

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.<sup>1</sup> EIN MOLEKÜL MIT EINER LANGEN Si(sp<sup>3</sup>)—O-BINDUNG: SYNTHESE, STRUKTUR UND REAKTIVITÄT VON N,N-DIMESYLAMIDO-SCHWEFELSÄURETRIMETHYLSILYLESTER

Oliver Hiemisch<sup>a</sup>; Armand Blaschette<sup>a</sup>; Peter G. Jones<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 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.<sup>1</sup> EIN MOLEKÜL MIT EINER LANGEN Si(sp<sup>3</sup>)—O-BINDUNG: SYNTHESE, STRUKTUR UND REAKTIVITÄT VON N,N-DIMESYLAMIDO-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.<sup>1</sup> EIN MOLEKÜL MIT EINER LANGEN Si(sp<sup>3</sup>)—O-BINDUNG: SYNTHESE, STRUKTUR UND REAKTIVITÄT VON N,N-DIMESYLAMIDO- SCHWEFELSÄURETRIMETHYLSIYLESTER

OLIVER HIEMISCH, 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 (MeSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N—SO<sub>2</sub>—O—SiMe<sub>3</sub> (**2**; m.p. 57°C) is obtained by treating (MeSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N—SiMe<sub>3</sub> (**3**) with one equivalent of sulfur trioxide in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at –20°C. The crystal structure of **2** (triclinic, space group 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 Si(sp<sup>3</sup>)—O bond, a short S(sp<sup>3</sup>)—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 (MeSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH, sulfuric acid and (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O. *In vacuo* at 60°C, molten **2** will readily dissociate into its precursors **3** and SO<sub>3</sub>. It is shown that **2** may react either as an SO<sub>3</sub> donor or as a sulfosilylating reagent. Reaction with Lewis bases such as Me<sub>3</sub>N, pyridine or R<sub>2</sub>PCl (R = 'Bu, Ph) proceeds with the formation of the corresponding complexes B·SO<sub>3</sub>; thermolysis of the isolable phosphane complexes affords the respective phosphane oxides R<sub>2</sub>(Cl)PO. Sulfosilylation of phenol, cyclohexene or 2,3-dimethyl-2-butene with **2** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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-dimesylamidodisulfonate, synthesis, X-ray structure, long Si(sp<sup>3</sup>)—O bond, SO<sub>3</sub> transfer, sulfosilylation.

## EINLEITUNG

Mit der vorliegenden Mitteilung setzen wir unsere Berichte<sup>2–4</sup> über Derivate der N,N-Dimesylamidodisulfonsäure (MeSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N—SO<sub>2</sub>—OH (**1**) fort. Im Gegensatz zur unsubstituierten Amidodisulfonsäure, die bekanntlich im Kristall als Zwitterion <sup>+</sup>H<sub>3</sub>N—SO<sub>3</sub><sup>–</sup> vorliegt, ist die Säure **1** thermolabil und zerfällt bereits weit unterhalb Raumtemperatur in Dimesylamin (MeSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH und Schwefeltrioxid.<sup>5</sup> Erheblich beständiger sind die von **1** abgeleiteten Amidodisulfate M[(MeSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N—SO<sub>3</sub>] und die zu ihnen sulfohomologen Amidodisulfate M[(MeSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N—SO<sub>2</sub>—O—SO<sub>3</sub>] (M = Metall- oder quartäres Ammoniumkation)<sup>3</sup> sowie das Säureisocyanat (MeSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N—SO<sub>2</sub>—NCO.<sup>2,4</sup> Die Konstitutionen dieser Verbindungen sind durch Röntgenstrukturanalysen gesichert. Als ein weiteres, unter Standardbedingungen stabiles Derivat von **1** stellen wir jetzt den entsprechenden Trimethylsilylester (MeSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N—SO<sub>2</sub>—O—SiMe<sub>3</sub> (**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  $-20^{\circ}\text{C}$  und bleibt nach Entfernen des Lösemittels als farbloser, bei  $57^{\circ}\text{C}$  schmelzender und extrem hydrolyseempfindlicher Feststoff zurück:



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

## 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  $\text{P}\bar{1}$ ,  $a = 1007.64(12)$ ,  $b = 1268.2(2)$ ,  $c = 1309.9(2) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 107.872(11)$ ,  $\beta = 108.161(9)$ ,  $\gamma = 106.859(9)^{\circ}$ ,  $V = 1.3692(9) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{ber}} = 1.579 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 680$ ,  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71.073 \text{ pm}$ ,  $\mu = 0.65 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 173 \text{ K}$ .

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 erniedrigter 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  $10 \text{ pm}$  über dem Mittelwert von  $163.1 \text{ pm}$  für 191 statistisch erfaßte unabhängige  $\text{XO}-\text{SiX}_3$ -Bindungen.<sup>9</sup> Mit der modifizierten Schomaker-Stevenson-Beziehung<sup>10</sup> erhält man für die Si—O-Einfachbindungslänge einen Erwartungswert von  $168 \text{ pm}$ . Demnach ist die Si—O-Bindung in **2** noch deutlich schwächer als eine kovalente Einfachbindung ohne  $\pi$ -Bindungsanteile, so daß sie alternativ auch als starke dative Bindung<sup>11</sup> zwischen einem Dimesylamidossulfat-Anion und einem Trimethylsilicium-Kation angesehen werden kann. Ein ähnlich großer Silicium-Sauerstoff-Abstand findet sich im Molekül von Triphenylsilylperchlorat  $\text{Ph}_3\text{Si}-\text{OClO}_3$  [ $174.4(4) \text{ pm}$ ],<sup>12</sup> ein nur geringfügig längerer im protonierten Silanol  $[\text{H}_2\text{O}-\text{Si}^+\text{Bu}_3]$  [ $177.9(9) \text{ pm}$ ].<sup>13</sup>

Die Einordnung der Si—O-Bindung in **2** als dative oder schwache kovalente Wechselwirkung wird durch weitere Struktureinheiten erhärtet. Dazu gehören die anomal großen C—Si—C-Winkel von  $111.9-113.4^{\circ}$ , die eine merkliche Abflachung der  $\text{SiC}_3$ -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  $\text{Me}_3\text{Si}$ -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  $\text{S}-\text{O}-\text{Si}$ -Brücke der langen  $\text{Si}-\text{O}$ -Bindung kompensatorisch gegenübersteht; mit einem Abstand von 151.1(3) pm

**TABELLE II**  
**Ausgewählte Bindungslängen (pm), Bindungswinkel (°)**  
**und Torsionswinkel (°) von 2**

	Molekül <u>A</u>	Molekül <u>A'</u>
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.<sup>3</sup>) ist sie erheblich kürzer als beispielsweise die S—O-Abstände am Brückenatom des Disulfat-Anions  $^-O_3S-O-SO_3^-$  ( $2 \times 164.5$  pm).<sup>14</sup> Eine sehr ähnliche Bindungssituation haben wir im S—O—S-Fragment des mit 2 vergleichbaren Anions  $(MeSO_2)_2N-SO_2-O_\mu-S'O_3^-$  (4) gefunden,<sup>3</sup> wo eine lange S'—O $_\mu$ -Bindung (179.1 pm) von einer kurzen S—O $_\mu$ -Bindung (152.9 pm) kompensiert wird. Dieser Befund und die ihn

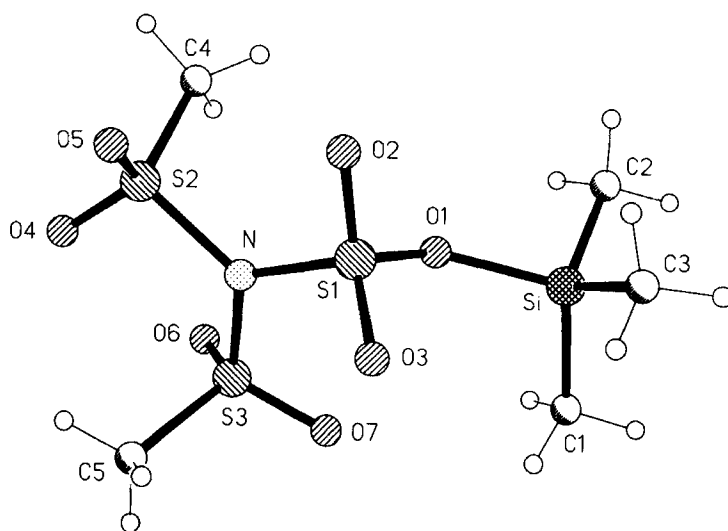


ABBILDUNG 1 Das unabhängige Molekül A von 2 im Kristall. Radien sind willkürlich.

begleitende Abflachung der S'O<sub>3</sub>-Pyramide weisen 4 als einen lockeren Donor-Akzeptor-Komplex des (MeSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N—SO<sub>3</sub><sup>−</sup>-Anions mit einem SO<sub>3</sub>-Molekül aus. Die Strukturanalogie der Spezies 2 und 4 liegt demnach auf der Hand.

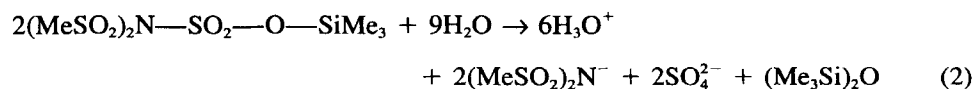
An der Silylsulfonatgruppe von 2 ist noch bemerkenswert, daß der Si—O—S-Winkel mit 134.3° ungefähr in der Mitte zwischen dem großen Si—O—Si-Winkel von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O (Elektronenbeugung<sup>15</sup>: 148 ± 3°, Si—O 163.1 ± 0.3 pm) und den kleineren S—O—S-Winkeln im Disulfat-Anion (124.4°) und im Anion 4 (124.1°) liegt.

Eine detaillierte Beschreibung der (MeSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N—SO<sub>2</sub>-Gruppe von 2 erübrigt sich, da deren Bindungslängen und -winkel weitgehend den analogen Parametern von 4 entsprechen (Einzelheiten siehe dort<sup>3</sup>). Hingewiesen sei auf das fast ideal trigonal-planar koordinierte Stickstoffatom (Abstand zur S<sub>3</sub>-Ebene: 1.8 pm für A, 4.3 pm für A'). Mit Bezug auf die chemischen Eigenschaften der Verbindung ist hervorzuheben, daß die N—S-Bindung zur Silylsulfonatgruppe (170.6 pm) keineswegs länger ist als die N—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 erwartungsgemäß<sup>16</sup> intakt bleibt. Die Reinheit der Substanz kann durch alkalimetrische Titration des Hydrolysats auf einfache Weise kontrolliert werden.

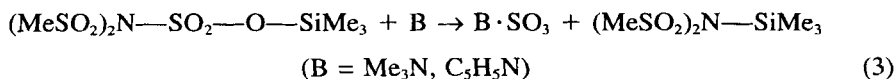
Kristallines 2 ist bei Raumtemperatur im dynamischen Feinvakuum weitgehend beständig; nach 6 h bei 10 Pa wurde ein  $\text{SO}_3$ -Verlust von 2–3% festgestellt. Aus der Schmelze hingegen wird bei analoger Behandlung kurz oberhalb der Schmelztemperatur ziemlich schnell Schwefeltrioxid in Umkehrung der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

In inerten Solventien, vorzugsweise Dichlormethan, wirkt 2 als Schwefeltrioxid-Donator gegenüber Lewis-Basen wie tertiären Aminen oder Phosphanen (siehe unten). Daher stellte 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  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N—SO}_3^-$ -Anionen und  $\text{Me}_3\text{Si}^+$ -Kationen stattfindet. Die glatte Reaktion mit  $\text{SO}_3$ -Akzeptoren B zu Komplexen  $\text{B} \rightarrow \text{SO}_3$  ließe sich dann zwanglos auf die Gegenwart von freiem Schwefeltrioxid oder auf einen  $\text{SO}_3$ -Transfer vom Dimesylamid-sulfat-Anion auf die Base zurückführen. Wie den folgenden Einzelheiten zu entnehmen ist, konnten aus NMR-Lösungsspektren keine Anhaltspunkte für die genannten Zerfallsvorgänge gewonnen werden. Wenn diese existieren, dann allenfalls mit Fragment-Gleichgewichtskonzentrationen unterhalb der NMR-Nachweisgrenze.

Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von 2 in  $\text{CDCl}_3$  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),<sup>18</sup>  $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{Cl}$  (43.8, eigene Messung in  $\text{CDCl}_3$ ) und  $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$  (44.6, 46.6),<sup>18,19</sup> so daß die dem Silylester 2 zugrundeliegende Stammsäure  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N—SO}_2\text{—OH}$  (1) als sehr stark mit einem  $\text{pK}_a$ -Schätzwert<sup>18</sup> von ungefähr –6 einzustufen ist. Im  $\delta(^{29}\text{Si})$ -Erwartungsbereich für nicht komplexiertes  $\text{Me}_3\text{Si}^+$  (225–275)<sup>19</sup> war ein Signal auch nicht andeutungsweise zu erkennen. Ebenso wenig ergaben sich Hinweise auf das potentielle Zerfallsprodukt  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N—SiMe}_3$  (3), von dem bekannt ist, daß es bei Raumtemperatur in  $\text{CDCl}_3$  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.<sup>17</sup> Außerdem verursacht die Silylotropie eine charakteristische Aufspaltung der  $\text{MeSO}_2$ - und der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Signale im  $^1\text{H}$ - und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 3, die in den betreffenden Spektren von 2 weder in  $\text{CDCl}_3$ - noch in  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung auftritt ( $\delta$ -Werte im Experimentellen Teil).

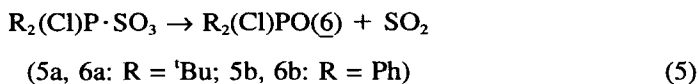
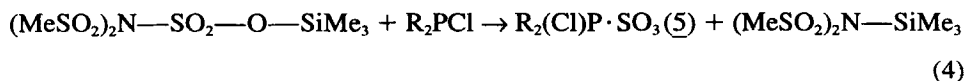
#### *Verhalten als Schwefeltrioxid-Donator: Reaktionen mit Stickstoffbasen und mit Phosphanen*

In Dichlormethan gelöstes 2 reagiert mit Trimethylamin oder Pyridin bei 0°C zu den bekannten<sup>20</sup> Schwefeltrioxid-Base-Addukten, die sich unverzüglich als Feststoffe aus der Lösung abscheiden:



Mit Dioxan, dessen  $\text{SO}_3$ -Addukt<sup>20</sup> wesentlich instabiler ist als die Addukte der N-Basen, findet unter den genannten Bedingungen keine Reaktion statt.

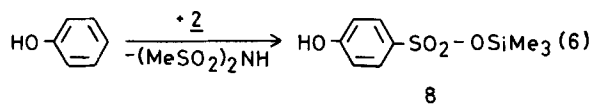
Die lange und daher als schwach zu vermutende  $\text{Si}-\text{O}$ -Bindung ließ 2 als prädestiniert für Kondensationen mit reaktiven Nichtmetallhalogeniden unter  $\text{Me}_3\text{SiHal}$ -Eliminierung erscheinen. Bei der Umsetzung mit Di-tert.-butyl- oder Diphenylchlorphosphan als Modellreaktanden blieb die erwartete Kondensation überaschenderweise aus. Statt dessen bilden die Chlorphosphane, ähnlich den N-Basen, isolierbare Schwefeltrioxid-Addukte (5), die bei längerer Lagerung oder schonendem Erwärmen in bekannter Weise<sup>21</sup> Schwefeldioxid abgeben und in die entsprechenden Phosphanoxide (6) übergehen:



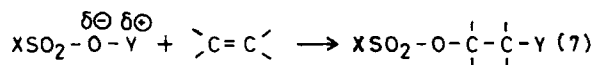
Die Formulierung von 5 als Donator-Akzeptor-Komplexe mit einer  $\text{P}-\text{S}$ -Bindung stützt sich auf die röntgendiffraktometrisch ermittelte Struktur von  $\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{SO}_3$ .<sup>22</sup>

#### *Verhalten als Sulfosilylierungsreagens: Reaktionen mit Phenol, Cyclohexen und 2,3-Dimethyl-2-buten*

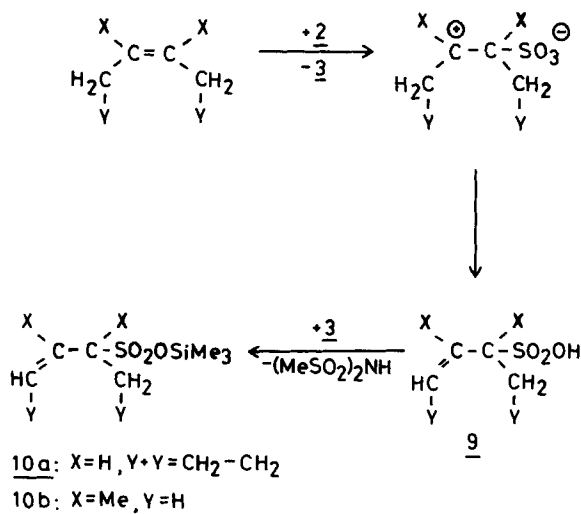
Wie die Umsetzungen mit Lewis-Basen belegen, wird das  $\text{SO}_3$ -Fragment leicht aus dem Molekül von 2 extrudiert. In dieser Hinsicht ähnelt 2 dem unter Standardbedingungen flüssigen Chloroschwefelsäuretrimethylsilylester  $\text{Cl}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SiMe}_3$  (7), der sich als Reagens für die Sulfonierung und Sulfosilylierung von Carbonylverbindungen<sup>23</sup> oder Aromaten<sup>24</sup> und als Schwefeltrioxid-Donator für  $\text{SO}_3$ -Einschubreaktionen in  $\text{Si}-\text{C}$ - und  $\text{Si}-\text{N}$ -Bindungen<sup>25</sup> 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  $\text{ClSiMe}_3$  silyliert werden.<sup>24</sup> 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 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 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  $\text{X}-\text{Y}$  erzeugt werden, mit Olefinen zu den entsprechenden Additionsprodukten, die in der Regel isolierbar sind (z.B.  $\text{X}-\text{Y} = \text{R}_2\text{N}-\text{Cl}$ ,<sup>26,27</sup>  $\text{Cl}-\text{SR}$ ,<sup>28</sup>  $\text{R}_2\text{N}-\text{SR}$ ,<sup>29</sup>  $\text{R}_2\text{N}-\text{SeR}$ ,<sup>30</sup>  $\text{Cl}-\text{Cl}$ <sup>31</sup>):







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-buten die ungesättigten Silylsulfonate 10 (Schema I). Gegenüber Ethen und Tetracyanethen ist 2 unreaktiv (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 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-SO<sub>3</sub>-Addukt<sup>32</sup>). 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 (MeSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N—SiMe<sub>3</sub> (3) silyliert. Über das hohe Silylierungspotential von 3 wurde an anderer Stelle berichtet.<sup>17</sup>

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 (absoluierte Solventien, trockenes N<sub>2</sub>-Schutzgas, Glovebags). NMR-Spektren: Bruker AC 200 FL (<sup>1</sup>H: 200, <sup>13</sup>C: 50, <sup>31</sup>P: 81, <sup>29</sup>Si: 40 MHz; Standard: 85%iges H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern für <sup>31</sup>P, sonst TMS). Elementaranalysen: Elementar Vario EL und Analytischer Gaschromatograph Carlo Erba. Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Büchi B 530.

### Synthese und Reaktionen

*N,N*-Dimesylamidowschwefelsäuretrimethylsilylester (2): Zur Lösung von 5.73 g (23.4 mmol) 3 in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropft man bei –20°C unter Rühren eine Lösung von 1.87 g (23.4 mmol) SO<sub>3</sub> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

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):  $C_8H_{11}NO_7S_3Si$  (325.45 g mol<sup>-1</sup>); 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**. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.38 (s; 9H, MeSi); 3.41 (s; 6H, MeS). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 0.45 (s; 9H, MeSi); 3.52 (s; 6H, MeS). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.17 (MeSi); 44.5 (MeS). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 0.16 (MeSi); 45.5 (MeS). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 1.5 M): δ = 42.8, <sup>2</sup>J(Si—H) = 7.07 Hz.

**Trimethylamin-Schwefeltrioxid-Addukt**: In eine Lösung von 2.44 g (7.50 mmol) **2** in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde bei 0°C trockenes Me<sub>3</sub>N-Gas eingeleitet. Der sofort ausfallende gelbliche Feststoff wurde nach Reaktionsende abfiltriert, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.99 g (95%); Fp. 241°C (Lit.<sup>33</sup>; Fp. 240°C).

**Pyridin-Schwefeltrioxid-Addukt**: Eine Lösung von 2.79 g (8.57 mmol) **2** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde bei 0°C unter Rühren zu 1.50 g (19.0 mmol) Pyridin in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft, wobei sofort ein farbloser Feststoff ausfiel. Nach 2 h bei 20°C wurde das Produkt abfiltriert, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0.93 g (68%); Fp. 97–101°C (Lit.<sup>24</sup>; Fp. 97–100°C; in Lit. auch höhere Schmelzpunkte<sup>20,23</sup>).

Elementaranalyse (%; ber. Werte in Klammern):  $C_7H_5NO_3S$  (159.18 g mol<sup>-1</sup>); C 37.32 (37.73); H 3.19 (3.17); N 8.78 (8.80); S 20.04 (20.15). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) des festen Rückstands identisch mit dem von **2**.

**Di-tert.-butylchlorphosphan-Schwefeltrioxid-Addukt (5a)**: Eine Lösung von 3.76 g (11.6 mmol) **2** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde bei -10°C zu 2.09 g (11.6 mmol) <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PCl in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Nach 2 h wurde das Solvens abgezogen. Der gelbliche feste Rückstand bestand aus **5a** und dem Koppelprodukt **3** (<sup>1</sup>H-NMR-Evidenz; **3** wurde durch die Silylotropie-bedingte charakteristische Aufspaltung der MeSi- und MeS-Signale<sup>17</sup> nachgewiesen). Zur Trennung wurde das Feststoffgemisch in 20 ml Et<sub>2</sub>O suspendiert, wobei nur **3** vollständig in Lösung geht. Das Addukt **5a** wurde abfiltriert, mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2.73 g (90%); farbloser Feststoff, Fp. 82°C (Zers.).

Elementaranalyse (%; ber. Werte in Klammern):  $C_8H_{18}ClO_3PS$  (260.72 g mol<sup>-1</sup>); C 37.45 (36.86); H 6.95 (6.96); S 11.73 (12.30). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.68 (d), <sup>3</sup>J(H-P) = 17.9 Hz. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 107.2.

**Chlordiphenylphosphan-Schwefeltrioxid-Addukt (5b)**: Analog **5a** aus 4.35 g (13.4 mmol) **2** in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 2.95 g (13.4 mmol) Ph<sub>2</sub>PCl in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (-20°C, 1 h). Ausbeute 3.69 g (92%); farbloser Feststoff; Fp. 70°C (Zers.). Der in Lit.<sup>21</sup> angegebene Schmelzpunkt von ca. 0°C (Zers.) kann nicht bestätigt werden.

Elementaranalyse (%; ber. Werte in Klammern):  $C_{12}H_{10}ClO_3PS$  (300.70 g mol<sup>-1</sup>); C 47.98 (47.93); H 3.47 (3.35). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.49–7.90 (6H); 7.99–8.10 (4H). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 54.1.

**Di-tert.-butylchlorphosphanoxid (6a)**: Eine Suspension von 3.00 g (11.5 mmol) **5a** in 20 ml Et<sub>2</sub>O 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.<sup>35</sup>; Fp. 80.1–80.9°C).

Elementaranalyse (%; ber. Werte in Klammern):  $C_8H_{18}ClOP$  (196.65 g mol<sup>-1</sup>); C 48.80 (48.86); H 9.20 (9.22). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.39 (d), <sup>3</sup>J(H-P) = 17.0 Hz. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 95.5. NMR-Daten in Übereinstimmung mit Literaturangaben.<sup>35,36</sup>

**Chlordiphenylphosphanoxid (6b)**: Eine Lösung von 1.00 g (3.33 mmol) **5b** in 5 ml CHCl<sub>3</sub> 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.<sup>21</sup>; Sdp. 222°C/15 Torr).

Elementaranalyse (%; ber. Werte in Klammern):  $C_{12}H_{10}ClOP$  (236.63 g mol<sup>-1</sup>); C 60.17 (60.91); H 4.22 (4.26). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.42–7.50 (6H); 7.75–7.87 (4H). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 45.6 (Lit.<sup>37</sup>; 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 4.00 g (50.0 mmol) SO<sub>3</sub> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hergestellt. Anschließend wird auf -80°C gekühlt und eine Lösung von 4.71 g (50.0 mmol) Phenol in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

zutropft, 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.<sup>24</sup>; Sdp. 90°C/0.67 Pa); Ausbeute 6.01 g (49%).

Elementaranalyse (%; ber. Werte in Klammern):  $C_9H_{14}O_4SSi$  (246.37 g mol<sup>-1</sup>); C 42.07 (43.87); H 5.84 (5.73); S 13.45 (13.02). <sup>1</sup>H-NMR identisch mit Literaturangaben.<sup>24</sup> <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 4.40 g (55.0 mmol) SO<sub>3</sub> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 4.52 g (55.0 mmol) Cyclohexen in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. 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 Rühren 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):  $C_9H_{18}O_3SSi$  (234.40 g mol<sup>-1</sup>); C 45.45 (46.12); H 7.78 (7.74); S 14.56 (13.68). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.35 (s; 9H, MeSi); 1.50–1.56 und 1.85–2.08 (2H + 4H, H<sub>2</sub>C-4 bis H<sub>2</sub>C-6); 3.66–3.68 (1H, HC-3); 5.72–5.79 (1H, HC-1); 6.02–6.09 (1H, HC-2). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 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-buten-3-sulfonsäuretrimethylsilylester (10b):** Analog **8** aus 5.53 g (17.0 mmol) **2** in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 1.43 g (17.0 mmol) Me<sub>2</sub>C=CMe<sub>2</sub> in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (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):  $C_9H_{20}O_3SSi$  (236.42 g mol<sup>-1</sup>); C 44.13 (45.72); H 8.45 (8.53); S 13.50 (13.56). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 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, H<sub>2</sub>C-1). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 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 Übersichten einer Lösung von **2** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 $\alpha$ -Strahlung wurden 5501 Intensitäten bis  $2\theta_{\max} = 50^\circ$  gemessen, von denen 4633 unabhängig waren ( $R_{\text{int}} = 0.031$ ). Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 63 Reflexen bis  $2\theta = 25^\circ$  verfeinert. Eine Absorptionskorrektur wurde mittels  $\psi$ -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. Weinkauff für technische Assistenz bei der Röntgenstrukturanalyse.

### LITERATUR

1. Teil LXX: D. Henschel, A. Blaschette und P. G. Jones, *Z. Naturforsch. b*, im Druck.
2. A. Blaschette, J. Dalluhn, 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., Perkins 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. Aniszfeld, 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. Seurig 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. Fild und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. (A)*, 2359 (1970).
37. J. Große, W. Pieper und H. Neumaier, *Angew. Chem. Suppl.*, 1289–1301 (1982).