

## SO<sub>3</sub>-EINSCHIEBUNGSREAKTIONEN BEI METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN VON SILICIUM, GERMANIUM, ZINN UND BLEI

HUBERT SCHMIDBAUR, LUDWIG SECHSER UND M. SCHMIDT

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 3. Juli 1968)

### SUMMARY

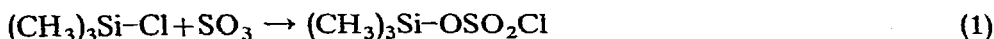
Due to its strong electrophilic character sulfur trioxide can be inserted in bonds between carbon and the elements silicium, germanium, tin and lead. This reaction takes place under very mild conditions and in general yields organometallic derivatives of sulfonic acids, R<sub>3</sub>M-OSO<sub>2</sub>R (M=Si, Ge, Sn and Pb; R=alkyl or aryl). Under suitable conditions organometal sulfates and sulfonic acid anhydrides, (R<sub>3</sub>MO)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> and RSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>R, can be detected as products of a side-reaction. The properties of the obtained products are described and the reaction mechanism is discussed.

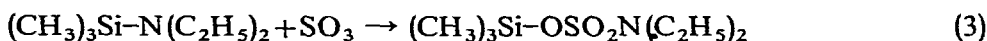
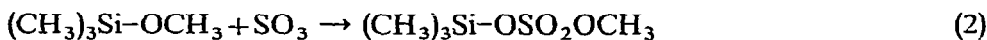
### ZUSAMMENFASSUNG

Schwefeltrioxid ist als stark elektrophiles Agens in der Lage, sich in die Bindungen zwischen Kohlenstoff und den Elementen Silicium, Germanium, Zinn und Blei einzulagern. Diese Reaktion verläuft schon unter sehr milden Bedingungen und führt im Regelfall zu Organometall-sulfonaten R<sub>3</sub>M-OSO<sub>2</sub>R (M=Si, Ge, Sn, Pb; R=Alkyl, Aryl). Unter geeigneten Bedingungen sind Organometall-sulfate und Sulfonsäureanhydride als Produkte einer Nebenreaktion zu beobachten: (R<sub>3</sub>MO)<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> und RSO<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>R. Die Eigenschaften der erhaltenen Produkte werden beschrieben und der Reaktionsverlauf diskutiert.

### EINLEITUNG

Siliciumorganische Verbindungen mit funktionellen Gruppen reagieren mit Schwefeltrioxid bevorzugt an den jeweiligen funktionellen Zentren. Dadurch bleiben die organischen Reste meist vor einem Angriff durch das elektrophile Agens verschont. In diesem Sinne erfahren Halogensilane bei der Einwirkung von Schwefeltrioxid eine Umwandlung in Silyl-halogensulfate<sup>1</sup>, Siloxane und Alkoxysilane werden in Silyl-sulfate bzw. Silyl-alkylsulfate übergeführt<sup>2</sup>, und Aminosilane werden zu Silyl-amidosulfaten sulfuriert<sup>3</sup>. Die nachfolgenden Gleichungen geben einfache, aber charakteristische Beispiele für derartige Umsetzungen, bei denen die Strukturelemente des SO<sub>3</sub> in die Silicium-Element-Bindungen eingeschoben werden<sup>1,2,3</sup>.



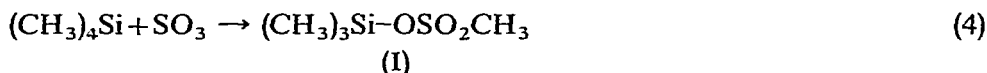


Die konsequente Weiterverfolgung dieses Reaktionsprinzips führt zur Frage nach der Reaktivität von Si-C-Bindungen gegenüber  $\text{SO}_3$ . Dieses Problem wurde bisher wenig studiert, sodass diesbezügliche Untersuchungen wünschenswert erschienen. Aus umfangreichen Arbeiten von Eaborn und Mitarb. haben wir zwar erschöpfende Kenntnis von der Reaktivität silylsubstituierter Aromaten gegenüber Schwefeltrioxid erhalten<sup>4,5</sup>, jedoch scheint Vergleichbares für einfache Alkylsilane bisher nicht zu existieren. Eaborn nimmt sogar an, dass  $\text{SO}_3$  unter vergleichbaren Bedingungen überhaupt nicht zur Spaltung von Si-C<sub>alkyl</sub>-Bindungen geeignet ist<sup>4</sup>. Die hier beschriebenen Untersuchungen hatten das Ziel, diesen Sachverhalt zu klären und die Anwendungsbreite dieses Reaktionstyps zu erkennen<sup>6</sup>. Letzteres bezieht sich vor allem auf die entsprechenden Vorgänge bei den Derivaten des Germaniums, Zinns und Bleis.

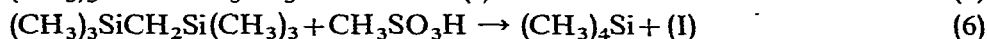
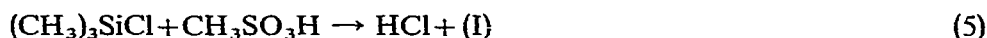
### $\text{SO}_3$ -EINSCHIEBUNGSREAKTIONEN BEI EINFACHEN UND SUBSTITUIERTEN ORGANOSILANEN

#### (1). Tetramethylsilan

Die Umsetzung von Tetramethylsilan mit Lösungen von Schwefeltrioxid in Methylenchlorid führt schon bei 6–10° in rascher, exothermer und fast quantitativer Reaktion (4) zu einem einheitlichen Produkt, das sich leicht als Trimethylsilylmethylsulfonat (I) identifizieren lässt.

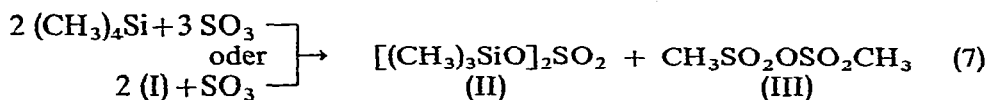


Zwei unabhängige Synthesen von (I) aus Trimethylchlorsilan und Methylsulfonsäure sowie aus Methylenbis(trimethylsilan) und  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  können zur zusätzlichen Sicherung der Identität von (I) dienen:



(I) wurde kürzlich überdies auch aus Trimethylsilylchlorsulfonat<sup>1</sup> und  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  erhalten<sup>7</sup>.

Die Reaktion von  $\text{SO}_3$  mit  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  verläuft bei Abwesenheit eines Lösungsmittels komplizierter und weniger einheitlich. Neben einer Umsetzung nach Gl. (4) findet noch eine Nebenreaktion statt, die zu Bis(trimethylsilyl)-sulfat (II)<sup>2</sup> und Methylsulfonsäureanhydrid (III) führt. Ihre Stöchiometrie lässt sich wie folgt angeben:



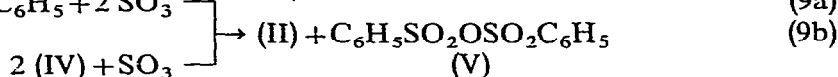
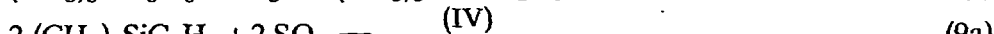
Die relativen Anteile der Gleichungen (4) und (7) an der Gesamtreaktion variieren etwas mit den Versuchsbedingungen, jedoch konnte kein einheitlicher Reaktionsverlauf erzwungen werden. Immer lagen sowohl (I) wie auch (II) und (III) nebeneinander vor.

Über die Bildung von (II) und (III) lassen sich nur Vermutungen anstellen.

Eine intermediäre Bildung von Pyroschwefelsäure- bzw. Pyrosulfonat-Verbindungen mit nachfolgender Äquilibrierung scheint am wahrscheinlichsten. Entsprechende Gleichgewichte sind im System CH<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub><sup>8</sup> und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSO<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>9</sup> bekannt und somit auch für (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSO<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> anzunehmen.

### (2). Trimethylphenylsilan

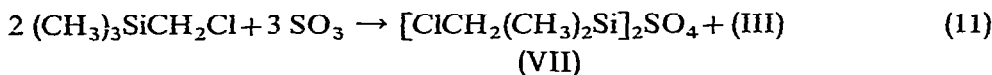
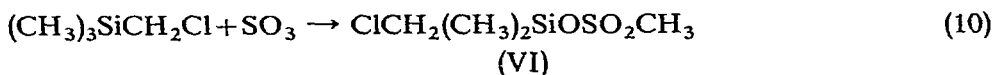
Die Reaktion von SO<sub>3</sub> mit Trimethylphenylsilan liefert dann, wenn sie in einem Lösungsmittel durchgeführt wird, nach Eaborn<sup>4</sup> hohe Ausbeuten an Trimethylsilyl-phenylsulfonat (IV). Dieses Ergebnis können wir bestätigen. In Abwesenheit von Solvens erhält man jedoch auch hier Nebenprodukte, nämlich (II) und Phenylsulfonsäureanhydrid (V).



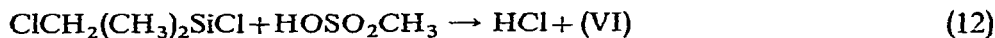
Die Teilreaktion (9b) erwies sich bei experimenteller Prüfung als reale Bildungsweise für (II) und (V) und stellt somit nicht nur eine hypothetische Alternative dar. Trialkylsilyl-organosulfonate setzen sich offenbar allgemein mit SO<sub>3</sub> unter Bildung von Bis(trialkylsilyl)-sulfaten und Sulfonsäureanhydriden um. Diese Konkurrenzreaktion zur Bildung der ersteren wird nur beim Arbeiten im Lösungsmittel ausreichend unterdrückt.

### (3). Trimethyl(chlormethyl)silan

Die Reaktion nach Gl. (8) zeigt, dass SO<sub>3</sub> ausschliesslich in die Si-C<sub>aryl</sub>- und nicht in die Si-C<sub>alkyl</sub>-Bindung eingeschoben wird. Die Umsetzung von SO<sub>3</sub> mit Trimethyl(chlormethyl)silan verläuft ebenfalls streng selektiv: Unter Verschonung der Si-CH<sub>2</sub>Cl-Funktion wird hier jedoch eine der Si-CH<sub>3</sub>-Bindungen gespalten:



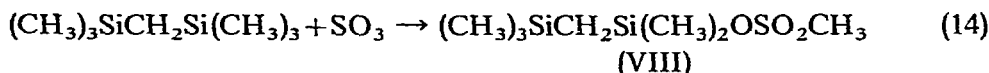
Die Bildung der Nebenprodukte (VII) und (III) kann hier auch durch Anwendung eines Lösungsmittels nicht mehr unterdrückt werden. Die Trennung von (III), (VI) und (VII) durch Destillation bereitet Schwierigkeiten. Alle 3 Substanzen sind jedoch leicht NMR-spektroskopisch nebeneinander nachweisbar, zumal die reinen Komponenten des Gemisches auf anderem Wege mühelos zugänglich sind:



### (4). Methylenbis(trimethylsilan)

Entgegen unseren Erwartungen führt die Reaktion von SO<sub>3</sub> mit Methylenbis(trimethylsilan) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu einer Einschlebung der SO<sub>3</sub>-Komponente in eine

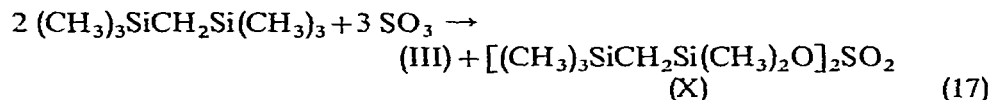
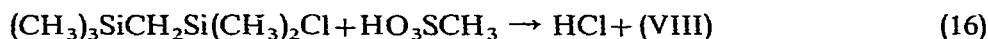
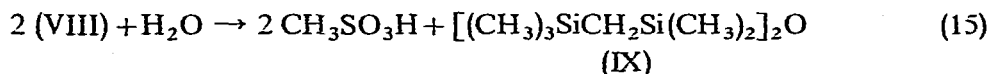
endständige Si-CH<sub>3</sub>-Gruppe. Die SiCH<sub>2</sub>-Si-Brücke bleibt unangetastet!



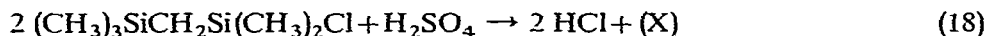
Dies verwundert insofern, als die Umsetzungen nach den Gl. (1) bis (4), (8) und (10) die Vermutung nahelegten, dass es sich bei diesem Reaktionstyp um einen elektrophilen Angriff der SO<sub>3</sub>-Molekel auf die Silan-Komponente mit nachfolgender Umlagerung handelt<sup>4,5,11</sup>. Daraus wäre eine Einschiebung von SO<sub>3</sub> in die Methylenbrücke zu erwarten gewesen. Vermutlich bestimmen hier aber sterische Kriterien den Reaktionsverlauf.

Die Struktur von (VIII) lässt sich durch hydrolytischen Abbau ebenso beweisen wie durch spektroskopische Befunde: Die Hydrolyse von (VIII) liefert Methylsulfonsäure und das Siloxan (IX). Umgekehrt entsteht (VIII) auch aus [(Trimethylsilyl)methyl]dimethylchlorsilan<sup>10</sup> und CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H.

In Abwesenheit von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> setzen sich SO<sub>3</sub> und [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> auch zu (III) und dem Silyl-sulfat (X) um.



Die Trennung von (III), (VIII) und (X) bereitet wieder Schwierigkeiten. Zur Erkennung von (X) in den Spektren der Gemische wurde dieses auf anderem Wege in reiner Form synthetisiert:

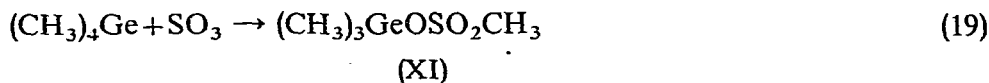


#### SO<sub>3</sub>-EINSCHIEBUNG BEI ORGANOGERMANEN, -STANNANEN UND -PLUMBANEN

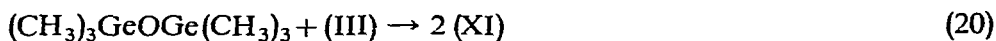
##### (1). Tetramethylgerman

Eaborn *et al.*<sup>11</sup> haben schon vor einigen Jahren gezeigt, dass germyl-substituierte Aromaten bei der Einwirkung von SO<sub>3</sub> in Germyl-phenylsulfonate übergeführt werden. Unsere Untersuchungen ergaben jetzt, dass auch Ge-C<sub>alkyl</sub>-Bindungen von SO<sub>3</sub> schon bei -40° rasch und vollständig in Ge-OSO<sub>2</sub>C-Gruppierungen verwandelt werden. So entsteht aus Tetramethylgerman und SO<sub>3</sub> quantitativ Trimethylgermyl-methylsulfonat (XI).

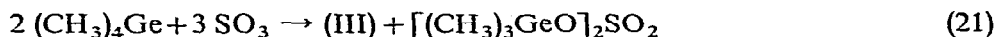
(XI) ist—zur Kontrolle—auch aus Hexamethyldigermoxan und (III) erhältlich\*.



\* (III) reagiert im übrigen nicht mit Hexamethyldisiloxan! Dies verdeutlicht die überlegene Stabilität der SiOSi-Gruppierung.



Wird die Umsetzung nach Gl.(19) ohne Lösungsmittel durchgeführt, so verläuft sie auch unter intensiver Kühlung so heftig, dass Zersetzung des Materials eintritt. Wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit SO<sub>3</sub> im Überschuss gearbeitet, so kommt es nicht zur Sulfurierung von (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ge unter Abspaltung einer zweiten Methylgruppe, sondern zur Bildung von (III) und Bis(trimethylgermyl)-sulfat<sup>12</sup>.

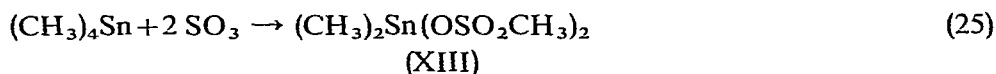
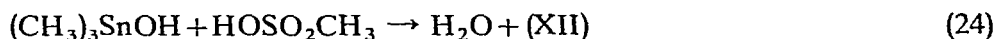
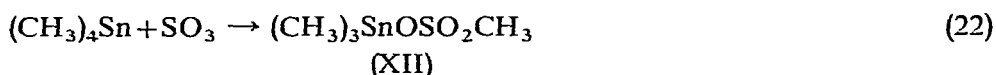


Diese Umsetzung wurde nicht im Detail verfolgt.

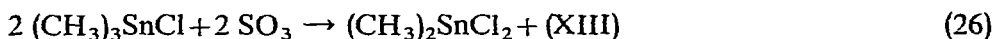
### (2). Tetramethylstannan

Es ist erstaunlich, dass die Reaktivität der Sn-C<sub>alkyl</sub>-Bindung gegenüber SO<sub>3</sub> bis heute noch nicht studiert wurde. Dies liegt vielleicht daran, dass Organostannane mit SO<sub>3</sub> ausserordentlich heftig reagieren. So läuft die Umsetzung von Tetramethylstannan mit SO<sub>3</sub> selbst bei -50° unter Feuererscheinung ab und führt zur Verkohlung des Reaktionsgemisches. In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -78° ist die Umsetzung jedoch gut zu beherrschen. Sie liefert dann hohe Ausbeuten an Trimethylzinn-methansulfonat (XII). (XII) ist auch aus Trimethylzinn-hydroxyd und Methansulfonsäure sowie aus Tetramethylstannan und derselben Säure erhältlich.

Mit überschüssigem SO<sub>3</sub> reagiert (XII) zum Bis(methansulfonat) (XIII) weiter.

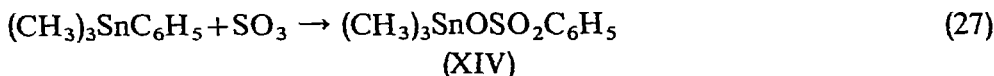


(XIII) entsteht auch bei der Umsetzung von Trimethylchlorstannan mit SO<sub>3</sub>. Diese Reaktion stellt wie jene nach Gl. (25) insofern ein Novum dar, als entsprechendes weder bei (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si und (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ge noch bei (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sup>1</sup> und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>GeCl<sup>12</sup> zu beobachten war. Erst bei Organostannanen ist offenbar ein Angriff auf eine zweite Alkylgruppe möglich. Diesem folgt im Falle des (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnCl eine Disproportionierung zu Dimethyldichlorstannan und (XIII):



### (3). Trimethylphenylstannan

Schwefeltrioxid spaltet auch bei Organostannanen bevorzugt Aryl-Reste ab, sodass aus Trimethylphenylstannan ausschliesslich Trimethylzinn-benzolsulfonat (XIV) erhalten wird:



### (4). Tetraorganoplumbane

Noch vor Abschluss unserer eigenen Arbeiten<sup>6</sup> erschienen Publikationen aus

anderen Laboratorien, die sich mit der Reaktion von  $\text{SO}_3$  mit Bleiorganylen befassen<sup>13-15</sup>. Durch diese Arbeiten, die die Darstellung von Organoblei-alkylsulfonaten nach diesem Verfahren zum Gegenstand haben, erübrigte sich die Fortführung unserer eigenen Untersuchungen.

#### EIGENSCHAFTEN DER ORGANOMETALL-SULFONATE

In den letzten Jahren wurden im Zusammenhang mit anderen Arbeiten zahlreiche Organometallsulfonate dargestellt und untersucht. Diese Verbindungsklassen sind daher als solche, vor allem aus Untersuchungen von Anderson<sup>16</sup>, gut bekannt und die hier beschriebenen Beispiele können die homologen Reihen nur ergänzen.

Die Silyl- und Germyl-sulfonate (I), (IV), (VI), (VIII) und (XI) sind farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten, die in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind und dort einfaches Molekulargewicht aufweisen. Sie entsprechen damit ebenso wie die Silyl-sulfonate (II), (VII) und (X) den schon früher beschriebenen Vertretern dieser Verbindungstypen<sup>1-5,11,12,16</sup>. Die wichtigsten spektroskopischen Daten sind, soweit sie zur Charakterisierung von Interesse sind, im experimentellen Teil angegeben. Die Organozinn-sulfonate unterscheiden sich von den vorgenannten Verbindungen in einigen Punkten sehr wesentlich. Sie zeigen weit höhere Schmelzpunkte, sind meist sehr schwer flüchtig, und in unpolaren Lösungsmitteln kaum noch löslich. Diese Befunde deuten ein unterschiedliches Strukturprinzip an, das vermutlich auf eine Koordinationspolymerisation zurückzuführen ist. Diese Annahme ist nicht neu und wurde bereits zur Erklärung der Eigenschaften zahlreicher Organozinn-Verbindungen herangezogen<sup>17-19</sup>. Im vorliegenden Fall dürften die Sulfonsäure-Liganden eine Brückenfunktion zwischen den Organozinn-Kationen übernehmen. Die IR- und NMR-Spektren sind mit dieser Forderung gut vereinbar.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Um Feuchtigkeit auszuschliessen, wurden alle Versuche unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff ausgeführt. Geräte und Lösungsmittel waren vorgetrocknet. Für Spektren standen die Geräte Varian A 60 (60 MHz) und Perkin-Elmer 337 zur Verfügung.

Die benötigten Chemikalien waren durchwegs nach Standardvorschriften hergestellt worden, wie sie sich in Monographien der Chemie metallorganischer Verbindungen beschrieben finden.

#### *Umsetzungen mit Lösungen von Schwefeltrioxid in Methylenchlorid*

In eine bestimmte Menge vorgekühltes Methylenchlorid wird reines Schwefeltrioxid eindestilliert. (Letzteres wird durch Erhitzen aus Oleum ausgetrieben und zur Entfernung von Schwefelsäureresten mehrfach über Phosphorpentoxid destilliert). Der Gehalt der Lösung ist durch acidimetrische Titration leicht bestimmbar. Die zu sulfurierende Komponente wird—gelöst in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ —in einem Kühlbad auf die erforderliche Reaktionstemperatur gebracht und dann unter Rühren langsam mit einer Lösung der äquivalenten Menge  $\text{SO}_3$  versetzt. Anschliessend wird noch 1 Std. bei Raumtemperatur nachgerührt,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und überschüssiges Ausgangsmaterial i. Vak. abgezogen und der Rückstand destilliert bzw. sublimiert. Ansätze

und Ausbeuten gibt die Tabelle 1, soweit die Verhältnisse nicht durch Nebenreaktionen ernstlich kompliziert wurden. Die übrigen Versuche sind einzeln beschrieben.

TABELLE 1

ANSÄTZE UND AUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG VON ORGANOMETALL-SULFONATEN IN METHYLENCHLORID

SO <sub>3</sub>		R <sub>3</sub> MR'		Reakt.- Umstände	Produkt	
(g)	(mMol)	(g)	(mMol)		(g)	(%)
4.8 in 30 ml	60	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si 10.6 in 25 ml	120	0–5° 30 Min	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (I) 8.5	84
12.5 ohne	156	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 23.8 ohne	158	0° 60 Min	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (IV) 29.2	82 <sup>a</sup>
3.4 in 30 ml	43	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 13.6 in 25 ml	85	0–5° 60 Min	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (VIII) 8.3	80
6.7 in 30 ml	84	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ge 11.7 in 25 ml	88	–35° 45 Min	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> GeOSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (XI) 16.4	92
7.7 in 30 ml	96	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 17.7 in 35 ml	99	–78° 60 Min	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnOSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (XII) 17.9	72
4.5 in 30 ml	56	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 5.0 in 25 ml	28	–78° 60 Min	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn(OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (XIII) 6.25	67
3.0 in 25 ml	38	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 9.4 in 45 ml	39	–78° 60 Min	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (XIV) 10.6	87

#### Tetramethylsilan und Schwefeltrioxid (ohne Solvens) [→ (I), (II) und (III)]

In 20.0 g (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si (227 mMol) in einem auf 0° gekühlten Kolben werden aus einem Vorratsgefäß langsam unter Rühren 17.3 g SO<sub>3</sub> (217 mMol) eindestilliert. Im Zuge der heftigen Reaktion bilden sich zwei flüssige Phasen aus, aus deren unterer auch bald farblose Kristalle abgeschieden werden. Anschliessend wird bei Raumtemperatur eine Std. lang weitergerührt und kurz unter Rückfluss auf 40° erwärmt. Durch Filtration lassen sich 8.1 g Methylsulfonsäureanhydrid (III) gewinnen (43%); nach Waschen mit CCl<sub>4</sub> und Trocknen i. Vak. Schmp. 70°. Eine Vergleichsprobe, dargestellt aus CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl und AgOSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, zeigt keine Schmp.-depression. (Gef.: Äquiv.-Gew., 88.2. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> ber.: Äquiv.-Gew., 87.10.) <sup>1</sup>H-NMR: δ(CH<sub>3</sub>) –202 Hz (CCl<sub>4</sub>, TMS int.).

Das flüssige Reaktionsgemisch wurde destillativ in 3 Fraktionen aufgetrennt, deren letzte (Sdp. 109–110°/13 mm) als Bis(trimethylsilyl)-sulfat (II) identifiziert wurde (3 g, 6%), Schmp. 46–50° (Lit.<sup>2</sup> 46–50°). (Gef.: Äquiv.-Gew., 120.1. C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>SSi<sub>2</sub> ber.: Äquiv.-Gew., 121.23.) <sup>1</sup>H-NMR: δ(CH<sub>3</sub>) –23.5 Hz (CCl<sub>4</sub>, TMS int.)<sup>20</sup>.

Die beiden anderen Fraktionen bestanden aus einem Gemisch von (I) und

(II) (NMR, Äquiv.-Gew.), Sdp. 89–109°/13 mm, 18.8 g. Die Auswertung der Analysen beweist, dass (I) und (II) in Ausbeuten von insgesamt 35.5 bzw. (6 + 15.5) % vorliegen (bezogen auf SO<sub>3</sub>). Ein Teil des (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si blieb unverbraucht.

*Trimethylsilyl-benzolsulfonat und SO<sub>3</sub> [→ (II) und (V)]*

Zu einer Lösung von 12.05 g (IV) (52.4 mMol) in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird eine Lösung von 2.1 g SO<sub>3</sub> (26.2 mMol) in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> langsam zugegeben und das Gemisch anschliessend 30 Min unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleiben 14.1 g einer farblosen, halbfesten Masse, die bei der Destillation i. Vak. von 45–55°/0.2 mm 5.4 g (II) (86 %) ergeben. Äquiv.-Gew. gef.: 120.8. <sup>1</sup>H-NMR: δ(CH<sub>3</sub>) – 23.5 Hz.

Eine weitere Fraktion vom Sdp. 55–90°/0.2 mm besteht aus (II) und (IV) (1.4 g, <sup>1</sup>H-NMR). Als Rückstand verbleiben 6.6 g Benzolsulfonsäureanhydrid (V) (85%), Schmp. 88°. (Gef.: Mol.-Gew. ebull. in Benzol, 288; Äquiv.-Gew., 151.2. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> ber.: Mol.-Gew., 298.34; Äquiv.-Gew., 149.17.) <sup>1</sup>H-NMR: nur Phenylprotonen.

*Trimethyl(chlormethyl)silan und SO<sub>3</sub> [→ (III), (VI) und (VII)]*

In 26.0 g (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>Cl (212 mMol) werden bei –30° unter Rühren 15.7 g SO<sub>3</sub> (196 mMol) einkondensiert. Die Lösung trübt sich erst beim Auftauen auf –5° und scheidet dann Kristalle ab. Diese werden filtriert, mit CCl<sub>4</sub> gewaschen und i. Vak. getrocknet: 9 g (III) (53% bez. auf SO<sub>3</sub>), Identifizierung wie oben.

Die flüssige Phase wird destillativ in mehrere Fraktionen aufgetrennt. Eine solche vom Sdp. 110°/0.6 mm (3.4 g, 55%) besteht aus Bis[(chlormethyl)dimethylsilyl]-sulfat (VII). (Gef.: S, 10.10; Mol.-Gew. in Benzol, 306; Äquiv.-Gew., 156.5. C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SSi<sub>2</sub> ber.: S, 10.30%; Mol.-Gew., 311.36; Äquiv.-Gew., 155.68.)

Die niedriger siedenden Anteile (Sdp. < 110°/0.5 mm, 12.8 g) stellen ein Gemisch von (VI) und (VII) dar (<sup>1</sup>H-NMR). Reines (VI) wurde zum Vergleich wie unten angegeben hergestellt. Auch (VII) wurde auf anderem Wege synthetisiert (s.u.).

*Methylenbis(trimethylsilan) und SO<sub>3</sub> [→ (III), (VIII) und (X)]*

Unter Aufrechterhaltung einer Temperatur von –30° werden in 36 g (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-SiCH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (219 mMol) nach und nach 15.45 g SO<sub>3</sub> (193 mMol) eindestilliert. Die Mischung färbt sich gelb und scheidet allmählich farblose Kristalle ab. Nach Stehen über Nacht bei Raumtemperatur wird die Flüssigkeit abdekantiert, man wäscht die Kristalle mehrfach mit CCl<sub>4</sub> und trocknet i. Vak.; 7 g (III) (41 % d. Th.); Eigenschaften wie oben.

Die destillative Aufarbeitung der Flüssigkeit ergibt beim Sdp. 32–48°/0.05 mm nochmals etwa 2.5 g unreines (III) (NMR, Äquiv.-Gew.). Eine folgende Fraktion vom Sdp. 48–53°/0.05 mm besteht vorwiegend aus (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> (VIII). Daneben liegt auch [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O]SO<sub>2</sub> (X) vor. Gesamtmenge 24 g, Äquiv.-Gew. 225 [76% (VIII) und 24% (X)] oder 34 bzw. 9% d. Th. Vergleichsspektren zur Zuordnung des NMR-Spektrums der Mischung werden von den auf anderem Weg erhaltenen Reinsubstanzen (s.u.) angefertigt. Eine letzte Fraktion (Sdp. 80–83°/0.05 mm) stellt reines (X) dar; 3.4 g, 4.5%. (Gef.: Äquiv.-Gew., 195. C<sub>12</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>SSi<sub>4</sub> ber.: Äquiv.-Gew., 193.42.) <sup>1</sup>H-NMR: δ[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si] – 5.5 (9 H), δ[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si] – 23.5 (6 H), δ(CH<sub>2</sub>) – 8.5 (2 H) (CCl<sub>4</sub>, TMS int.).



*Tetramethylchlorstannan und Schwefeltrioxid* [ $\rightarrow$  (XIII)]

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnCl (7.8 g, 39 mMol) wird in 35 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, die Lösung wird auf -78° abgekühlt und langsam mit einer Lösung von 3.1 g SO<sub>3</sub> (39 mMol) in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Es setzt eine heftige, exotherme Reaktion ein. Der zunächst ausfallende Niederschlag löst sich beim Aufwärmen auf Raumtemperatur. Später scheiden sich aber nochmals Kristalle ab. Nach 24 Std. wird dekantiert, der Rückstand mit 2 × 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 6.0 g Dimethylzinn-bis(methansulfonat) (XIII) (90%), Zers. temp. ~ 200°. (Gef.: C, 13.84; H, 3.83; S, 18.40. C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Sn ber.: C, 14.17; H, 3.56; S, 18.42%). IR (Nujol): 1270 st, 1092 sst, 1036 st, 981 sw, 823 Sch, 813 st, 783 sw, 594 sw, 557 m, 525 m, cm<sup>-1</sup>.

*Darstellung der Vergleichsubstanzen*

*Trimethylchlorsilan und Methansulfonsäure* [ $\rightarrow$  (I)]. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl (19.6 g, 181 mMol) wird langsam unter Rühren mit 16.5 g CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H versetzt. Nach kurzer Zeit setzt kräftige Chlorwasserstoffentwicklung ein. Das Reaktionsgemisch wird nach beendeter Zugabe so lange auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhört. Anschliessend wird destilliert: 17.9 g (I) (59% d. Th.), Sdp. 88.5–90°/13 mm, Schmp. -21°. (Gef.: C, 29.0; H, 7.4; Mol.-Gew. ebull. in Benzol, 174.3; Äquiv.-Gew., 167. C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>SSi ber.: C, 28.54; H, 7.19%; Mol.-Gew., 168.1; Äquiv.-Gew., 168.1.) <sup>1</sup>H-NMR: δ(CH<sub>3</sub>Si) -23.5 (9 H), δ(CH<sub>3</sub>S) -176 (3 H) (CCl<sub>4</sub>, TMS int.).

*Methylenbis(trimethylsilan) und Methansulfonsäure* [ $\rightarrow$  (I)]. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (6 g, 38 mMol) wird mit 3 g CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (31 mMol) vermischt und einige Std. am Rückfluss erhitzt. Es entweicht Tetramethylsilan, welches in einer Falle kondensiert und spektroskopisch identifiziert werden kann, (IR, NMR). Wenn kein TMS mehr gebildet wird ist die Reaktion beendet. Die Destillation liefert beim Sdp. 91–95°/13 mm 2.8 g (I) (53%). Eigenschaften wie oben.

*(Chlormethyl)dimethylchlorsilan und Methansulfonsäure* [ $\rightarrow$  (VI)]. Aus 15 g CH<sub>2</sub>Cl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl (105 mMol) und 9.6 g CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (100 mMol) wird, wie für (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-SiCl und CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H beschrieben, (Chlormethyl)dimethylsilyl-methansulfonat hergestellt. Sdp. 69–72°/0.2 mm. Ausbeute 13.1 g (64%). (Gef.: S, 15.42; Äquiv.-Gew., 203. C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>ClSSi ber.: S, 15.81%; Äquiv.-Gew., 202.8.) <sup>1</sup>H-NMR: δ(CH<sub>2</sub>) + δ(CH<sub>3</sub>S) -180 (5 H), δ(CH<sub>3</sub>Si) -32 (6 H) (CCl<sub>4</sub>, TMS int.).

*(Chlormethyl)dimethylchlorsilan und Schwefelsäure* [ $\rightarrow$  (VII)]. In gleicher Weise werden aus 30.1 g CH<sub>2</sub>Cl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl (210 mMol) und 9.8 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100 mMol) leicht 27.5 g Bis[(chlormethyl)dimethylsilyl]-sulfat (87%) erhalten. Sdp. 110–115°/0.6 mm. (Gef.: Äquiv.-Gew., 154.9. C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>SSi<sub>2</sub> ber.: Äquiv.-Gew., 155.7.) <sup>1</sup>H-NMR: δ(CH<sub>2</sub>) -180 (4 H), δ(CH<sub>3</sub>) -32 (12 H) (CCl<sub>4</sub>, TMS int.).

*[(Trimethylsilyl)methyl]dimethylchlorsilan und Methansulfonsäure* [ $\rightarrow$  (VIII)]. Nach dem gleichen Verfahren sind aus 9.0 g (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl (50 mMol) und 4.8 g CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (50 mMol) 8.0 g (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (VIII) (67%) darstellbar. Sdp. 58–60°/0.1 mm. (Gef.: C, 35.20; H, 8.54; Mol.-Gew. ebull. in Benzol, 223; Äquiv.-Gew., 237. C<sub>7</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>SSi<sub>2</sub> ber.: C, 34.96; H, 8.38%; Mol.-Gew., 240.5; Äquiv.-Gew., 240.5.) <sup>1</sup>H-NMR: δ(CH<sub>3</sub>S) -174.5 (3 H), δ[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si] -24 (6 H), δ[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si] -5.5 (9 H), δ(CH<sub>2</sub>) -8.5 (2 H) (CCl<sub>4</sub>, TMS int.).

*[(Trimethylsilyl)methyl]dimethylchlorsilan und Schwefelsäure* [ $\rightarrow$  (X)]. Aus 9.8 g (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl (54 mMol) und 2.45 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (25 mMol) werden

analog 7.5 g  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]\text{SO}_2$  (X) (78%) gebildet. Sdp. 79–83°/0.1 mm. (Gef.: Äquiv.-Gew., 188.3.  $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{SSi}_4$  ber.: Äquiv.-Gew., 193.4.)  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta[(\text{CH}_3)_2\text{Si}] - 23.5$  (12 H),  $\delta[(\text{CH}_3)_3\text{Si}] - 5.5$  (18 H),  $\delta(\text{CH}_2) - 8.5$  (4 H) ( $\text{CCl}_4$ , TMS int.).

$[(\text{Trimethylsilyl)methyl}]\text{dimethylsilyl-methansulfonat und Wasser } [\rightarrow(\text{IX})]$ . Eine Probe von  $[(\text{Trimethylsilyl)methyl}]\text{dimethylsilyl-methansulfonat}$  (VIII) wird langsam mit Wasser hydrolysiert, kurz zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten im Scheidetrichter getrennt. Die obere Phase ergibt nach dem Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  bei der Destillation reines  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$  vom Sdp. 110–115°/12 mm. Ausbeuten wurden nicht bestimmt. (Gef.: C, 47.0; H, 11.1.  $\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{OSi}_4$  ber.: C, 46.98; H, 11.17%)  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta[(\text{CH}_3)_2\text{Si}] - 4.5$  (12 H),  $\delta[(\text{CH}_3)_3\text{Si}] - 1.5$  (18 H),  $\delta(\text{CH}_2) + 11.5$  (4 H) ( $\text{CCl}_4$ , TMS int.). IR:  $\nu(\text{SiOSi}) 1045 \text{ cm}^{-1}$ .

*Hexamethyldigermoxan und Methansulfonsäureanhydrid*  $[\rightarrow(\text{XI})]$ . Ein Gemisch von 3 g  $(\text{CH}_3)_3\text{GeOGe}(\text{CH}_3)_3$  (12.2 mMol) und 2.05 g  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$  (11.8 mMol) wird solange unter Rückfluss erhitzt, bis die ursprünglich vorhandene Trennung in zwei Schichten aufgehoben ist. Die Destillation liefert dann 3.55 g Trimethylgermyl-methansulfonat (70%), Sdp. 56–57°/0.1 mm. (Gef.: C, 22.9; H, 5.8; S, 14.75; Mol.-Gew. ebull. in Benzol, 205; Äquiv.-Gew., 213.  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_3\text{GeS}$  ber.: C, 22.58; H, 5.68; S, 15.07%; Mol.-Gew., 212.8; Äquiv.-Gew., 212.8.)  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta(\text{CH}_3\text{S}) - 169$  (3 H),  $\delta(\text{CH}_3\text{Ge}) - 45.5$  (9 H) ( $\text{CCl}_4$ , TMS int.).

#### Eigenschaften, Analysen und Spektren der Verbindungen (IV), (XII) und (XIV)

*Trimethylsilyl-benzolsulfonat* (IV). Loc. cit. Ref. 4 und 21; Vgl. auch Ref. 22. (Gef.: Äquiv.-Gew., 232.  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{SSi}$  ber.: Äquiv.-Gew., 230.4.)  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta(\text{CH}_3) - 20.5$  (9 H),  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) \sim -461$  (5 H) ( $\text{CCl}_4$ , TMS int.).

*Trimethylzinn-methansulfonat* (XII). Subl.-Temp. 170°/0.1 mm, Schmp. 143–144°. (Gef.: C, 18.31; H, 4.80; S, 12.41; Äquiv.-Gew., 260.1.  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_3\text{SSn}$  ber.: C, 18.55; H, 4.67; S, 12.38%; Äquiv.-Gew., 258.9.)  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta(\text{CH}_3\text{S}) - 163.5$  (3 H),  $\delta(\text{CH}_3\text{Sn}) - 42.5$  (9 H),  $J(\text{HCSn}) 66.3$  und  $69.3$  Hz. ( $\text{CHCl}_3$ , TMS int.). IR (Nujol): 1268 st, 1254 st, 1123 Sch, 1111 sst, 1048 Sch, 1036 sst, 968 sw, 786 sst, 725 Sch, 555 st, 531 m, 520 sw,  $\text{cm}^{-1}$ .

*Trimethylzinn-benzolsulfonat* (XIV). Schmp. 130° (aus  $\text{CCl}_4$ ). (Gef.: C, 33.60; H, 4.70; S, 9.82.  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{SSn}$  ber.: C, 33.67; H, 4.39; S, 10.00%)  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta(\text{CH}_3) - 35$  (9 H),  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) - 447$  (5 H),  $J(\text{HCSn}) 66.3$  und  $69.3$ . ( $\text{CHCl}_3$ , TMS int.). IR (Nujol): 1196 st und 1116 st [ $\nu(\text{SO}_2)$ ], 561 st [ $\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$ ],  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Äquivalentgewichte

Zur Bestimmung der Äquivalentgewichte wurde eine genau gewogene Substanzprobe in kaltem Wasser vorsichtig hydrolysiert und zur Vervollständigung der Reaktion gegebenenfalls kurz zum Sieden erhitzt. Die gebildete Mineralsäure wurde acidimetrisch titriert. Schwefel konnte nach einem Schöninger-Aufschluss durch  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung titrimetrisch erfasst werden.

#### DANK

Unsere Arbeiten wurden dankenswerterweise unterstützt vom Verband der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

## LITERATUR

- 1 M. SCHMIDT UND H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 47; *Angew. Chem.*, 70 (1958) 657.
- 2 M. SCHMIDT UND H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 878; 94 (1961) 2446; *Angew. Chem.*, 70 (1958) 469.
- 3 M. SCHMIDT UND H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 657.
- 4 R. W. BOTT, C. EABORN UND T. HASHIMOTO, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 442; C. EABORN UND T. HASHIMOTO, *Chem. Ind. (London)*, (1961) 1081.
- 5 C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, Butterworth, London 1960, S. 146.
- 6 L. SECHSER, Dissertation, Univ. Würzburg, 1967.
- 7 R. CALAS, P. BOURGEOIS UND N. DUFFAULT, *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C.*, 263 (1966) 243.
- 8 J. R. VAN WAZER, D. GRANT UND C. H. DUNGAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3333; *Angew. Chem.*, 78 (1966) 402.
- 9 H. SCHMIDBAUR, unveröffentlichte Versuche.
- 10 G. GREBER UND G. DEGLER, *Makromol. Chem.*, 52 (1962) 174.
- 11 R. W. BOTT, C. EABORN UND T. HASHIMOTO, *J. Chem. Soc.*, (1963) 3906.
- 12 M. SCHMIDT UND I. RUIDISCH, unveröffentlicht; I. RUIDISCH, Dissertation, Universität München, 1961.
- 13 F. J. PADBERG, Dissertation, T. H. Aachen, 1965.
- 14 R. GELIUS UND R. MÜLLER, *Chem. Tech. (Berlin)*, 18 (1966) 371.
- 15 R. GELIUS UND R. MÜLLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 351 (1967) 42.
- 16 H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 2370; *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 108, und frühere Arbeiten.
- 17 I. RUIDISCH, H. SCHMIDBAUR UND H. SCHUMANN, *Organoelement halides of germanium, tin and lead* in V. GUTMANN, (Herausgeber), *Halogen Chemistry*, Band 2, Academic Press, London, 1967, S. 233.
- 18 R. C. POLLER, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 321.
- 19 R. S. TOBLAS, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 93.
- 20 H. SCHMIDBAUR, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 326 (1964) 272.
- 21 H. SCHMIDBAUR, Dissertation München, 1960.
- 22 M. BECKE-GOEHRING UND G. WUNSCH, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 618 (1958) 43.