

FRIEDRICH KLAGES und KLAUS HOHEISEL<sup>1)</sup>

z. T. mitbearbeitet von

ERNST MÜHLBAUER<sup>2)</sup> und FRITZ MALECKI<sup>3)</sup>**Versuche zur Darstellung aktiver Sulfonsäurederivate<sup>4)</sup>**

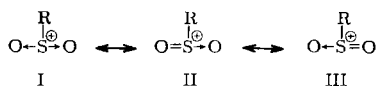
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 25. Februar 1963)

Antimonpentachlorid ist nicht befähigt, Sulfonsäurechloriden ein Chlorid-Ion unter Bildung freier Sulfonyl-Kationen zu entreißen. Erst bei der Umsetzung von Sulfonsäurechloriden mit Silberfluoroborat erhält man sehr aktive Sulfonylverbindungen, die nur in statu nascendi umgesetzt werden können, weil sie schon bei  $-75^\circ$  das Fluoroborat-Ion zerstören; sie lassen sich jedoch mit Äther abfangen. Dagegen scheint im Tosylperchlorat ein in Lösung wenigstens kurzzeitig beständiges aktives Sulfonylderivat vorzuliegen.

Die relativ leichte Überführbarkeit von Carbonsäurehalogeniden in die sehr reaktionsfähigen Salze von Acyl-Kationen<sup>5)</sup> sowie in Acyl-dialkyl-oxoniumsalze<sup>6)</sup> legt die Vermutung nahe, daß auch aus Sulfonsäurechloriden ähnlich aktive Sulfonylverbindungen in Form beständiger Substanzen darstellbar seien. Für diese Möglichkeit sprechen u. a. die folgenden Überlegungen und Beobachtungen:

1. Ähnlich wie sich freie Acyl-Kationen mit einem Elektronensextett am Carbonium-C-Atom durch Mesomerie zu einer Allokettformel mit dreibindigem Sauerstoff stabilisieren, sollte man auch für Sulfonyl-Kationen (I) eine Mesomeriestabilisierung zu den sich vom Schwefeldioxid ableitenden Grenzstrukturen II und III erwarten:



2. *p*-Toluolsulfochlorid (Tosylchlorid) liefert bei der Umsetzung mit Diäthyläther in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester (Äthyltosylat) und Äthylchlorid<sup>7)</sup>, eine Reaktion die, vermutlich in Analogie zum Verhalten der Carbonsäurehalogenide unter den gleichen Bedingungen<sup>6)</sup>, über die Tosyl- und Tosyl-diäthylloxonium-tetrachloroferrate (in IV und V als Hexachloroantimonate formuliert) als Zwischenverbindungen verläuft. Wenn es auch bisher nicht gelang, diese Zwischenprodukte nachzuweisen oder gar zu isolieren, so besteht doch eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß sie wie in der Carbonsäure-Reihe bei tiefer Temperatur beständig sind.

3. Tosylchlorid ist in Gegenwart von Silberperchlorat ein ungewöhnlich starkes Sulfonierungsmittel, das u. a. aromatische Kohlenwasserstoffe in Sulfone umzuwandeln vermag.

<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. KLAUS HOHEISEL, Univ. München 1962.

<sup>2)</sup> Teil der Dissertat. ERNST MÜHLBAUER, Univ. München 1957.

<sup>3)</sup> Teil der Dissertat. FRITZ MALECKI, Univ. München, voraussichtl. 1964.

<sup>4)</sup> 15. Mittel. über Salze organischer Kationen; 14. Mittel.: F. KLAGES und G. LUKASCZYK, Chem. Ber. **94**, 1464 [1961].

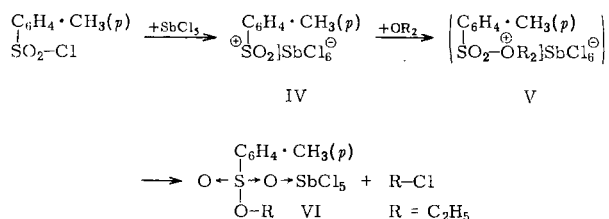
<sup>5)</sup> Vgl. u. a. F. SEEL, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 331 [1942].

<sup>6)</sup> Vgl. 14. Mittel.: l. c.<sup>4)</sup>

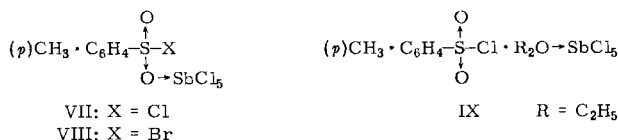
<sup>7)</sup> J. prakt. Chem. [2] **134**, 51 [1932].

Auch hier ist es bisher nicht gelungen, das bereits von H. BURTON und Mitarbb.<sup>8)</sup> als eigentliches aktives Agens formulierte Tosylperchlorat in Substanz zu fassen.

Als erstes wurde versucht, Tosylchlorid mit Antimonpentachlorid umzusetzen in der Hoffnung, daß hierbei, ähnlich wie in der Carbonsäure-Reihe, ein anionischer Übergang des Chlors vom Schwefel zum Antimon unter Bildung des salzartigen Tosyl-hexachloroantimonats (IV) stattfindet. Das schien auch der Fall zu sein, denn das kristallisierte Reaktionsprodukt der gewünschten Zusammensetzung wies in flüssigem Schwefeldioxid eine beträchtliche Leitfähigkeit auf. Weiterhin reagierte es mit Äther zu einer ebenfalls in flüssigem Schwefeldioxid den elektrischen Strom leitenden 1:1-Additionsverbindung, die bei Raumtemperatur langsam im Sinne der Reaktion von H. MEERWEIN und H. MAIER-HÜSER<sup>7)</sup> in Äthylchlorid und das Antimonpentachlorid-Addukt des Äthyltosylats (VI) zerfällt, also die erwartete Struktur V eines Tosyl-diäthyl-oxoniumsalzes zu haben schien:



Die Untersuchung der beiden Verbindungen ergab aber, daß beide bei vorsichtiger Hydrolyse und Methanolyse quantitativ das eingesetzte Tosylchlorid zurückliefern. Desgleichen erhält man aus dem entsprechenden Reaktionsprodukt des Tosylbromids mit Antimonpentachlorid quantitativ Tosylbromid zurück. Die S—Halogen-Bindung ist also in allen drei Verbindungen erhalten geblieben, und wir müssen die Substanzen als Addukte des Antimonpentachlorids an eines der O-Atome der Reaktionspartner im Sinne der Formeln VII—IX auffassen:



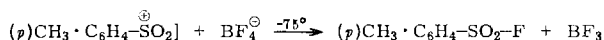
Immerhin deutet der beschriebene Zerfall von IX in Äthylchlorid und VI daraufhin, daß IX eine langsame Umwandlung in die angestrebte Verbindung V erfährt. Diese ist aber zumindest bei Raumtemperatur so unbeständig, daß sie sich anschließend unmeßbar rasch zersetzt.

Danach reicht die elektrophile Affinität des Antimonpentachlorids nicht aus, um das Chlor anionisch vom Schwefel abzulösen. Wir versuchten deshalb in einer zweiten Versuchsreihe, diese Eliminierung mit Hilfe des aktiveren, von H. MEERWEIN und Mitarbb.<sup>9)</sup> für ähnliche Umsetzungen vorgeschlagenen Silberfluoroborats zu erzwingen. Dies ist in der Tat möglich, doch erfolgt die Silberhalogenid-Abscheidung bei

<sup>8)</sup> J. chem. Soc. [London] **1945**, 14; **1952**, 4457.

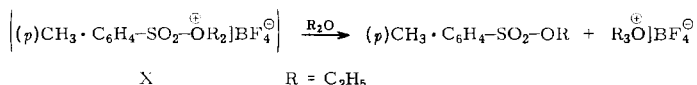
<sup>9)</sup> H. MEERWEIN, V. HEDERICH und K. WUNDERLICH, Arch. Pharmaz. **63**, 541 [1958].

Verwendung von Tosylchlorid noch relativ langsam. Mit Tosylbromid oder gar Tosyljodid tritt sie dagegen schon bei  $-75^\circ$  ein und ist in letzterem Fall innerhalb einer Stunde beendet. Hier liegt also ein sehr mildes Verfahren zur Herstellung freier Tosyl-Kationen vor. Diese erwiesen sich aber, im Gegensatz zu den Acyl-Kationen, selbst bei der tiefen Reaktionstemperatur als unbeständig und zersetzten die Fluoroborat-Ionen unmeßbar rasch (d. h. schneller als die mit ihrer Bildung gekoppelte Silberjodid-Abscheidung erfolgt) zu Tosylfluorid und Bortrifluorid. Die Lewis-Säuren sind also nicht nur zur Eliminierung eines Halogenatoms vom Schwefel unwirksam, sondern das Tosylkation spaltet, zumindest beim Fluoroborat-Ion, in Umkehrung dieser Reaktion das Anion der komplexen Halogenosäure unter Rückbildung der Lewis-Säure auf:



Damit ist das Scheitern der Antimonpentachlorid-Versuche ohne weiteres verständlich.

Ein wichtiges Argument für die Annahme weitgehend frei auftretender, intermediärer Tosyl-Kationen ist darin zu erblicken, daß man sie bei der Umsetzung des Tosylhalogenids mit Silberfluoroborat *in Gegenwart von Äther* noch vor der Tosylfluorid-Bildung abfangen kann. Je nach den äußeren Umständen können sie entweder mit dem Fluoroborat-Ion oder mit Äther reagieren. Als weiteres Reaktionsprodukt wurde bei diesem Versuch neben Äthyltosylat überraschenderweise Triäthylxonium-fluoroborat gefunden. Es muß also auch hier das V entsprechende Tosyl-diäthyl-oxoniumsalz (X) als Zwischenverbindung entstanden sein. Diese überträgt jedoch bei der anschließenden Sekundärreaktion den Äthylrest nicht mehr, wie bei der Zersetzung von IX (über V), nur auf ein Halogenatom unter Spaltung des komplexen Anions, sondern auf ein weiteres Äthermolekül:



Wie das Tosyl-Kation besitzt also auch das Tosyl-diäthyl-oxonium-Ion die Entscheidungsfreiheit, sich je nach den Reaktionsumständen mit dem komplexen Anion einer Halogenosäure (z. B. bei der Zersetzung von IX) oder mit einem Äthermolekül umzusetzen. Doch verlaufen beide Vorgänge hier nicht mehr als Acylierungsreaktionen, sondern im Sinne von Alkylierungen.

Die beiden als Zwischenprodukte angenommenen Kationen sind also wesentlich instabiler als die entsprechenden Kationen der Carbonsäure-Reihe. Insbesondere können sie selbst bei  $-75^\circ$  nicht mehr mit Hexachloroantimonat- oder Fluoroborat-Ionen zu stabilen Salzen kombiniert werden, so daß ihre Umsetzungen mit anderen Reagentien nur in statu nascendi möglich sind. Die oben angeführte Mesomerie zwischen den Grenzstrukturen II und III führt also zu keiner wesentlichen Stabilisierung. Die Folge ist eine merklich höhere Reaktionsfähigkeit als in der Carbonsäure-Reihe. Das Tosyl-Kation ist das stärkste bisher beobachtete Acylierungsmittel, das Tosyl-diäthylxonium-Ion das stärkste bisher bekannte Alkylierungsmittel; beide reagieren mit Äther schon bei  $-75^\circ$  unmeßbar rasch. Beim Übergang von Trialkyl-

zu Tosyl-dialkyl-oxoniumsalzen beobachtet man also eine ähnliche Steigerung der Alkylierungswirkung wie beim analogen Übergang von Äthern zu Sulfonsäureestern.

Unter diesen Umständen besteht nur noch für das *Perchlorat-Ion*, das kein Atom bzw. keine Atomgruppe anionisch auf den Schwefel übertragen kann, eine gewisse Wahrscheinlichkeit neben dem Tosyl-Kation frei auftreten zu können. Allerdings muß man hier eventuell mit der Ionenvereinigung zum gemischten Anhydrid von Perchlorsäure und *p*-Toluolsulfonsäure rechnen.

In einem Vorversuch konnten wir in der Tat feststellen, daß bei der Umsetzung von Tosyljodid mit Silberperchlorat in Nitromethan bei  $-20^{\circ}$  eine aktive Tosylverbindung in Lösung verbleibt, die 1 Stunde nach ihrer Bildung noch in 64-proz. Ausbeute Chlorid-Ionen in Tosylchlorid umzuwandeln vermag, also mit großer Wahrscheinlichkeit das gesuchte Tosylperchlorat ist. Unabhängig von seiner endgültigen Strukturaufklärung als Elektrolyt oder als gemischtes Säureanhydrid, liegt in ihm danach das aktivste der bisher bekannten, nicht unmeßbar rasch wieder zerfallenden, Tosylderivate vor. Seine eingehende Erforschung ist einer anschließenden Untersuchung vorbehalten.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe zu großem Dank verpflichtet. Desgleichen dankt der eine von uns der TH.-GOLDSCHMIDT-AG, Essen, für die Bewilligung eines Stipendiums.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Tosylchlorid-Antimonpentachlorid-Addukt (VII)* (E. MÜHLBAUER): Bei  $-75^{\circ}$  läßt man zu einer Mischung aus 1 Vol.-Tl. Antimonpentachlorid und 2 Vol.-Tln. Methylenchlorid die äquimolare Menge einer bei Raumtemperatur gesätt. Lösung von Tosylchlorid im gleichen Solvens zutropfen. Das gelbe Addukt kristallisiert nach 1–2 Stdn. bei  $-80^{\circ}$  in 92-proz. Ausbeute aus und ist nach Absaugen durch eine gekühlte Fritte, Auswaschen mit gekühltem Äthylchlorid sowie Trocknen i. Hochvak. bei  $-45^{\circ}$  analysenrein. Schmp.  $52-54^{\circ}$ . Bei sämtlichen Operationen ist strenger Feuchtigkeitsausschluß erforderlich.

$C_7H_7ClO_2S \cdot SbCl_5$  (489.7) Ber. Sb 24.86 Cl 43.44 Gef. Sb 24.79 Cl 43.32

*Leitfähigkeit* in flüssigem Schwefeldioxid bei  $-30^{\circ}$  (K. HOHEISEL):

$c$ (Mol/l) $\cdot 10^4$ :	123.7	95.9	67.1	53.9	34.5	20.0	12.8
$\Lambda$ [ $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot Mol^{-1}$ ] $\cdot 10^4$ :	13.0	13.5	84.0	107.0	235.0	463.0	634.0

*Tosylbromid-Antimonpentachlorid-Addukt (VIII)*: Die analog nach obiger Vorschrift in 96-proz. Ausbeute erhaltene gelbe Verbindung zersetzt sich bei  $-20^{\circ}$  in wenigen Min. (bei  $-60^{\circ}$  in wenigen Tagen).

$C_7H_7BrO_2S \cdot SbCl_5$  (534.2) Ber. Sb 22.80 Hal 1.040 mMol/92.59 mg  
Gef. Sb 23.00 Hal 1.033 mMol/92.59 mg

*Tosylchlorid-Äther-Antimonpentachlorid-Addukt (IX)*: Eine Lösung äquimolarer Mengen Tosylchlorid und Antimonpentachlorid in etwa dem 3fachen Vol. Methylenchlorid wird unter Eiskühlung langsam mit der äquimolaren Menge Äther versetzt und der Ansatz anschließend auf  $-80^{\circ}$  abgekühlt. Innerhalb 1–2 Stdn. kristallisiert das farblose Addukt in 80-proz. Ausbeute aus. Schmp.  $47-50^{\circ}$ .

$C_7H_7ClO_2S \cdot SbCl_5 \cdot C_4H_{10}O$  (563.8) Ber. Sb 21.60 Cl 37.73 S 5.69  
Gef. Sb 21.23 Cl 37.41 S 5.70

*Leitfähigkeit* in flüssigem Schwefeldioxid bei  $-30^{\circ}$ :

$c \cdot 10^4$ :	137.1	99.9	80.0	60.7	42.1	25.3
$\Lambda \cdot 10^4$ :	416.5	446.4	467.7	466.1	491.7	525.0

Zur Verfolgung der Zersetzungsreaktion werden 35 g Substanz bei  $-75^{\circ}$  in eine mit einem evakuierten Glasballon versehene Hochvakuumapparatur<sup>1</sup> eingebracht und nach Erwärmen auf Raumtemperatur 12 Stdn. sich selbst überlassen. Unter Gasentwicklung tritt Verflüssigung und später erneute Kristallisation ein. Hierbei steigt der Gasdruck asymptotisch auf 624 Torr an. Das entstandene Gas wird in einer kalibrierten Falle verflüssigt und nach zweimaliger fraktionierter Kondensation aus der Mittelfraktion die Dampfdruckkurve bestimmt. Sie stimmt innerhalb einer Fehlergrenze von maximal 5% mit der des *Äthylchlorids* überein. Rohausb. 4.1 ccm verflüssigtes Gas (93%).

Der kristalline Zersetzungsrückstand schmilzt nach verlustreichem Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Äthylchlorid (1 : 1) bei  $78^{\circ}$  und erweist sich nach Analyse und Misch-Schmp. mit einem aus Äthyltosylat und Antimonpentachlorid, in Analogie zum Tosylchlorid-Addukt (VII), hergestellten Vergleichspräparat (Schmp. der Reinsubstanz  $81^{\circ}$ ) als *Äthyltosylat-Antimonpentachlorid-Addukt* (VI).

$C_9H_{12}O_3S \cdot SbCl_5$  (499.3) Ber. Sb 24.39 Cl 35.51 Gef. Sb 24.06 Cl 35.38

Zur *vorsichtigen Hydrolyse* werden die Verbindungen VII, VIII und IX bei  $-30^{\circ}$  in etwa der 10fachen Menge flüssigem Schwefeldioxid gelöst und mit etwas fein zerstoßenem Eis der gleichen Temperatur versetzt. Nach langsamen Auftauen auf Raumtemperatur, wobei das Lösungsmittel verdampft, nimmt man den farblosen Rückstand mit wenig Wasser auf und schüttelt, ohne Rücksicht auf das ausgefallene Antimonpentoxid, mit Äther aus. In allen drei Fällen enthält die organ. Phase über 90% des in der Ausgangsverbindung enthaltenen Tosylhalogenids.

Die *Methanolyse* der Verbindungen VII, VIII und IX erfolgt analog durch Versetzen der 10-proz. Lösungen der betreffenden Substanzen in Methylenchlorid bei  $-50^{\circ}$  mit überschüss. *Methanol*. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Ausschütteln mit Wasser hinterbleibt in der Methylenchloridphase ausschließlich das betreffende Tosylhalogenid in über 90-proz. Ausb.

*Reaktion von Tosyljodid mit Silberfluoroborat*: Eine 5–10-proz. Lösung von Tosyljodid in Methylenchlorid wird bei  $-75^{\circ}$  mit der äquivalenten Menge einer Lösung von Silberfluoroborat in Äthylenchlorid versetzt. Die sofort unter Auftreten von Bortrifluorid-Nebeln einsetzende Abscheidung von Silberjodid (95% d. Th.) ist nach 1 Stde. beendet. Man gießt das klare Filtrat in das 10fache Vol. Wasser und schüttelt kräftig durch. Nach Eindampfen der organ. Phase verbleibt reines Tosylfluorid vom Sdp.  $104-108^{\circ}/12$  Torr und Schmp.  $40^{\circ}$ . Zusatz von Äther nach Beendigung der Silberjodid-Abscheidung ist ohne Einfluß auf das Reaktionsgeschehen.

Unter analogen Arbeitsbedingungen erfolgt bei Umsetzung von *Tosylchlorid* bzw. *Tosylbromid* mit Silberfluoroborat die Silberhalogenidbildung bei  $-15^{\circ}$  innerhalb 12 Stdn. zu 97% bzw. bei  $-75^{\circ}$  innerhalb 20 Stdn. zu 60%.

*Reaktion von Tosylbromid mit Silberfluoroborat und Äther*: Eine Lösung von 9.4 g Tosylbromid in 50 ccm Methylenchlorid und 30 ccm Äther wird bei  $-70^{\circ}$  unter Rühren und strengem Feuchtigkeitsausschluß mit einer Lösung der äquimolaren Menge Silberfluoroborat (7.8 g) in 50 ccm Methylenchlorid versetzt. Aus dem Filtrat des Silberbromid-Niederschlags (7.3 g = 97%, nach 1 stdg. Stehenlassen) kristallisieren nach Einengen auf 50 ccm bei  $-50^{\circ}$  i. Hochvak. und Zusatz von 100 ccm Äther im Verlauf einiger Stdn. bei gleicher Temperatur 4.2 g (55%) Triäthylxonium-fluoroborat vom Schmp.  $88-89^{\circ}$  (Misch-Schmelzprobe!).

*Reaktion von Tosyljodid mit Silberperchlorat:* Äquimolare Mengen Tosyljodid und Silberperchlorat werden in Nitromethan bei  $-20^{\circ}$  umgesetzt. Unter starker Verfärbung (Freisetzung von Jod) scheiden sich innerhalb kurzer Zeit 35% des zu erwartenden Silberjodids ab, die nach 1 Stde. abfiltriert werden. Danach setzt man dem Filtrat zum Nachweis noch erhalten gebliebenen *Tosylperchlorats* eine gesätt. Lösung von Triäthylammoniumchlorid in Nitromethan zu, filtriert vom abgeschiedenen Silberchlorid (aus dem in der ersten Reaktionsphase nicht umgesetzten Silberperchlorat) ab und arbeitet wie oben mit Wasser auf. Als Eindampfrückstand der organ. Phase hinterbleibt *Tosylchlorid* vom Schmp.  $64^{\circ}$  in 64-proz. Ausb. (bez. auf abgeschiedenes Silberjodid).

---