



werden. Für das entstehende Dikaliumsalz **5** sind die beiden Grenzstrukturen **5a** und **5b** denkbar. Die im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für die Ringkohlenstoffatome gefundenen Signale bei  $\delta = 177.8$  und  $181.8$  sprechen für eine Lokalisierung der negativen Ladung in **5** am exocyclischen Sauerstoff statt — wie an sich zu erwarten — am Ringkohlenstoff. Eine so starke Tieffeldverschiebung ist mit der carbanionischen Struktur **5b** nicht zu vereinbaren<sup>11,12</sup>, so daß für **5** die Struktur des Dikalium-2,4-dimethyl-1,3-dioxo-1 $\lambda^6$ ,3 $\lambda^6$ -dithiet-1,3-diolats (**5a**) mit einem verdrillten Ring angenommen werden darf.

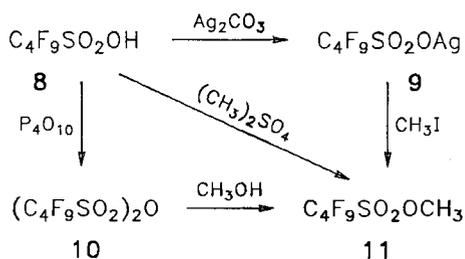
Ähnliches wurde schon für das tetrasilylierte Disulfen beobachtet<sup>9</sup>, bei dem die  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren für ein Wandern einer der Trimethylsilylgruppen zum Sauerstoff sprechen. Bei längerem Erwärmen in wäßriger Lösung reagiert **5** unter Ringöffnung zum Kalium-1-(ethylsulfonyl)ethansulfonat (**6**). Die Röntgenstrukturanalyse von **6** zeigt zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle, die sich nur geringfügig in den Abständen und Winkeln unterscheiden. Die Kaliumatome sind von acht (K1a) bzw. sieben (K1b) Sauerstoffatomen im Abstand zwischen 2,70–2,98 Å umgeben<sup>13</sup>.

Durch Umsetzung von **5** mit Methyljodid erhält man auf einfachem Wege und mit höherer Ausbeute als bisher das 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetroxid (**7**)<sup>14</sup>, woraus auf den Erhalt der Ringstruktur in **5** geschlossen werden darf.

#### Ester der Nonafluorbutansulfonsäure $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$

Die Nonafluorbutansulfonsäure (**8**) gehört zu den stärksten zur Zeit bekannten Säuren<sup>15</sup> und ihre Silyl-<sup>16</sup> und Alkylester sind besonders für die Synthese silyl- und alkylsubstituierter Disulfene geeignet, wie zum Beispiel **1**<sup>9</sup>. Den zur Darstellung von **2** benötigten Methylester **11** erzeugten wir auf drei neuen Wegen, da uns die bekannte von Chlormethan und Perfluorbutansulfonylhypochlorid ausgehende Methode zu aufwendig erschien<sup>17</sup>. Durch Neutralisierung einer wäßrigen Lösung von Nonafluorbutansulfonsäure (**8**) mit Silberoxid oder Silbercarbonat stellten wir zunächst das bislang nicht beschriebene Silbersalz **9** her, das mit Methyljodid zum gewünschten Methylester **11** reagiert. Noch einfacher kann **11** aus einem Gemisch von **8** und Dimethylsulfat (vgl. hierzu Lit.<sup>18</sup>) direkt abdestilliert und mit 96% Ausbeute erhalten werden. Auch Silylester von **8** können auf einfache Weise aus **9** und Chlorsilanen hergestellt werden, worüber wir gesondert berichten werden.

Weiterhin kann **11** aus dem Anhydrid **10**<sup>19</sup> mit absolutem Methanol in Gegenwart von Natriumcarbonat, wenn auch in schlechterer Ausbeute erhalten werden.



Herrn Prof. Dr. H. Friebolin danken wir für eingehende Diskussionen der NMR-Spektren, Herrn Dr. R. Geist, für die massenspektrometrischen Messungen und Herrn Dr. H. Pritzkow für eine Röntgenstrukturanalyse. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie stellten uns dankenswerterweise Sachmittel, die BASF AG und die Bayer AG Chemikalien zur Verfügung.

#### Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 457. — NMR (interner Standard TMS für  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ ;  $\text{CCl}_3\text{F}$  für  $^{19}\text{F}$ ): Jeol FX-90 Q. — MS: VG 7070. — Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilung der Chemischen Institute der Universität Heidelberg. — Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. — DME = Dimethoxyethan, DMF = Dimethylformamid.

*trans*-2,4-Dimethyl-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetroxid (**2**): Zu 3 g (10 mmol) **1**, gelöst in 100 ml absol. DME, werden bei  $-40^\circ\text{C}$  innerhalb von 10 min 12 ml (20.04 mmol) einer 1.67 M Butyllithium-Lösung in Hexan getropft. Dabei entsteht eine zähflüssige Suspension. Nach einer Metallierungszeit von 30 min werden innerhalb von 10 min 6.28 g (20 mmol) **11** zugetropft. Der Niederschlag löst sich dabei auf. Es wird noch 2 h bei  $-40^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch auftauen. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der gelb-braune Rückstand dreimal mit je 100 ml Petrolether (Siedebereich  $60$  bis  $70^\circ\text{C}$ ) in der Siedehitze extrahiert. Beim Einengen fällt **2** aus und wird gegebenenfalls aus Petrolether (Siedebereich  $60$  bis  $70^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert; Ausb. 1.7 g (52%), Schmp.  $168$ – $169^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1447$  ( $\text{vs}$ ),  $1315$  ( $\text{s}$ ),  $1295$  ( $\text{s}$ ),  $1250$  ( $\text{vs}$ ),  $1135$  ( $\text{vs}$ ),  $1090$  ( $\text{s}$ ),  $1056$  ( $\text{vs}$ ),  $855$  ( $\text{vs}$ ),  $810$  ( $\text{vs}$ ),  $777$  ( $\text{vs}$ ),  $681$  ( $\text{s}$ ),  $502$  ( $\text{vs}$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.36$  [2 Signale im Abstand von  $0.006$  ppm,  $\text{s}$ ,  $18\text{H}$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ],  $1.89$  und  $1.92$  ( $\text{s}$ ,  $6\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{C}$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -1.8$  ( $2$  s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $15.7$  und  $18.7$  ( $\text{s}$ ,  $\text{CH}_3$ ),  $102.9$  und  $104.8$  ( $\text{s}$ , Ring-C-Atome). — MS ( $70$  eV):  $m/z$  (%) =  $328$  ( $2.4$ ) [ $\text{M}^+$ ],  $73$  ( $100$ ).

2,4-Dimethyl-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetroxid (**3**). — Methode A: Man erhält **3**, indem man in  $\text{CHCl}_3$  gelöstes **2** [ $1$  g ( $3.1$  mmol)] mit Wasser versetzt, 30 min rührt und die Lösungsmittel entfernt. Das Umkristallisieren kann entfallen; Ausb.  $0.57$  g ( $100\%$ ).

Methode B:  $2.22$  g ( $7.4$  mmol) **1** werden wie oben beschrieben metalliert und anschließend mit  $2.27$  g ( $16$  mmol) Methyljodid innerhalb von 10 min bei  $-35^\circ\text{C}$  versetzt. Man läßt innerhalb von 3 h auf Raumtemp. erwärmen und versetzt dann mit 5 ml eiskaltem Wasser, wobei **3** als Niederschlag anfällt; Ausb.  $1.6$  g ( $72\%$ ).

Methode C: **1** wird wie bei der Darstellung von **2** beschrieben metalliert und alkyliert. Die hierbei erhaltene Lösung wird auf 20 ml eingengt und auf Wasser gegossen, wobei **3** als weißer, feinkristalliner Niederschlag ausfällt. Durch zweifaches Umkristallisieren aus Methanol erhält man das analysenreine Produkt; Ausb.  $1.63$  g ( $88\%$ ), Schmp.  $204^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1340$  ( $\text{vs}$ ),  $1180$  ( $\text{vs}$ ),  $1088$  ( $\text{vs}$ ),  $795$  ( $\text{s}$ ),  $493$  ( $\text{s}$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.7$  und  $1.8$  ( $2$  d,  $6\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}$ , *cis/trans*-Gemisch),  $5.76$  und  $6.0$  ( $\text{q}$ ,  $2\text{H}$ ,  $\text{HCCH}_3$ , *cis/trans*-Gemisch). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 95.9$  und  $96.3$  ( $\text{s}$ , Ring-C-Atome),  $9.5$ ,  $10.4$  und  $19.4$  ( $\text{s}$ ,  $\text{CH}_3\text{C}$ , *cis/trans*-Gemisch). — MS ( $70$  eV):  $m/z$  (%) =  $184$  ( $51.5$ ) [ $\text{M}^+$ ],  $76$  ( $100$ ).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_4$  (184.2) Ber. C 26.08 H 4.38 S 34.81  
Gef. C 26.31 H 4.43 S 34.81

Dikalium-2,4-dimethyl-1,3-dioxo-1 $\lambda^6$ ,3 $\lambda^6$ -dithiet-1,3-diolat (**5**):  $1$  g ( $5.4$  mmol) **3** wird in 15 ml Wasser suspendiert und mit  $0.61$  g ( $10.8$  mmol) Kaliumhydroxid versetzt. **3** geht dabei in Lösung. Das Wasser wird i. Vak. bei Raumtemp. abkondensiert; Ausb.  $1.4$  g ( $100\%$ ), Schmp.  $163^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2980$  ( $\text{w}$ ),  $2940$  ( $\text{m}$ ),

1443 (m), 1263 (m), 1370 (m, breit), 1298 (s), 1242–1220 (s), 1199 (s), 1125 (s), 1090 (m), 1048 (s), 984 (w), 772 (m), 598 (m), 562 (m), 542 (s), 488 (s). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 1.82$  und  $1.90$  (s,  $\text{CH}_3\text{C}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 22.2$  und  $24.3$  (s,  $\text{CH}_3\text{C}$ ), 177.8 und 181.8 (s, Ring-C-Atome).

Das Produkt enthält noch ca. 15% (ca. zwei Mol pro Mol **5**) Wasser, die unter keinen Umständen entfernt werden konnten. Unter Berücksichtigung dieses Wertes belegt, neben der Derivatisierung zu **7**, auch die Elementaranalyse die Existenz von **5**.

*Kalium-1-(ethylsulfonyl)ethansulfonat (6)*: 1 g (3.85 mmol) **5** in 10 ml Wasser wird 4 h zum Rückfluß erhitzt. Beim Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. fällt **6** analysenrein an. Die Kristalle wurden aus Methanol/Wasser-Gemisch (1/1) gezüchtet; Ausb. 0.924 g (100%), Schmp. 235–238 °C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2980\text{ cm}^{-1}$  (w), 2940 (m), 1450 (m, breit), 1298 (m), 1262 (w), 1220–1190 (s), 1123 (s), 1043 (s), 770 (m), 542 (m), 488 (m). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 1.26$  (t, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2$ ), 1.53 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 1.90 (q, 1H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 4.00 (q, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 149 (1.6) [ $\text{SO}_2\text{CSO}_2$ ], 44 (100).

*2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetroxid (7)*. — *Methode A*: 1 g (5.4 mmol) **3** wird in 15 ml Ethanol mit 0.61 g Kaliumhydroxid versetzt. Dazu tropft man 3 g (21 mmol) Methyljodid. Es wird 1 h gerührt und dann 1 h zum Rückfluß erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden abkondensiert, der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und aus DMF umkristallisiert; Ausb. 0.84 g (73%), Schmp. >250 °C.

*Methode B*: 4 g (25.6 mmol) 1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetroxid (Disulfen) werden in 120 ml DME und 18.4 g (182 mmol) Triethylamin suspendiert. Dazu werden innerhalb von 20 min in exothermer Reaktion 56.4 g (179.8 mmol) **11** getropft. Man rührt 1 h nach und erhitzt dann noch ca. 30 min auf 65–70 °C. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus DMF umkristallisiert; Ausb. 4.6 g (86%). Physikalische Daten siehe Lit.<sup>14)</sup>

*Silber-nonafluorbutansulfonat (9)*: 60 g (0.2 mol) **8** in 200 ml Wasser werden unter starkem Rühren portionsweise mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  neutralisiert. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der bräunliche Rückstand wird in 1000 ml absol. Benzol gelöst, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und nochmals filtriert. Beim Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. fällt **9** als farblose Kristalle an; Ausb. 80 g (98%), Schmp. >250 °C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1356\text{ cm}^{-1}$  (s), 1295 (vs), 1262–1182 (vs, breit), 1190 (vs), 1070 (vs), 853 (m), 667 (s), 600 (s), 530 (s). —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -80.0$  (Nonett, 3 F,  $\text{CF}_3\text{CF}_2$ ),  $-114.3$  (Dodecett, 2 F,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$ ),  $-120.9$  (Dodecett, 2 F,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ ),  $-125.2$  (Nonett, 2 F,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ );  $^3J_{\text{A,B}} = 12\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{A,C}} = 2.8\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{A,D}} < 2\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{B,C}} = 4.2\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{B,D}} < 2\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{C,D}} = 15.4\text{ Hz}$  ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ ).

$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Ag}$  (406.9) Ber. C 11.80 F 42.01 S 7.88  
Gef. C 11.70 F 41.70 S 7.72

*Nonafluorbutansulfonsäure-methylester (11)*. — *Methode A*: Zu 67 g (164.6 mmol) **9**, gelöst in 1200 ml absol. Benzol, werden bei Raumtemp. 46.7 g (329 mmol) Methyljodid getropft. Nach 72 h wird Benzol bei 100 und **11** bei 40 Torr und 75 °C destilliert; Ausb. 35.9 g (69%).

*Methode B*: 100 g (0.33 mol) **8** und 20.5 g (16.25 mmol) Dimethylsulfat werden 3 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird bei 40 Torr und 75 °C über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne destilliert; Ausb. 97.96 g (96%).

*Methode C*: Zu 19.8 g (34 mmol) **10**, gelöst in 50 ml absol. Dichlormethan, wird bei  $-15\text{ °C}$  Natriumcarbonat [4.24 g (40 mmol)] und anschließend während 10 min Methanol [1.06 g (33 mmol)] gegeben. Man läßt 12 h bei Raumtemp. rühren, filtriert und wäscht anschließend mit 100 ml eiskaltem Wasser. Die organische Phase wird zweimal mit wenig Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird **11** durch fraktionierende Destillation erhalten; Ausb. 5.8 g (56%).

#### CAS-Registry-Nummern

**1**: 80249-69-0 / **2**: 133399-78-7 / **3 (cis)**: 133399-79-8 / **3 (trans)**: 133399-80-1 / **5**: 133399-81-2 / **6**: 133399-82-3 / **7**: 82599-61-9 / **8**: 375-73-5 / **9**: 116831-41-5 / **10**: 36913-91-4 / **11**: 6401-03-2

- 1) U. Hartwig, H. Pritzkow, K. Rall, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **101** (1989) 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 221.
- 2) H. Pritzkow, K. Rall, St. Reimann-Andersen, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **102** (1990) 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 60.
- 3) H. Pritzkow, K. Rall, W. Sundermeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **45** (1990) 1187.
- 4) U. Hartwig, H. Pritzkow, W. Sundermeyer, J. Waldi, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 271.
- 5) U. Hartwig, H. Pritzkow, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1435.
- 6) W. Sundermeyer, J. Waldi, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1687.
- 7) B. G. Lenz, B. Zwanenburg, *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. E11, S. 1326, Thieme, Stuttgart 1985.
- 8) G. Opitz, H. R. Mohl, *Angew. Chem.* **81** (1969) 36; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 73.
- 9) U. Rheude, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3378.
- 10) W. Hanefeld, B. Spangenberg, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1147.
- 11) H. Kalinowski, S. Berger, S. Braun,  *$^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$* , Thieme, Stuttgart 1984.
- 12) H. Friebolin, persönliche Mitteilung.
- 13) H. Pritzkow, persönliche Mitteilung.
- 14) E. Block et al., *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3119.
- 15) M. Schmeißer, P. Sartori, B. Lippsmeier, *Chem. Ber.* **103** (1970) 868.
- 16) Bayer AG (U. Finke, H. Niederprüm, H. Vorbrüggen, Erf.), D. O. S. 2 803 125 (25. Jan. 1978) [*Chem. Abstr.* **91**, P 193412 (1979)].
- 17) K. K. Johri, D. D. DesMarteau, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 5081.
- 18) C. D. Beard et al., *J. Org. Chem.* **38** (1973) 3673.
- 19) L. R. Subramanian, M. Hanack, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1465.

[62/91]