 g (0.12 mol) Methansulfonylchlorid, 11.0 g (0.060 mol) **24** und 17.7 g (0.30 mol) Trimethylamin in absol. Tetrahydrofuran durchgeführt. Nach Auftauen lassen sich mit einer Umkehrfritte 24 g eines weißen Pulvers abtrennen, das nach Umkristallisieren aus absol. Acetonitril kristallines Trimethylammonium-(methylsulfonyl)methansulfonat (**27**) ergibt. Ausb. 13.9 g (100%). Die Daten von **27** stimmen mit einem aus **2** und wäßrigem Trimethylamin gewonnenen Produkt²⁾ überein. Einengen des Filtrats i. Wasserstrahlvak. führt zu einem bräunlichen Öl, aus dem bei 0.01 Torr eine farblose, zähe Flüssigkeit überkondensiert wird. Ausb. 6.6 g (55%). Die Daten passen auf Trichlormethansulfonylchlorid (**26**)²⁸⁾.

- 1) G. Opitz und D. Bücher, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5263.
- 2) H. R. Mohl und G. Opitz, *Angew. Chem.* **81**, 36 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 73 (1969).
- 3) U. Rheude und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **114**, 3378 (1981), und dort zit. Lit.
- 4) J. S. Grossert und M. M. Bharadwaj, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 144.
- 5) J. F. King, E. A. Luinstra und D. R. K. Harding, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1313.
- 6) J. F. King, *Acc. Chem. Res.* **8**, 10 (1975), und dort zit. Lit.
- 7) R. Seelinger und W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **92**, 223 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 203 (1980).
- 8) U. Rheude und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **116**, 1285 (1983).
- 9) M. Eschwey, W. Sundermeyer und D. S. Stephenson, *Chem. Ber.* **116**, 1623 (1983).
- 10) T. Kempe und T. Norin, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **28**, 609 (1974).
- 11) W. V. Farrar, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3058.
- 12) G. I. Moore, *J. Org. Chem.* **44**, 1708 (1979).
- 13) K. Fukui und N. Kitano, Japan. 7761 ('57) [*Chem. Abstr.* **52**, 13773b (1958)].
- 14) O. Paleta, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **36**, 2062 (1971).
- 15) Vgl. F. W. Hoffmann, *J. Org. Chem.* **15**, 425 (1950).
- 16) H. Böhme und E. Boll, *Chem. Ber.* **90**, 2013 (1957).
- 17) P. Allen, L. S. Karger, J. D. Haygood und J. Shrensel, *J. Org. Chem.* **16**, 767 (1951).
- 18) L. I. Ragulin, R. P. Ropalo, G. A. Sokol'skii und I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **5**, 1045 (1971) [*Chem. Abstr.* **75**, 87784d (1971)].
- 19) G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, S. 113, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York 1980.
- 20) J. W. Emsley, L. Phillips und V. Wray, *Fluorine Coupling Constants*, S. 111, Pergamon Press, Oxford 1977; reprinted from *Progress in NMR-Spectroscopy*, Vol. 10, Parts 3/4 (J. W. Emsley et al.); G. J. Martin, M. Martin und J.-P. Gouesnard, ¹⁵N-NMR-Spectroscopy aus der Reihe NMR Basic Principles and Progress, Band 18, Springer-Verlag 1981; M. Witanowski, L. Stefaniak und G. A. Webb, *Nitrogen NMR Spectroscopy* aus der Reihe Annual Reports on NMR Spectroscopy, Band 11 B, Academic Press, New York 1981.
- 21) J. F. King, R. P. Beatson und J. M. Buchshriber, *Can. J. Chem.* **55**, 2323 (1977), und dort zit. Lit.
- 22) B. Zwanenburg, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **101**, 1 (1982), und dort zit. Lit.
- 23) J. Šilhánek und M. Zbirovský, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **42**, 524 (1977).
- 24) Die Reaktion von Chlormethansulfonylchlorid mit Trimethylamin ist zwar bereits in der Dissertation von H. R. Mohl, Universität Tübingen, 1969, beschrieben, wurde aber damals nicht näher untersucht.
- 25) W. Ried und H. Bopp, *Chem. Ber.* **111**, 1527 (1978), und dort zit. Lit.
- 26) Vgl. S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **28**, 41 (1955).
- 27) A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1629 (1943).
- 28) U. Schöllkopf und P. Hilbert, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1061.
- 29) Vgl. J. F. King und T. Durst, *Tetrahedron Lett.* **9**, 585 (1963); J. Strating, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **83**, 94 (1964).
- 30) Bromchlormethan ist käuflich, z. B. Firma Fluka AG, Chem. Fabrik, CH-9470 Buchs.
- 31) A. L. Henne, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1400 (1937).
- 32) E. K. Plyler und M. A. Lamb, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **45**, 204 (1950).
- 33) P. Sartori und W. Habel, *J. Fluorine Chem.* **16**, 265 (1980).
- 34) M. M. Klenk, C. M. Suter und S. Archer, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3846 (1948).
- 35) C. Bunyagidj, H. Piotrowska und M. H. Aldrige, *J. Org. Chem.* **46**, 3335 (1981).
- 36) B. M. Trost und D. P. Curran, *Tetrahedron Lett.* **22**, 1287 (1981).
- 37) W. E. Truce, D. J. Abraham und P. Son, *J. Org. Chem.* **32**, 990 (1967); L. A. Carpino, L. V. McAdams, R. H. Rynbrandt und J. W. Spiewak, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 476 (1971).
- 38) G. Opitz, H. Hellmann und H. W. Schubert, *Liebigs Ann. Chem.* **623**, 112 (1959).