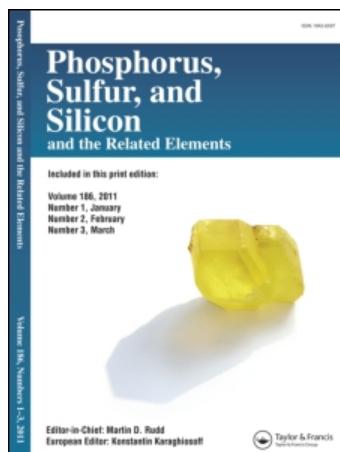


This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

POLYSULFONYLAMINE: TEIL LXXI.¹ EIN MOLEKÜL MIT EINER LANGEN Si(sp³)—O-BINDUNG: SYNTHESE, STRUKTUR UND REAKTIVITÄT VON N,N-DIMESYLAUDIO-SCHWEFELSÄURETRIMETHYLSILYLESTER

Oliver Hiemisch^a, Armand Blaschette^a; Peter G. Jones^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Braunschweig, Deutschland

To cite this Article Hiemisch, Oliver , Blaschette, Armand and Jones, Peter G.(1995) 'POLYSULFONYLAMINE: TEIL LXXI.¹ EIN MOLEKÜL MIT EINER LANGEN Si(sp³)—O-BINDUNG: SYNTHESE, STRUKTUR UND REAKTIVITÄT VON N,N-DIMESYLAUDIO-SCHWEFELSÄURETRIMETHYLSILYLESTER', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 107: 1, 161 – 171

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508027931

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508027931>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

POLYSULFONYLAMINE: TEIL LXXI.¹ EIN MOLEKÜL MIT EINER LANGEN $\text{Si}(\text{sp}^3)$ —O-BINDUNG: SYNTHESE, STRUKTUR UND REAKTIVITÄT VON N,N-DIMESYLA MIDO-SCHWEFELSÄURETRIMETHYLSILYLESTER

OLIVER HIELMISCH, ARMAND BLASCHETTE† und PETER G. JONES†

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität,
Postfach 3329, 38023 Braunschweig, Deutschland*

(Received July 4, 1995)

The title compound $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SiMe}_3$ (2; m.p. 57°C) is obtained by treating $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SiMe}_3$ (3) with one equivalent of sulfur trioxide in CH_2Cl_2 at –20°C. The crystal structure of 2 (triclinic, space group $\bar{P}\bar{1}$) was established by low-temperature X-ray diffraction. The most interesting feature of the molecular structure is the geometry of the S—O—Si sequence, displaying a very long $\text{Si}(\text{sp}^3)$ —O bond, a short $\text{S}(\text{sp}^3)$ —O bond and a large angle at oxygen (mean values for two independent molecules: Si—O 174.1, S—O 151.1 pm, S—O—Si 134.3°). The coordination at nitrogen is trigonal-planar (S—N—S 118.5–121.0°, S—N 170.5–173.1 pm). 2 is instantaneously hydrolyzed by excess water to form $(\text{MeSO}_2)_2\text{NH}$, sulfuric acid and $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{O}$. *In vacuo* at 60°C, molten 2 will readily dissociate into its precursors 3 and SO_3 . It is shown that 2 may react either as an SO_3 donor or as a sulfonylating reagent. Reaction with Lewis bases such as Me_2N , pyridine or R_2PCl ($\text{R} = \text{'Bu}, \text{Ph}$) proceeds with the formation of the corresponding complexes $\text{B} \cdot \text{SO}_3$; thermolysis of the isolable phosphane complexes affords the respective phosphane oxides $\text{R}_2\text{Cl}(\text{PO})$. Sulfonylation of phenol, cyclohexene or 2,3-dimethyl-2-butene with 2 in CH_2Cl_2 gives the trimethylsilyl esters of 4-hydroxybenzenesulfonic, cyclohexene-3-sulfonic, or 2,3-dimethyl-1-butene-3-sulfonic acids, respectively.

Key words: Trimethylsilyl N,N-dimesylamidosulfonate, synthesis, X-ray structure, long $\text{Si}(\text{sp}^3)$ —O bond, SO_3 , transfer, sulfonylation.

EINLEITUNG

Mit der vorliegenden Mitteilung setzen wir unsere Berichte^{2–4} über Derivate der N,N-Dimesylamidoschwefelsäure $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{OH}$ (1) fort. Im Gegensatz zur unsubstituierten Amidoschwefelsäure, die bekanntlich im Kristall als Zwitterion $^+\text{H}_3\text{N}-\text{SO}_3^-$ vorliegt, ist die Säure 1 thermolabil und zerfällt bereits weit unterhalb Raumtemperatur in Dimesylamin $(\text{MeSO}_2)_2\text{NH}$ und Schwefeltrioxid.⁵ Erheblich beständiger sind die von 1 abgeleiteten Amidosulfate $\text{M}[(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SO}_3]$ und die zu ihnen sulfohomologen Amidodisulfate $\text{M}[(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_3]$ ($\text{M} =$ Metall- oder quartäres Ammoniumkation)³ sowie das Säureisocyanat $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NCO}$.^{2,4} Die Konstitutionen dieser Verbindungen sind durch Röntgenstrukturanalysen gesichert. Als ein weiteres, unter Standardbedingungen stabiles Derivat von 1 stellen wir jetzt den entsprechenden Trimethylsilylester $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SiMe}_3$ (2) vor.

† Korrespondenzautoren.

SYNTHESE

Der Silylester 2 bildet sich mit quantitativer Rohausbeute durch Umsetzung von Trimethylsilyldimesylamin (3) mit einem Äquivalent Schwefeltrioxid in Dichlormethan-Lösung bei -20°C und bleibt nach Entfernen des Lösemittels als farbloser, bei 57°C schmelzender und extrem hydrolyseempfindlicher Feststoff zurück:



An sich sind Einschubreaktionen von Schwefeltrioxid in Si—N-Bindungen seit langem bekannt^{6,7}; die Bildung von 2 nach Gleichung (1) entspricht formal der Darstellung des N,N-Diethyl-Analogons aus $\text{Et}_2\text{N—SiMe}_3$ und Schwefeltrioxid.^{6,8}

KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR

Kristalldaten: $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{NO}_7\text{S}_3\text{Si}$, $M = 325.45 \text{ g mol}^{-1}$, farbloses Prisma ca. $1.0 \times 0.8 \times 0.8 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $a = 1007.64(12)$, $b = 1268.2(2)$, $c = 1309.9(2) \text{ pm}$, $\alpha = 107.872(11)$, $\beta = 108.161(9)$, $\gamma = 106.859(9)^{\circ}$, $V = 1.3692(9) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.579 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 680$, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71.073 \text{ pm}$, $\mu = 0.65 \text{ mm}^{-1}$, $T = 173 \text{ K}$.

Im Vergleich zu anderen einfachen Sulfonsäuretrimethylsilylestern, die bei Raumtemperatur im allgemeinen flüssig sind, zeichnet sich 2 durch eine relativ hohe Schmelztemperatur aus, so daß Einkristalle für die Röntgenstrukturbestimmung in diesem Fall leicht zugänglich waren. Die Datensammlung erfolgte bei erniedriger Temperatur. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei unabhängigen Molekülen A und A' (Atomkoordinaten in Tabelle I), die sich hinsichtlich der Bindungslängen und -winkel nicht stark voneinander unterscheiden. Tabelle II enthält eine Auswahl dieser Parameter für A und A'; das Molekül A ist in Abbildung 1 dargestellt. Ferner sind in Tabelle II einige Gerüst-Torsionswinkel angegeben, die signifikante Konformationsunterschiede zwischen A und A' erkennen lassen. Die Bindungslängen und -winkel werden im folgenden als Mittelwerte für A und A' diskutiert.

In der Molekülstruktur fällt an erster Stelle der ungewöhnlich lange Si—O-Abstand von $174.1(3) \text{ pm}$ auf, der offenbar elektronisch bedingt ist. Er liegt gut 10 pm über dem Mittelwert von 163.1 pm für 191 statistisch erfaßte unabhängige XO—SiX_3 -Bindungen.⁹ Mit der modifizierten Schomaker-Stevenson-Beziehung¹⁰ erhält man für die Si—O-Einfachbindungslänge einen Erwartungswert von 168 pm . Demnach ist die Si—O-Bindung in 2 noch deutlich schwächer als eine kovalente Einfachbindung ohne π -Bindungsanteile, so daß sie alternativ auch als starke dative Bindung¹¹ zwischen einem Dimesylamidosulfat-Anion und einem Trimethylsilicium-Kation angesehen werden kann. Ein ähnlich großer Silicium-Sauerstoff-Abstand findet sich im Molekül von Triphenylsilylperchlorat $\text{Ph}_3\text{Si—OCLO}_3$ [$174.4(4) \text{ pm}$],¹² ein nur geringfügig längerer im protonierten Silanol $[\text{H}_2\text{O—Si}'\text{Bu}_3]^+$ [$177.9(9) \text{ pm}$.]¹³

Die Einordnung der Si—O-Bindung in 2 als dative oder schwache kovalente Wechselwirkung wird durch weitere Struktureinzelheiten erhärtet. Dazu gehören die anomal großen C—Si—C-Winkel von 111.9 – 113.4° , die eine merkliche Abflachung der SiC_3 -Pyramide im Vergleich zur Tetraedergeometrie widerspiegeln, ferner die erhebliche Streuung der O—Si—C-Winkel im Bereich 101.9 – 111.1 (Mittelwert

TABELLE I

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si	2769.8 (13)	5306.8 (11)	2289.8 (10)	27.1 (3)
S (1)	6029.5 (12)	5584.3 (10)	3097.7 (9)	26.9 (3)
S (2)	7989.3 (12)	4832.6 (10)	2007.7 (10)	28.4 (3)
S (3)	6968.4 (12)	6700.6 (9)	1608.6 (9)	24.5 (2)
N	7010 (4)	5711 (3)	2257 (3)	27.6 (8)
O (1)	4389 (3)	5132 (3)	2197 (2)	30.0 (7)
O (2)	6201 (4)	4638 (3)	3405 (3)	45.8 (9)
O (3)	6561 (4)	6768 (3)	4014 (3)	37.9 (8)
O (4)	8831 (4)	5326 (3)	1442 (3)	39.8 (8)
O (5)	8819 (4)	4839 (3)	3102 (3)	41.7 (8)
O (6)	6624 (4)	6065 (3)	396 (3)	36.1 (7)
O (7)	5959 (4)	7185 (3)	1894 (3)	34.2 (7)
C (1)	2640 (6)	6561 (5)	1908 (5)	43.4 (12)
C (2)	1198 (5)	3810 (4)	1157 (4)	41.8 (12)
C (3)	3002 (6)	5596 (5)	3817 (4)	43.3 (12)
C (4)	6531 (5)	3372 (4)	989 (4)	37.1 (11)
C (5)	8852 (5)	7856 (4)	2398 (4)	36.1 (11)
Si'	3143.8 (13)	968.0 (11)	1826.0 (11)	28.4 (3)
S (1')	5963.2 (12)	544.2 (10)	1965.4 (9)	28.1 (3)
S (2')	9215.8 (12)	1390.9 (10)	3675.1 (9)	26.9 (3)
S (3')	6733.0 (12)	739.1 (10)	4429.2 (9)	27.7 (3)
N (1')	7301 (4)	926 (3)	3354 (3)	28.4 (8)
O (1')	5086 (3)	1286 (3)	2264 (3)	29.2 (7)
O (2')	6839 (4)	1057 (3)	1432 (3)	41.0 (8)
O (3')	5021 (4)	-727 (3)	1431 (3)	41.2 (8)
O (4')	9873 (3)	1191 (3)	4686 (3)	39.8 (8)
O (5')	9325 (4)	770 (3)	2624 (3)	40.3 (8)
O (6')	7790 (4)	1791 (3)	5522 (3)	40.9 (8)
O (7')	5138 (4)	471 (3)	3944 (3)	43.5 (9)
C (1')	2011 (6)	-611 (5)	1525 (6)	60 (2)
C (2')	3172 (5)	2119 (5)	3092 (4)	39.0 (11)
C (3')	2547 (6)	1227 (5)	479 (4)	45.5 (13)
C (4')	9878 (6)	2957 (4)	4076 (5)	42.9 (12)
C (5')	6925 (5)	-566 (4)	4469 (4)	35.0 (11)

106.1°) und die für \underline{A} und \underline{A}' stark unterschiedliche Orientierung des Me_3Si -Propellers gegenüber der jeweiligen $\text{SiO}(1)\text{S}(1)$ -Ebene (Torsionswinkel in Tabelle II). Besonders instruktiv erscheint in diesem Zusammenhang die ungewöhnlich kurze Schwefel-Sauerstoff-Bindung, die in der S—O—Si-Brücke der langen Si—O-Bindung kompensatorisch gegenübersteht; mit einem Abstand von 151.1(3) pm

TABELLE II
Ausgewählte Bindungslängen (pm), Bindungswinkel ($^{\circ}$)
und Torsionswinkel ($^{\circ}$) von 2

	Molekül A	Molekül A'
N—S(2)	171.4(3)	171.2(3)
N—S(3)	172.1(3)	173.1(4)
N—S(1)	170.5(3)	170.7(3)
S(1)—O(2)	141.6(3)	142.1(3)
S(1)—O(3)	141.7(3)	141.2(3)
S(1)—O(1)	150.8(3)	151.4(3)
Si—O(1)	174.4(3)	173.8(3)
S(2)—N—S(3)	119.3(2)	118.6(2)
S(2)—N—S(1)	121.0(2)	120.6(2)
S(3)—N—S(1)	119.6(2)	120.6(2)
N—S(1)—O(2)	104.9(2)	104.6(2)
N—S(1)—O(3)	107.9(2)	107.7(2)
N—S(1)—O(1)	101.8(2)	101.5(2)
O(2)—S(1)—O(3)	119.5(2)	120.7(2)
O(2)—S(1)—O(1)	109.4(2)	108.8(2)
O(3)—S(1)—O(1)	111.5(2)	111.6(2)
S(1)—O(1)—Si	133.9(2)	134.7(2)
C(1)—Si—C(2)	112.4(2)	113.1(3)
C(1)—Si—C(3)	113.4(3)	111.9(3)
C(2)—Si—C(3)	112.7(2)	112.0(2)
O(1)—Si—C(1)	108.1(2)	111.1(2)
O(1)—Si—C(2)	101.9(2)	103.0(2)
O(1)—Si—C(3)	107.4(2)	105.0(2)
O(2)—S(1)—N—S(2)	-2.6(3)	-17.2(3)
O(2)—S(1)—N—S(3)	175.3(2)	167.9(2)
O(4)—S(2)—N—S(3)	10.7(3)	16.0(3)
O(4)—S(2)—N—S(1)	-171.5(2)	-159.1(3)
O(7)—S(3)—N—S(1)	-3.4(3)	-10.3(3)
O(7)—S(3)—N—S(2)	174.5(2)	174.6(2)
C(1)—Si—O(1)—S(1)	96.7(3)	32.7(4)
C(2)—Si—O(1)—S(1)	-144.7(3)	154.2(3)
C(3)—Si—O(1)—S(1)	-26.0(4)	-88.4(3)

und einer empirischen Bindungsordnung von 1.3 – 1.4 (vgl. Lit.³) ist sie erheblich kürzer als beispielsweise die S—O-Abstände am Brückenatom des Disulfat-Anions $\text{^-\text{O}_3\text{S}-\text{O}-\text{SO}_3^-}$ (2×164.5 pm).¹⁴ Eine sehr ähnliche Bindungssituation haben wir im S—O—S-Fragment des mit 2 vergleichbaren Anions $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{O}_\mu-\text{S}'\text{O}_3^-$ (4) gefunden,³ wo eine lange S'—O _{μ} -Bindung (179.1 pm) von einer kurzen S—O _{μ} -Bindung (152.9 pm) kompensiert wird. Dieser Befund und die ihn

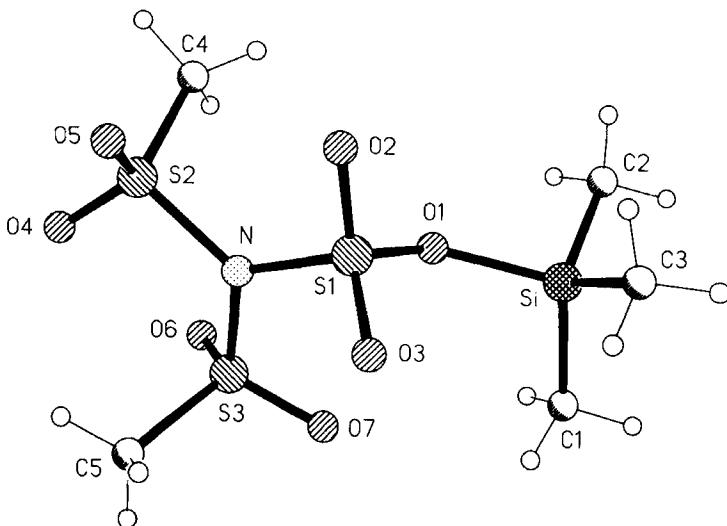


ABBILDUNG 1 Das unabhängige Molekül A von 2 im Kristall. Radien sind willkürlich.

begleitende Abflachung der $\text{S}'\text{O}_3$ -Pyramide weisen 4 als einen lockeren Donor-Akzeptor-Komplex des $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SO}_3^-$ -Anions mit einem SO_3 -Molekül aus. Die Strukturanalgie der Spezies 2 und 4 liegt demnach auf der Hand.

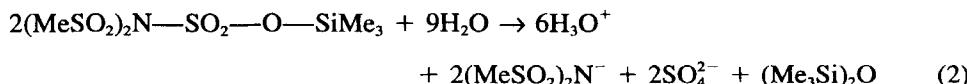
An der Silylsulfonatgruppe von 2 ist noch bemerkenswert, daß der $\text{Si}-\text{O}-\text{S}$ -Winkel mit 134.3° ungefähr in der Mitte zwischen dem großen $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Winkel von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ (Elektronenbeugung¹⁵: $148 \pm 3^\circ$, $\text{Si}-\text{O} 163.1 \pm 0.3$ pm) und den kleineren $\text{S}-\text{O}-\text{S}$ -Winkeln im Disulfat-Anion (124.4°) und im Anion 4 (124.1°) liegt.

Eine detaillierte Beschreibung der $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SO}_2$ -Gruppe von 2 erübrigt sich, da deren Bindungslängen und -winkel weitgehend den analogen Parametern von 4 entsprechen (Einzelheiten siehe dort³). Hingewiesen sei auf das fast ideal trigonal-planar koordinierte Stickstoffatom (Abstand zur S_3 -Ebene: 1.8 pm für A, 4.3 pm für A'). Mit Bezug auf die chemischen Eigenschaften der Verbindung ist hervorzuheben, daß die $\text{N}-\text{S}$ -Bindung zur Silylsulfonatgruppe (170.6 pm) keineswegs länger ist als die $\text{N}-\text{S}$ -Bindungen zu den Mesylgruppen (172.0 pm), obwohl die erstere sich bei den unten beschriebenen Reaktionen als eine bevorzugte Bruchstelle des Moleküls erweist.

CHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG

Hydrolyse, Thermolyse und Zustand in Lösung

Das Silylsulfonat 2 wird beim Eintragen in kaltes Wasser und durch Umgebungsfeuchtigkeit rasch und quantitativ nach folgender Bruttogleichung hydrolysiert:



Von den drei N—S-Bindungen des Moleküls wird demnach nur die Bindung zur Silylsulfonatgruppe gespalten, während die $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}$ -Gruppe unter diesen Bedingungen erwartungsgemäß¹⁶ intakt bleibt. Die Reinheit der Substanz kann durch alkalimetrische Titration des Hydrolysats auf einfache Weise kontrolliert werden.

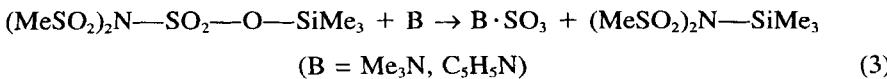
Kristallines 2 ist bei Raumtemperatur im dynamischen Feinvakuum weitgehend beständig; nach 6 h bei 10 Pa wurde ein SO_3 -Verlust von 2–3% festgestellt. Aus der Schmelze hingegen wird bei analoger Behandlung kurz oberhalb der Schmelztemperatur ziemlich schnell Schwefeltrioxid in Umkehrung der Bildungsreaktion (1) abgegeben, wobei sich kristallines $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}—\text{SiMe}_3$ (Fp. 69–70°C)¹⁷ an der Gefäßwand ausscheidet; nach 3 h bei 60°C und 10 Pa entsprach das Titrationsergebnis einem SO_3 -Verlust von ca. 30%.

In inertnen Solventien, vorzugsweise Dichlormethan, wirkt 2 als Schwefeltrioxid-Donator gegenüber Lewis-Basen wie tertiären Aminen oder Phosphanen (siehe unten). Daher stellt sich die Frage, ob die Substanz in Lösung molekular vorliegt wie im Kristall oder ob nicht vielleicht Zerfall in Umkehrung der Bildungsreaktion (1) oder eventuell auch Dissoziation in $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}—\text{SO}_3^-$ -Anionen und Me_3Si^+ -Kationen stattfindet. Die glatte Reaktion mit SO_3 -Akzeptoren B zu Komplexen $\text{B} \rightarrow \text{SO}_3$ ließe sich dann zwanglos auf die Gegenwart von freiem Schwefeltrioxid oder auf einen SO_3 -Transfer vom Dimesylamidosulfat-Anion auf die Base zurückführen. Wie den folgenden Einzelheiten zu entnehmen ist, konnten aus NMR-Lösungsspektren keine Anhaltspunkte für die genannten Zerfallsorgänge gewonnen werden. Wenn diese existieren, dann allenfalls mit Fragment-Gleichgewichtskonzentrationen unterhalb der NMR-Nachweisgrenze.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum von 2 in CDCl_3 wird unabhängig von der Konzentration (1.5 M oder 0.2 M) nur ein einzelnes Signal mit $\delta \approx 43$ beobachtet. Dieser Wert ähnelt den chemischen Verschiebungen für $\text{Me}_3\text{SiOCIO}_3$ (43.4),¹⁸ $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{Cl}$ (43.8, eigene Messung in CDCl_3) und $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ (44.6, 46.6),^{18,19} so daß die dem Silylester 2 zugrundeliegende Stammsäure $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}—\text{SO}_2—\text{OH}$ (1) als sehr stark mit einem pK_a -Schätzwert¹⁸ von ungefähr –6 einzustufen ist. Im $\delta(^{29}\text{Si})$ -Erwartungsbereich für nicht komplexiertes Me_3Si^+ (225–275)¹⁹ war ein Signal auch nicht andeutungsweise zu erkennen. Ebensowenig ergaben sich Hinweise auf das potentielle Zerfallsprodukt $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}—\text{SiMe}_3$ (3), von dem bekannt ist, daß es bei Raumtemperatur in CDCl_3 , als 2:1-Gleichgewichtsmischung der N-Silyl-Form mit $\delta(^{29}\text{Si}) = 22.6$ und der O-Silyl-Form mit $\delta(^{29}\text{Si}) = 39.7$ vorliegt.¹⁷ Außerdem verursacht die Silylotropie eine charakteristische Aufspaltung der MeSO_2^- und der Me_3Si -Signale im ^1H - und im ^{13}C -NMR-Spektrum von 3, die in den betreffenden Spektren von 2 weder in CDCl_3 - noch in CD_3CN -Lösung auftritt (δ -Werte im Experimentellen Teil).

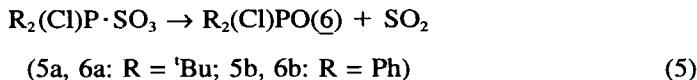
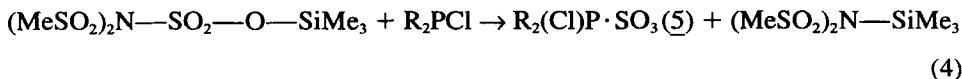
Verhalten als Schwefeltrioxid-Donator: Reaktionen mit Stickstoffbasen und mit Phosphanen

In Dichlormethan gelöstes 2 reagiert mit Trimethylamin oder Pyridin bei 0°C zu den bekannten²⁰ Schwefeltrioxid-Base-Addukten, die sich unverzüglich als Feststoffe aus der Lösung abscheiden:



Mit Dioxan, dessen SO_3 -Addukt²⁰ wesentlich instabiler ist als die Addukte der N-Basen, findet unter den genannten Bedingungen keine Reaktion statt.

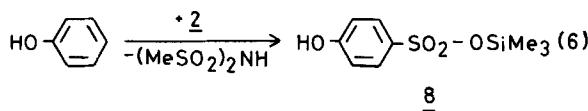
Die lange und daher als schwach zu vermutende Si—O-Bindung ließ 2 als prädestiniert für Kondensationen mit reaktiven Nichtmetallhalogeniden unter Me_3SiH -Eliminierung erscheinen. Bei der Umsetzung mit Di-tert.-butyl- oder Diphenylchlorphosphan als Modellreaktanden blieb die erwartete Kondensation überraschenderweise aus. Statt dessen bilden die Chlorphosphane, ähnlich den N-Basen, isolierbare Schwefeltrioxid-Addukte (5), die bei längerer Lagerung oder schonendem Erwärmen in bekannter Weise²¹ Schwefeldioxid abgeben und in die entsprechenden Phosphanoxyde (6) übergehen:



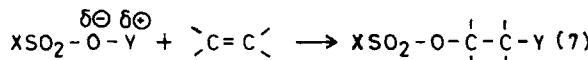
Die Formulierung von 5 als Donator-Akzeptor-Komplexe mit einer P—S-Bindung stützt sich auf die röntgendiffraktometrisch ermittelte Struktur von $\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{SO}_3$.²²

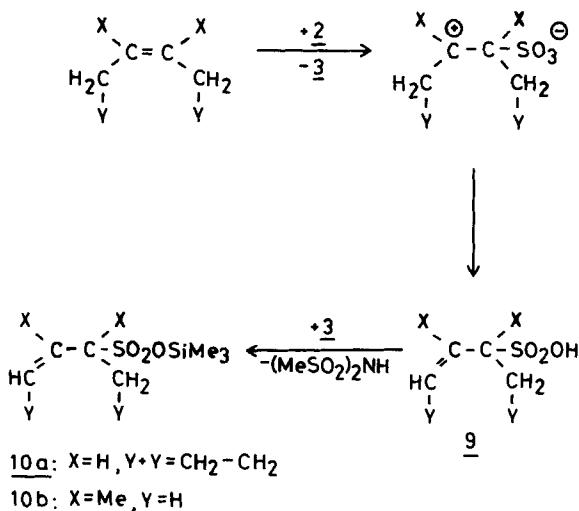
Verhalten als Sulfosilylierungsreagens: Reaktionen mit Phenol, Cyclohexen und 2,3-Dimethyl-2-but en

Wie die Umsetzungen mit Lewis-Basen belegen, wird das SO_3 -Fragment leicht aus dem Molekül von 2 extrudiert. In dieser Hinsicht ähnelt 2 dem unter Standardbedingungen flüssigen Chloroschwefelsäuretrimethylsilylester $\text{Cl}—\text{SO}_2—\text{O}—\text{SiMe}_3$, (7), der sich als Reagens für die Sulfonierung und Sulfosilylierung von Carbonylverbindungen²³ oder Aromaten²⁴ und als Schwefeltrioxid-Donator für SO_3 -Einschubreaktionen in Si—C- und Si—N-Bindungen²⁵ bewährt hat. Die Funktionalisierung von Aromaten mit 7 läuft in zwei Stufen ab; zunächst entstehen bei niedriger Temperatur (0–5°C) die Arensulfonsäuren, die dann bei erhöhter Temperatur (80°C, 6 h) durch das freigesetzte ClSiMe_3 silyliert werden.²⁴ Ein Modellversuch mit Phenol als Substrat ergab, daß 2 deutlich reaktiver ist als 7. Aus äquimolaren Mengen 2 und Phenol erhält man den 4-Hydroxybenzolsulfonsäuretrimethylsilylester (8) schon bei Raumtemperatur mit praktisch quantitativer Rohausbeute (CH_2Cl_2 , 18 h):



Wie bekannt ist, reagieren aktivierte Moleküle des Typs $\text{XSO}_2—\text{O}—\text{Y}$, die durch Insertion von Schwefeltrioxid in schwache Nukleophile X—Y erzeugt werden, mit Olefinen zu den entsprechenden Additionsprodukten, die in der Regel isolierbar sind (z.B. X—Y = $\text{R}_2\text{N}—\text{Cl}$,^{26,27} $\text{Cl}—\text{SR}$,²⁸ $\text{R}_2\text{N}—\text{SR}$,²⁹ $\text{R}_2\text{N}—\text{SeR}$,³⁰ $\text{Cl}—\text{Cl}$ ³¹):





SCHEMA I

Das Silylsulfonat 2 folgt nicht dem vorstehenden Reaktionsprinzip, obwohl die lange Si—O-Bindung eine deutliche Positivierung des Si-Zentrums erkennen läßt. An Stelle der nach Gleichung (7) zu erwartenden C-silylierten Alkylsulfamate entstehen aus 2 und Cyclohexen oder 2,3-Dimethyl-2-butens die ungesättigten Silylsulfonate 10 (Schema I). Gegenüber Ethen und Tetracyanethen ist 2 unreakтив (in CH₂Cl₂, 20–40°C). Als einfache Erklärung für die Bildung von 10 kann angenommen werden, daß 2 primär als Schwefeltrioxid-Donator wirkt (vgl. die Reaktion von Cyclohexen mit dem Dioxan-SO₃-Addukt³²). Das durch elektrophile Addition an das Olefin entstehende zwitterionische Intermediat stabilisiert sich durch Protonwanderung und die unter Verschiebung der Doppelbindung gebildete Sulfonsäure 9 wird abschließend durch das im ersten Schritt freigesetzte (MeSO₂)₂N—SiMe₃ (3) silyliert. Über das hohe Silylierungspotential von 3 wurde an anderer Stelle berichtet.¹⁷

Sulfosilylierungsreaktionen mit 2 werden vorteilhaft nach dem Eintopfverfahren in Dichlormethan durchgeführt (siehe experimentelle Einzelheiten für 8 und 10a). Es empfiehlt sich, in relativ konzentrierter Lösung zu arbeiten; dann wird das Koppelprodukt Dimesylamin zum größten Teil als Feststoff ausgeschieden und kann bequem abgetrennt werden.

EXPERIMENTELLES

Alle Experimente (mit Ausnahme der Hydrolyse von 2) wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt (absolutierte Solventien, trockenes N₂-Schutzgas, Glovebags). NMR-Spektren: Bruker AC 200 FL (¹H: 200, ¹³C: 50, ³¹P: 81, ²⁹Si: 40 MHz; Standard: 85%iges H₃PO₄ extern für ³¹P, sonst TMS). Elementaranalysen: Elementar Vario EL und Analytischer Gaschromatograph Carlo Erba. Schmelzpunkte (nicht korr.): Büchi B 530.

Synthese und Reaktionen

N,N-Dimesylamidoschwefelsäuretrimethylsylester (2): Zur Lösung von 5.73 g (23.4 mmol) 3 in 30 ml CH₂Cl₂ tropft man bei –20°C unter Rühren eine Lösung von 1.87 g (23.4 mmol) SO₃ in 20 ml CH₂Cl₂.

Nach 2 h bei der gleichen Temperatur wird das Lösemittel im dynamischen Feinvakuum abgezogen. 2 bleibt als farbloser Feststoff zurück; Fp. 57°C.

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): C₅H₁₁NO₂S₃Si (325.45 g mol⁻¹); C 18.05 (18.45); H 4.71 (4.65); N 4.38 (4.30); S 29.63 (29.56). Basenäquivalent nach Hydrolyse: Gef. 30.12, ber. nach Gleichung (2) 30.00 ml 0.1 M NaOH/mmol 2. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.38 (s; 9H, MeSi); 3.41 (s; 6H, MeS). ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 0.45 (s; 9H, MeSi); 3.52 (s; 6H, MeS). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -0.17 (MeSi); 44.5 (MeS). ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 0.16 (MeSi); 45.5 (MeS). ²⁹Si-NMR (CDCl₃, 1.5 M): δ = 42.8, ²J(Si—H) = 7.07 Hz.

Trimethylamin-Schwefeltrioxid-Addukt: In eine Lösung von 2.44 g (7.50 mmol) 2 in 15 ml CH₂Cl₂ wurde bei 0°C trockenes Me₃N-Gas eingeleitet. Der sofort ausfallende gelbliche Feststoff wurde nach Reaktionsende abfiltriert, mit CH₂Cl₂ gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.99 g (95%); Fp. 241°C (Lit.³³: Fp. 240°C).

Pyridin-Schwefeltrioxid-Addukt: Eine Lösung von 2.79 g (8.57 mmol) 2 in 10 ml CH₂Cl₂ wurde bei 0°C unter Rühren zu 1.50 g (19.0 mmol) Pyridin in 10 ml CH₂Cl₂ getropft, wobei sofort ein farbloser Feststoff ausfiel. Nach 2 h bei 20°C wurde das Produkt abfiltriert, mit CH₂Cl₂ gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0.93 g (68%); Fp. 97–101°C (Lit.³⁴: Fp. 97–100°C; in Lit. auch höhere Schmelzpunkte^{20,23}).

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): C₈H₁₁NO₃S (159.18 g mol⁻¹); C 37.32 (37.73); H 3.19 (3.17); N 8.78 (8.80); S 20.04 (20.15). ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 8.10–8.18 (2H); 8.61–8.68 (1H); 9.27–9.30 (2H).

Verhalten gegenüber Dioxan: Eine Lösung von 2.38 g (7.31 mmol) 2 in 4 ml CH₂Cl₂ wurde bei 10°C zu 10 ml reinem 1,4-Dioxan getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden die flüchtigen Komponenten aus der klar gebliebenen Lösung abgezogen. ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) des festen Rückstands identisch mit dem von 2.

Di-tert.-butylchlorophosphoran-Schwefeltrioxid-Addukt (5a): Eine Lösung von 3.76 g (11.6 mmol) 2 in 10 ml CH₂Cl₂ wurde bei -10°C zu 2.09 g (11.6 mmol) ²Bu₂PCl in 10 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 2 h wurde das Solvens abgezogen. Der gelbliche feste Rückstand bestand aus 5a und dem Koppelpunkt 3 (¹H-NMR-Evidenz; 3 wurde durch die Silylotropie-bedingte charakteristische Aufspaltung der MeSi- und MeS-Signale¹⁷ nachgewiesen). Zur Trennung wurde das Feststoffgemisch in 20 ml Et₂O suspendiert, wobei nur 3 vollständig in Lösung geht. Das Addukt 5a wurde abfiltriert, mit Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2.73 g (90%); farbloser Feststoff, Fp. 82°C (Zers.).

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): C₈H₁₈ClO₃PS (260.72 g mol⁻¹); C 37.45 (36.86); H 6.95 (6.96); S 11.73 (12.30). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.68 (d), ³J(H-P) = 17.9 Hz. ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 107.2.

Chlordiphenylphosphoran-Schwefeltrioxid-Addukt (5b): Analog 5a aus 4.35 g (13.4 mmol) 2 in 15 ml CH₂Cl₂ und 2.95 g (13.4 mmol) Ph₂PCl in 15 ml CH₂Cl₂ (-20°C, 1 h). Ausbeute 3.69 g (92%); farbloser Feststoff; Fp. 70°C (Zers.). Der in Lit.²¹ angegebene Schmelzpunkt von ca. 0°C (Zers.) kann nicht bestätigt werden.

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): C₁₂H₁₀ClO₃PS (300.70 g mol⁻¹); C 47.98 (47.93); H 3.47 (3.35). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.49–7.90 (6H); 7.99–8.10 (4H). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 54.1.

Di-tert.-butylchlorophosphoranoxid (6a): Eine Suspension von 3.00 g (11.5 mmol) 5a in 20 ml Et₂O wird 30 min zum Sieden erhitzt, wobei eine klare Lösung entsteht. Das Solvens wird abgezogen und der Rückstand bei 40°C/10 Pa sublimiert. Ausbeute 2.00 g (88%); farblose Kristalle; Fp. 79°C (Lit.³⁵: Fp. 80.1–80.9°C).

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): C₈H₁₈ClOP (196.65 g mol⁻¹); C 48.80 (48.86); H 9.20 (9.22). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.39 (d), ³J(H-P) = 17.0 Hz. ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 95.5. NMR-Daten in Übereinstimmung mit Literaturangaben.^{35,36}

Chlordiphenylphosphoranoxid (6b): Eine Lösung von 1.00 g (3.33 mmol) 5b in 5 ml CHCl₃ wird 15 min zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Solvens wird das Rohprodukt (0.77 g; 3.25 mmol) durch fraktionierende Destillation gereinigt. Farbloses Öl; Sdp. 150°C/30 Pa (Lit.²¹: Sdp. 222°C/15 Torr).

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): C₁₂H₁₀ClOP (236.63 g mol⁻¹); C 60.17 (60.91); H 4.22 (4.26). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.42–7.50 (6H); 7.75–7.87 (4H). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 45.6 (Lit.³⁷: δ = 43.8).

4-Hydroxybenzolsulfonsäuretrimethylsilylester (8): Die Lösung von 2 wird wie oben beschrieben aus 12.27 g (50.0 mmol) 3 in 80 ml CH₂Cl₂ und 4.00 g (50.0 mmol) SO₃ in 20 ml CH₂Cl₂ hergestellt. Anschließend wird auf -80°C gekühlt und eine Lösung von 4.71 g (50.0 mmol) Phenol in 30 ml CH₂Cl₂

zugetropft, sodann die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht und 18 h gerührt. Das ausgeschiedene Dimesylamin wird abfiltriert (7.8 g; 45 mmol), das Solvens abgezogen und das flüssige Rohprodukt im Hochvakuum fraktionierend destilliert. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 83°C/0.05 Pa (Lit.²⁴: Sdp. 90°C/0.67 Pa); Ausbeute 6.01 g (49%).

Elementaranalyse (%; ber. Werte in Klammern): C₈H₁₄O₃SSi (246.37 g mol⁻¹); C 42.07 (43.87); H 5.84 (5.73); S 13.45 (13.02). ¹H-NMR identisch mit Literaturangaben.²⁴ ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.30 (MeSi); 118.7 (C-3, C-5); 128.1 (C-2, C-6); 135.6 (C-1); 154.7 (C-4).

Cyclohexen-3-sulfonsäuretrimethylsilylester (10a): Analog 8 aus 13.50 g (55.0 mmol) 3 in 80 ml CH₂Cl₂, 4.40 g (55.0 mmol) SO₃ in 20 ml CH₂Cl₂ und 4.52 g (55.0 mmol) Cyclohexen in 30 ml CH₂Cl₂. Beim Zutropfen der Cyclohexen-Lösung bei -80°C färbt sich die Mischung erst bräunlich, dann intensiv violett, bei langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur schließlich schwach gelb. Nach 18 h Röhren bei 20°C wurden 8.1 g (47 mmol) Dimesylamin abfiltriert. Fraktionierende Destillation im Hochvakuum ergab 10a als farblose Flüssigkeit; Sdp. 90°C/0.05 Pa; Ausbeute 6.48 g (50%).

Elementaranalyse (%; ber. Werte in Klammern): C₉H₁₆O₃SSi (234.40 g mol⁻¹); C 45.45 (46.12); H 7.78 (7.74); S 14.56 (13.68). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.35 (s; 9H, MeSi); 1.50–1.56 und 1.85–2.08 (2H + 4H, H₂C-4 bis H₂C-6); 3.66–3.68 (1H, HC-3); 5.72–5.79 (1H, HC-1); 6.02–6.09 (1H, HC-2). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.40 (MeSi); 19.3, 23.3 und 24.2 (C-4 bis C-6); 58.6 (C-3); 119.2 (C-1); 134.4 (C-2).

2,3-Dimethyl-1-but-en-3-sulfonsäuretrimethylsilylester (10b): Analog 8 aus 5.53 g (17.0 mmol) 2 in 15 ml CH₂Cl₂ und 1.43 g (17.0 mmol) Me₂C=CM₂ in 15 ml CH₂Cl₂ (Zutropfen bei -15°C, dann 2 h bei 0°C). Nach Abfiltrieren des Dimesylamins (2.80 g; 16.2 mmol) wird das Solvens abgezogen und der Rückstand fraktionierend destilliert. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 49°C/10 Pa; Ausbeute 2.98 g (75%).

Elementaranalyse (%; ber. Werte in Klammern): C₉H₂₀O₃SSi (236.42 g mol⁻¹); C 44.13 (45.72); H 8.45 (8.53); S 13.50 (13.56). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.33 (s; 9H, MeSi); 1.54 (s; 6H, Me an C-3); 1.92 (s; 3H, Me an C-2); 5.15 (s; 2H, H₂C-1). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.21 (MeSi); 20.8 (Me an C-2); 23.0 (Me an C-3); 64.7 (C-3); 117.9 (C-1); 142.2 (C-2).

Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle wurden bei -60°C durch Überschichten einer Lösung von 2 in CH₂Cl₂ mit Petrolether erhalten.

Datensammlung und -reduktion: Der Kristall wurde in Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ P4 mit LT-2-Tieftemperaturzusatz). Mit monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung wurden 5501 Intensitäten bis $2\theta_{\max} = 50^\circ$ gemessen, von denen 4633 unabhängig waren ($R_{\text{int}} = 0.031$). Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkel von 63 Reflexen bis $2\theta = 25^\circ$ verfeinert. Eine Absorptionskorrektur wurde mittels ψ -Scans durchgeführt (Durchlässigkeiten 0.71–0.99).

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop an F^2 verfeinert (Programm SHELXL-93, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen). Wasserstoffatome wurden mit starren Methylgruppen berücksichtigt. Der endgültige $wR(F^2)$ -Wert betrug 0.117, mit konventionellem $R(F) = 0.045$ für 318 Parameter. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + 4.34 P]$, wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; $S = 1.18$; max. $\Delta/\sigma < 0.001$; max. $\Delta\rho = 388 \text{ e nm}^{-3}$.

Vollständige Einzelheiten wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats sowie der Hinterlegungsnummer CSD-401960 angefordert werden.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln und Herrn A. Weinkauf für technische Assistenz bei der Röntgenstrukturanalyse.

LITERATUR

- Teil LXX: D. Henschel, A. Blaschette und P. G. Jones, *Z. Naturforsch. b*, im Druck.
- A. Blaschette, J. Dailuhn, H.-H. Pröhl, P. G. Jones und P. Bubenitschek, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **70**, 91 (1992).

3. A. Blaschette, O. Hiemisch, H. Schächter, F. Safari, P. G. Jones und I. Lange, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **82**, 141 (1993).
4. J. Dalluhn, A. Blaschette und P. G. Jones, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **86**, 85 (1994).
5. O. Hiemisch und A. Blaschette, unveröffentlicht.
6. M. Schmidt und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, **70**, 657 (1958).
7. R. Appel und M. Montenarh, *Chem. Ber.*, **108**, 2340 (1975).
8. M. A. Pudovik, L. K. Kibardina und A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.*, **63**, 378 (1993); *Russ. J. Gen. Chem.*, **63**, 267 (1993).
9. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, S 1 (1987).
10. R. Blom und A. Haaland, *J. Mol. Struct.*, **128**, 21 (1985).
11. A. Haaland, *Angew. Chem.*, **101**, 1017 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 992 (1989).
12. G. K. S. Prakash, S. Keyaniyan, R. Anisfeld, L. Heiliger, G. A. Olah, R. C. Stevens, H.-K. Choi und R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5123 (1987).
13. Z. Xie, R. Bau und C. A. Reed, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2519 (1994).
14. H. Lynton und M. R. Truter, *J. Chem. Soc.*, 5112 (1960).
15. B. Csákvári, Zs. Wagner, P. Gömöry, F. C. Mijlhoff, B. Rozsondai und I. Hargittai, *J. Organomet. Chem.*, **107**, 287 (1976).
16. A. Blaschette, G. Seuring und E. Wieland, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **506**, 87 (1983) und dort zitierte Literatur.
17. A. Blaschette, E. Wieland, T. Hamann und R. K. Harris, *Z. Naturforsch.*, **47b**, 1693 (1992).
18. H. C. Marsmann und H.-G. Horn, *Z. Naturforsch.*, **27b**, 1448 (1972).
19. G. A. Olah und L. D. Field, *Organometallics*, **1**, 1485 (1982).
20. E. E. Gilbert, "Sulfonation and Related Reactions," Interscience Publ., New York, 1965, pp. 7–18.
21. M. Schmidt und H. Bipp, *Sitzungsber. Ges. Beförd. Gesamten Naturwiss. Marburg*, **83/84**, 523 (1961/62).
22. I. J. Galpin, G. W. Kenner, A. Marston und O. S. Mills, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 789 (1981).
23. K. Hofmann und G. Simchen, *Synthesis*, 699 (1979).
24. K. Hofmann und G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.*, 282 (1982).
25. Literaturhinweise in Lit. 24.
26. N. S. Zefirov, N. V. Zyk, S. I. Kolbasenko und A. G. Kutateladze, *J. Org. Chem.*, **50**, 4539 (1985).
27. N. V. Zyk, E. A. Mendeleeva, A. V. Breev, E. E. Nesterov und N. S. Zefirov, *Zh. Org. Khim.*, **28**, 1414 (1992); *J. Org. Chem. USSR*, **28**, 1115 (1992).
28. N. S. Zefirov, A. S. Koz'min, V. D. Sorokin, A. V. Shastin und E. S. Balenkova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **276**, 1139 (1984); *Dokl. Chem.*, **276**, 208 (1984).
29. N. S. Zefirov, N. V. Zyk, A. G. Kutateladze und Yu. A. Lapin, *Zh. Org. Khim.*, **23**, 392 (1987); *J. Org. Chem. USSR*, **23**, 351 (1987).
30. N. V. Zyk, I. V. Alabugin, A. G. Kutateladze, J. L. Kice und N. S. Zefirov, *Dokl. Akad. Nauk*, **337**, 208 (1994); *Dokl. Chem.*, **337**, 136 (1994).
31. N. S. Zefirov, A. S. Koz'min und V. D. Sorokin, *J. Org. Chem.*, **49**, 4086 (1984).
32. R. Sperling, *J. Chem. Soc.*, 1925 (1949).
33. A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1629 (1943).
34. H. C. Reitz, R. E. Ferrel, H. S. Olcott und H. Fraenkel-Conrat, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1031 (1946), dort Fußnote 11.
35. H. P. Angstadt, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5040 (1964).
36. M. Field und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. (A)*, 2359 (1970).
37. J. Große, W. Pieper und H. Neumaier, *Angew. Chem. Suppl.*, 1289–1301 (1982).