

## Darstellung und Reaktionen von Alkansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden<sup>1)</sup>

Klaus Huthmacher<sup>2)</sup>, Gerd König<sup>3)</sup> und Franz Effenberger\*

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,  
D-7000 Stuttgart-80, Pfaffenwaldring 55

Eingegangen am 28. Februar 1975

Aus Alkansulfonylbromiden 1 und Silber-trifluormethansulfonat (2) entstehen Alkansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride 3, die mit Aromaten bereits bei Raumtemperatur ohne Friedel-Crafts-Katalysatoren Alkylarylsulfone 4 bilden. Die Reaktion erfolgt über eine Dissoziation zu Sulfonylium-Ionen A. Die Isomerenverteilung der Sulfonylierungsprodukte 4 ist vergleichbar mit der für Sulfone, die bei der Friedel-Crafts-katalysierten Umsetzung von Sulfonylhalogeniden mit Aromaten erhalten werden. Dies spricht für Sulfonylium-Ionen und nicht für Sulfonyl-Halogenid-Katalysator-Komplexe als elektrophile Reaktionspartner auch bei der katalysierten Sulfonylierung. Bei der Thermolyse zeigt die Schwefeldioxid-Abspaltung bei 3 eine deutlich stärkere Abhängigkeit vom Alkylrest als bei 1, was ebenfalls auf eine heterolytische Bindungsspaltung von 3 und Carbenium-Zwischenstufen hinweist.

### Preparation and Reactions of Alkanesulfonic Trifluoromethanesulfonic Anhydrides<sup>1)</sup>

Alkanesulfonyl bromides 1 react with silver trifluoromethanesulfonate (2) to yield alkanesulfonic trifluoromethanesulfonic anhydrides 3. From 3 and arenes, alkyl aryl sulfones 4 are formed without Friedel-Crafts catalysts even at room temperature; the reaction proceeds *via* sulfonylium ions A. The isomer distribution for the sulfonylation products 4 closely corresponds to that for sulfones obtained in the Friedel-Crafts catalyzed reaction of sulfonyl halides with arenes, thus indicating that sulfonylium ions rather than sulfonyl halide-catalyst complexes are the reactive species for the catalyzed sulfonylation. For the thermolytic sulfur dioxide cleavage, the influence of the alkyl residue is much more pronounced for 3 than for 1; this again indicates heterolytic dissociation of 3 *via* A and carbenium intermediates.

Eine der bedeutendsten Methoden zur Darstellung aromatischer Sulfone ist die Sulfonylierung von Aromaten mit Sulfonylhalogeniden in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren<sup>4)</sup>.

Die von uns kürzlich aus Sulfonylbromiden 1 und Silber-trifluormethansulfonat (2) synthetisierten gemischten Anhydride 3<sup>5)</sup> besitzen infolge der großen Austrittstendenz des Trifluormethansulfonat-Anions<sup>6–8)</sup> ein so ausgeprägtes Sulfonylierungspotential, daß

<sup>1)</sup> 12. Mittel.: Zur elektrophilen Aromatensubstitution; 11. Mittel.: F. Effenberger und J. Geke, *Synthesis* 1975, 40.

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation K. Huthmacher, Univ. Stuttgart 1974.

<sup>3)</sup> G. König, Forschungspraktikum, Institut für Organische Chemie der Univ. Stuttgart 1974.

<sup>4)</sup> R. F. Jensen und G. Goldman in G. A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Bd. 3, S. 1319ff., J. Wiley & Sons Inc., New York, London, Sydney 1964, dort weitere Literaturhinweise.

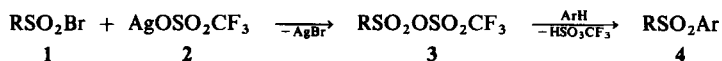
<sup>5)</sup> F. Effenberger und K. Huthmacher, *Angew. Chem.* 86, 409 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 13, 409 (1974).

<sup>6)</sup> R. L. Hansen, *J. Org. Chem.* 30, 4322 (1955).

<sup>7)</sup> A. Streitwieser jr., C. L. Wilkins und E. Kiehlman, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1598 (1968).

<sup>8)</sup> Tah Mun Su, W. F. Sliwinski und P. v. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 5386 (1969).

auf die Verwendung von Friedel-Crafts-Katalysatoren verzichtet werden kann und bei ihrer Umsetzung mit Aromaten unter milden Bedingungen die entsprechenden Arylsulfone **4** entstehen.



In der zitierten Arbeit<sup>5)</sup> wurden auch Reaktionen mit Alkansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden **3** diskutiert, deren Reindarstellung jetzt gelungen ist.

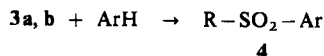
### Darstellung und Reaktionen von Alkansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden **3**

Bei den gemischt aliphatischen Anhydriden **3** (R = Alkyl) handelt es sich im Gegensatz zu den aromatischen Verbindungen nicht nur um hydrolyseempfindliche, sondern auch um thermolabile Substanzen, die wir als farblose, viskose Flüssigkeiten isolieren konnten (Tab. 1). Methan- (**3a**) und Äthansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (**3b**) sind i. Vak. destillierbar und bei Raumtemperatur stabil, 2-Propansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (**3c**) dagegen zersetzt sich bereits bei der Vakuumdestillation, ist jedoch in Dichlormethan bei tiefen Temperaturen haltbar.

Tab. 1. Alkansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride  $\text{RSO}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$  **3**

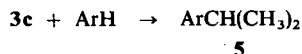
|           | R                                 | Ausb.<br>(%)       | Sdp.<br>(°C/Torr) |
|-----------|-----------------------------------|--------------------|-------------------|
| <b>3a</b> | CH <sub>3</sub>                   | 72                 | 31 – 33/0.03      |
| <b>b</b>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | 83                 | 36 – 38/0.03      |
| <b>c</b>  | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 95<br>(Rohprodukt) | Zers.             |

Bei der Umsetzung von **3a** und **b** mit Aromaten in Nitromethan erfolgt bereits bei 20°C eine Sulfonylierung zu den entsprechenden Alkylarylsulfonen **4** (Tab. 2). <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösungen vor der Aufarbeitung zeigen, daß neben den Sulfonen **4** nur noch die Ausgangsprodukte vorliegen.



Die Produkte sind unter den Reaktionsbedingungen stabil und gehen keine Folgereaktionen ein, die Isomerenverhältnisse spiegeln somit das Ergebnis der kinetischen Produktkontrolle wider.

Bei der Umsetzung von **3c** mit Aromaten entstehen unter denselben Reaktionsbedingungen die Alkylierungsprodukte **5** (Tab. 3).



Tab. 2. Umsetzung von Methan- (3a) und Äthansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (3b) – ohne Isolierung aus 1 und 2 – mit Aromaten in absol. Nitromethan bei 20°C (3 h) zu Sulfonen 4

| Reaktanten<br>3 + Aromat | Reaktionsprodukte<br>-sulfon | Ausb. <sup>a)</sup><br>(%) | Isomeren-<br>verhältnis<br>o : m : p |    |    | Schmp.<br>(Lit.) |                                     |
|--------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|----|----|------------------|-------------------------------------|
| <b>3a</b>                | Chlorbenzol                  | keine Reaktion             | 3                                    | 67 | 15 | 18               | 82–83°C<br>(88–89°C) <sup>9)</sup>  |
|                          | Benzol                       |                            |                                      |    |    |                  |                                     |
|                          | Toluol                       | Methyltolyl- (4b)          | 32                                   |    |    |                  | 128–130°C<br>(130°C) <sup>10)</sup> |
| Mesitylen                | Mesitylmethyl- (4c)          | 65                         |                                      |    |    |                  |                                     |
| <b>3b</b>                | Chlorbenzol                  | Äthyl(chlorphenyl)- (4d)   | 5                                    | 68 | 0  | 32               | 38–40°C<br>(41–42°C) <sup>11)</sup> |
|                          | Benzol                       | Äthylphenyl- (4e)          | 45                                   |    |    |                  |                                     |
|                          | Toluol                       | Äthyltolyl- (4f)           | 78                                   | 55 | 16 | 29               | 72°C                                |
|                          | Mesitylen                    | Äthylmesityl- (4g)         | 73                                   |    |    |                  |                                     |

<sup>a)</sup> Ausb. gaschromatographisch bestimmt.

Tab. 3. Umsetzung von 2-Propansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (3c) – ohne Isolierung aus 1c und 2 – mit Aromaten in absol. Nitromethan bei 20°C (3 h) zu Alkyaromaten 5

| Aromat      | Reaktionsprodukte         | Ausb. <sup>a)</sup><br>(%) | Isomeren-<br>verhältnis<br>o : m : p |    |    | Schmp.<br>Sdp.<br>(Lit.)                           |
|-------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------------------|----|----|--|
| Chlorbenzol | Chlorisopropylbenzol (5a) | 9                          | 32                                   | 11 | 57 | 150–152°C<br>(152.2 bis<br>153.7°C) <sup>12)</sup> |
| Benzol      | Isopropylbenzol (5b)      | 8                          |                                      |    |    |  |
| Toluol      | Isopropyltoluol (5c)      | 46                         | nicht bestimmbar                     |    |    | 103–105°C/<br>15 Torr                              |
| Mesitylen   | Isopropylmesitylen (5d)   | 36                         |                                      |    |    |  |

<sup>a)</sup> Ausb. gaschromatographisch bestimmt.

Die beschriebene Sulfonylierung ist über einen direkten nucleophilen Angriff des Aromaten an 3 ( $S_N2$ -Typ) oder über eine Dissoziation der Anhydride 3 zu Sulfonylium-Ionen A (Heterolyse) bzw. Sulfonyl-Radikalen B (Homolyse) und deren Reaktion mit den Aromaten ( $S_N1$ -Typ) denkbar.

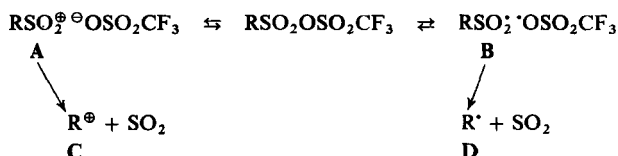
Für die beobachtete Alkylierung ist primär mit Sicherheit Dissoziation zu Sulfonylium-Ionen A oder Sulfonyl-Radikalen B anzunehmen, die nun entweder direkt den Aromaten alkylieren ( $S_N2$ -Reaktion mit  $SO_2$  als Austrittsgruppe) oder durch Schwefeldioxid-Abspaltung reaktive Carbenium-Ionen C bzw. Alkyl-Radikale D bilden, die dann alkylierend wirken.

<sup>9)</sup> R. Otto, Ber. Deut. Chem. Ges. 18, 160 (1885).

<sup>10)</sup> E. E. Gilbert, J. Org. Chem. 28, 1945 (1963).

<sup>11)</sup> R. Otto, Ber. Deut. Chem. Ges. 13, 1275 (1880).

<sup>12)</sup> W. H. Perkin, J. Chem. Soc. 1896, 1194.



Die in Tab. 2 zusammengefaßten experimentellen Befunde lassen sich wie folgt interpretieren:

## 1. Sulfonylierung

a) Die deutliche Ausbeutesteigerung in der Reihenfolge **4a** < **4b** < **4c** bzw. **4d** < **4e** < **4f** spricht eindeutig für einen elektrophilen und gegen einen radikalischen Angriff am Aromaten, wobei der große Ausbeuteunterschied zwischen **4d** (5%) und **4e** (45%) besonders charakteristisch ist.

b) Die eindeutige Bevorzugung der Sulfonylierung in *o*- und *p*-Stellung gegenüber der in *m*-Stellung spricht ebenfalls für eine elektrophile Reaktion. Aus dem auffallend hohen Anteil an *o*-Substitution bei **4d** (*o*:*m*:*p* = 68:0:32) und bei **4f** (*o*:*m*:*p* = 55:16:29) kann man auf einen frühen Übergangszustand und damit auf ein sehr reaktives Sulfonylierungszustand schließen<sup>13)</sup>.

c) **3b** ist ein wesentlich besseres Sulfonylierungsmittel als **3a**, was der Ausbeutevergleich von Äthyl- (**4e**) mit Methylphenylsulfon (**4a**) (45 zu 3%) und von Äthyl- (**4f**) mit Methyltolylsulfon (**4b**) (78 zu 32%) zeigt. Dieser Befund spricht für eine primär erfolgende Dissoziation der Anhydride **3** zu Sulfonylium-Ionen **A**. Damit wird auch ein direkter Angriff der Anhydride **3** am Aromaten unwahrscheinlich. Wie von S<sub>N</sub>2-Reaktionen bekannt<sup>14)</sup>, müßte in diesem Fall die Methanverbindung **3a** besser reagieren als die Äthanverbindung **3b**.

## 2. Alkylierung

Die für die Sulfonylierung mit **3a** und **b** wahrscheinlich gemachte Bildung von Sulfonylium-Ionen **A** liefert auch das Verständnis für die Reaktionsweise von **3c**. Das auch hier bei der Dissoziation zuerst gebildete Isopropylsulfonylium-Ion spaltet besonders leicht Schwefeldioxid ab (s. unten) unter Bildung des stabilisierten Isopropylcarbenium-Ions, das mit den Aromaten zu **5a–d** reagiert. Die zum Teil schlechten Ausbeuten an Alkylaromaten sind auf die bereits bei Raumtemperatur erfolgende Zersetzung von **3c** (s. unten) zurückzuführen, die sich bei den Umsetzungen mit weniger reaktiven Aromaten besonders auswirkt.

Von Interesse war nun die Frage, ob die Vorstellungen über den Mechanismus der Sulfonylierung und Alkylierung von Aromaten mit Alkansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden auch auf die Sulfonylierung von Aromaten mit Alkyl- und Arylsulfonylhalogeniden in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren zu übertragen sind.

<sup>13)</sup> G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 77, 334 (1955).

<sup>14)</sup> J. March, Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, S. 281, McGraw Hill Book Company, New York, St. Louis, San Francisco, Toronto, London, Sydney 1968.

Olah und Mitarbb.<sup>15)</sup> berichteten kürzlich über die durch Aluminiumchlorid und Antimonpentachlorid katalysierte „desulfonylierende“ Alkylierung von Aromaten mit Isopropyl-, tert-Butyl- und Benzylsulfonylhalogeniden. Die Autoren diskutieren hierfür – ohne sich festzulegen – zwei mögliche Reaktionsmechanismen:

Einmal die schrittweise Bildung von Alkyl-Kationen über eine Fragmentierung des entsprechenden Sulfonyl-Kations und zum anderen einen nucleophilen Angriff der Aromaten an der Alkylgruppe des polarisierten Sulfonylchlorid-Katalysator-Komplexes. Obwohl die experimentellen Ergebnisse keine Entscheidung für einen dieser Reaktionsabläufe erlaubten, halten die Autoren die Bildung von Sulfonylium-Ionen für wenig wahrscheinlich, weil sie in einer früheren Arbeit<sup>16)</sup> sowohl die Komplexierung der Sulfonylhalogenide mit Antimonpentafluorid als auch ihre Protonierung jeweils über das Sulfonylsauerstoffatom und nicht über das Sulfonylhalogenid-Atom spektroskopisch nachgewiesen hatten.

In einer weiteren Arbeit<sup>17)</sup> über die Friedel-Crafts-Sulfonylierung von Benzol und Toluol mit Alkyl- und Arylsulfonylhalogeniden und -anhydriden untersuchten die Autoren die Reaktivität der Sulfonylierungsagentien in Abhängigkeit ihrer Substituenten. Hierbei konnten sie die Bildung von Sulfonylium-Ionen nur im Falle der Alkoxyphenylsulfonylhalogenide nachweisen.

Betrachtet man nun die erhaltenen Isomerenverteilungen bei der Sulfonylierung von Aromaten einmal nach der von Olah durchgeführten Friedel-Crafts-katalysierten Reaktion mit Sulfonylhalogeniden<sup>17)</sup> und zum anderen nach der von uns untersuchten Reaktion mit den Anhydriden **3a** und **b**, so kommt man zu vergleichbaren Ergebnissen (Tab. 4).

Tab. 4. Isomerenverteilung bei der Sulfonylierung von Toluol

| mit  | Alkyltolylsulfon<br>o : m : p | Reaktionsbedingungen       |
|--|-------------------------------|----------------------------|
| CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> Cl/AlCl <sub>3</sub> <sup>17)</sup>                          | 54.7 16.6 29.3                | 60°C/2 h<br>in Toluol      |
| CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ( <b>3a</b> )               | 67 15 18                      | 20°C/3 h<br>in Nitromethan |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> Cl/AlCl <sub>3</sub> <sup>17)</sup>            | 47.8 12.1 40.1                | 60°C/2 h<br>in Toluol      |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ( <b>3b</b> ) | 55 16 29                      | 20°C/2 h<br>in Nitromethan |

Aufgrund unserer experimentellen Befunde, aus denen wir schließen, daß die Sulfonylierung mit den Anhydriden **3** ohne Katalysatoren über Sulfonylium-Ionen erfolgt, ist aus den in Tab. 4 aufgeführten vergleichbaren Isomerenverteilungen zu folgern, daß auch bei den Friedel-Crafts-katalysierten Sulfonylierungen Sulfonylium-Ionen die elektrophilen Reaktionspartner sind.

### Thermolyse von Alkansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden **3** und Alkansulfonylbromiden **1**

Die Stabilität der Alkansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride **3** hängt – wie vorstehend gezeigt – sehr stark von der Art des Alkylsubstituenten ab. Da die Zersetzung der Anhydride **3** unter Schwefeldioxid-Abspaltung heterolytisch erfolgt, sollte

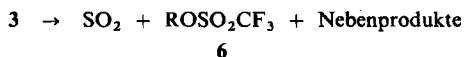
<sup>15)</sup> G. A. Olah, J. Nishimura und Y. Yamada, J. Org. Chem. **39**, 2430 (1974).

<sup>16)</sup> G. A. Olah, A. T. Ku und J. A. Olah, J. Org. Chem. **35**, 3925 (1970).

<sup>17)</sup> G. A. Olah, S. Kobayashi und H. Nishimura, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 564 (1973).

eine Korrelation zwischen ihrer Zersetzungsgeschwindigkeit und den dabei gebildeten Carbenium-Ionen **C** bestehen. Von Interesse erschien dabei auch ein Vergleich mit der Thermolyse von Sulfonylhalogeniden, die erst bei höherer Temperatur erfolgt<sup>18, 19</sup>.

Qualitative Untersuchungen zur Thermolabilität der Anhydride **3** zeigten zunächst, daß beim langsamen Erhitzen der reinen Verbindungen **3a** und **b** Schwefeldioxid entwickelt wird (Zersetzungstemperatur von **3a** ca. 125 und von **3b** ca. 105°C). Nach Beendigung der Gasentwicklung konnten wir die entsprechenden Trifluormethansulfonsäure-alkylester **6** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisen; daneben entstehen nicht identifizierte Nebenprodukte in geringer Menge. Das rohe 2-Propansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (**3c**) spaltet bereits bei Raumtemperatur Schwefeldioxid ab.



Für quantitative Zersetzungsversuche stellten wir die Anhydride **3** in Di- bzw. Tetra-chloräthan als Lösungsmittel dar – spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß unter den Reaktionsbedingungen quantitativer Umsatz zu **3** erfolgt – erhitzen die Lösungen jeweils 4.5 h auf 80, 100 und 140°C und bestimmten das freiwerdende Schwefeldioxid quantitativ als Bariumsulfat. Untersuchungen zur Thermolyse der Alkansulfonylbromide **1a** – **c** führten wir unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen durch.

Tab. 5. Thermolyse von Alkansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden  $\text{RSO}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$  **3** bzw. Alkansulfonylbromiden  $\text{RSO}_2\text{Br}$  **1**

| Zersetzungs-<br>temperatur | SO <sub>2</sub> -Anteil in % nach 4.5 h bei |                                   |                                       | a : b : c    |
|----------------------------|---|-----------------------------------|---------------------------------------|--------------|
|                            | R = CH <sub>3</sub>                         | R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | R = CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |              |
|                            | <b>3a</b>                                   | <b>3b</b>                         | <b>3c</b>                             |              |
| 80°C                       | 0.05  | 0.2                               | 79                                    | 1 : 4 : 1400 |
| 100°C                      | 0.5   | 5                                 | 89                                    | 1 : 10 : 180 |
| 140°C                      | 1   | 42                                | 97                                    | 1 : 42 : 97  |
|                            | <b>1a</b>                                   | <b>1b</b>                         | <b>1c</b>                             |              |
| 80°C                       | –   | 0.2                               | 0.5                                   | – : 1 : 2.5  |
| 100°C                      | 1   | 4                                 | 29                                    | 1 : 3 : 30   |
| 140°C                      | 9   | 54                                | 68                                    | 1 : 6 : 7.5  |

Die in Tab. 5 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit der Anhydride **3** in der Reihenfolge  $\text{R} = \text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  stark ansteigt und einem deutlichen Temperatureinfluß unterliegt.

Die Alkansulfonylbromide **1** dagegen zeigen bei der Thermolyse eine wesentlich geringere Abhängigkeit der SO<sub>2</sub>-Abspaltungstendenz vom Alkylsubstituenten. Da sich primäre, sekundäre und tertiäre Alkyl-Radikale in ihrer Stabilität viel weniger unterscheiden als vergleichbare Carbenium-Ionen<sup>20</sup>, ist für die Sulfonylbromide **1** eher ein radikalischer Zerfall anzunehmen.

<sup>18</sup>) A. Rieche und E. Naumann, J. Prakt. Chem. **9**, 108 (1959).

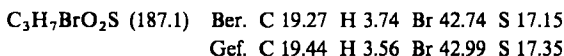
<sup>19</sup>) G. Geiseler und R. Kuschniers, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) **33**, 264 (1962).

<sup>20</sup>) Ch. Rüchardt, Angew. Chem. **82**, 845 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 830 (1970).

## Experimenteller Teil

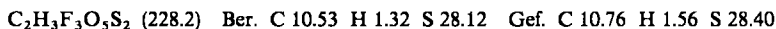
Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Gerät der Firma Carlo-Erba mit Integrator Varian Aerograph 477 durchgeführt, Phase 3% SE 30, als Trägergas wurde Helium verwendet.

**2-Propansulfonylbromid (1c):** In eine Grignard-Lösung aus 89.0 g (0.723 mol) Isopropylbromid und 17.5 g (0.723 mol) Magnesium in 250 ml absol. Äther wird nach Zugeben von 250 ml absol. Petroläther bei  $-8^{\circ}\text{C}$  unter kräftigem Rühren Schwefeldioxid eingeleitet. Nach beendeter Reaktion wird i. Vak. zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in Wasser gelöst und von Verunreinigungen abfiltriert. Zum Filtrat läßt man bei  $-5^{\circ}\text{C}$  unter Rühren bis zur bleibenden Rotbraunfärbung Brom zutropfen, beseitigt den Bromüberschuß mit schwefliger Säure, extrahiert das sich am Boden des Gefäßes abscheidende 1c dreimal mit Tetrachlorkohlenstoff, wäscht mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat, entfernt das Lösungsmittel und fraktioniert i. Hochvak. Ausb. 47.1 g (36%), Sdp.  $48^{\circ}\text{C}/0.03$  Torr,  $n_{\text{D}}^{20}$  1.5000.

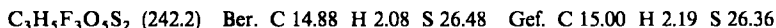


**Alkansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride 3** (Tab. 1): 0.020 mol Alkansulfonylbromid **1** (**1a** und **b** nach l. c.<sup>21)</sup>) werden mit 5.12 g (0.020 mol) Silber-trifluormethansulfonat (**2**)<sup>22)</sup> in 10 ml absol. Methylenchlorid 2.5 h bei  $40^{\circ}\text{C}$  unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt, das Lösungsmittel wird unter Normaldruck entfernt und das Anhydrid **3** i. Hochvak. fraktioniert.

**Methansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (3a):** Aus 3.18 g Methansulfonylbromid (**1a**). Ausb. 3.29 g. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als int. Standard):  $\delta = 3.59$  ppm (s,  $\text{CH}_3$ ).



**Äthansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (3b):** Aus 3.46 g Äthansulfonylbromid (**1b**). Ausb. 4.02 g. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als int. Standard):  $\delta = 1.68$  (t,  $\text{CH}_3$ ), 3.80 ppm (q,  $\text{CH}_2$ ).



**2-Propansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (3c):** Aus 3.74 g 2-Propansulfonylbromid (**1c**). Ausb. 4.87 g Rohprodukt. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als int. Standard):  $\delta = 1.55$  (d,  $\text{CH}_3$ ), 3.70 ppm (h, CH).

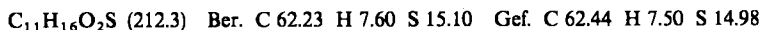
**Umsetzung von 3 mit Aromaten** (Tab. 2): Die Umsetzungen erfolgen unter Feuchtigkeitsausschluß. 0.020 mol **1** werden mit 5.12 g (0.020 mol) **2** in 30 ml absol. Nitromethan bei  $20^{\circ}\text{C}$  2 h gerührt, nach Zugeben von 0.050 mol Aromat wird weitere 3 h bei  $20^{\circ}\text{C}$  gerührt, danach mit 30 ml Chloroform versetzt, ausgefallenes Silberbromid abgenutscht und das Filtrat mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Zur gaschromatographischen Ausbeutebestimmung (Tab. 2 und 3) über Eichmessungen wurde diese organische Phase verwendet, für präparative Aufarbeitung (s. nachstehend) wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand umkristallisiert bzw. destilliert.

**Methylphenylsulfon (4a):** Aus 3.18 g **1a**, 5.12 g **2** und 3.90 g Benzol Ausb. 0.080 g (3%) (aus Wasser).

**Mesitylmethylsulfon (4c):** Aus 3.18 g **1a**, 5.12 g **2** und 6.0 g Mesitylen Ausb. 2.33 g (60%) (aus Äthanol).

**Äthylphenylsulfon (4e):** Aus 3.46 g **1b**, 5.12 g **2** und 3.90 g Benzol Ausb. 1.36 g (40%) (aus Äthanol).

**Äthylmesitylsulfon (4g):** Aus 3.46 g **1b**, 5.12 g **2** und 6.0 g Mesitylen Ausb. 2.78 g (65%) (aus Äthanol).



<sup>21)</sup> G. Geiseler und R. Kuschierns, Chem. Ber. **93**, 2041 (1960).

<sup>22)</sup> R. H. Hazeldine und J. M. Kidd, J. Chem. Soc. **1954**, 4231.

*Isopropylbenzol (5b)*: Aus 3.74 g **1c**, 5.12 g **2** und 3.90 g Benzol Ausb. 0.12 g (5%).

*Isopropylmesitylen (5d)*: Aus 3.74 g **1c**, 5.12 g **2** und 6.0 g Mesitylen Ausb. 0.97 g (3%).

$C_{12}H_{18}$  (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 89.12 H 11.38

*Thermische Zersetzung von 3 und 1*

a) *Qualitativ*: Die Anhydride **3a** und **b** wurden in Substanz, **3c** in  $CDCl_3$  4.5 h auf die jeweilige Zersetzungstemperatur erhitzt. Anschließend wurden die Reaktionsgemische von **3a** und **b** in Methylenchlorid aufgenommen und die Lösungen  $^1H$ -NMR-spektroskopiert.

$CH_3OSO_2CF_3$  (**6a**):  $\delta = 4.20$  ppm (s,  $CH_3$ ).

$C_2H_5OSO_2CF_3$  (**6b**):  $\delta = 1.52$  (t,  $CH_3$ ), 4.66 ppm (q,  $CH_2$ ).

$(CH_3)_2CHOSO_2CF_3$  (**6c**):  $\delta = 1.49$  (d,  $CH_3$ ), 5.20 ppm (h, CH).

b) *Quantitativ*: Die Anhydride **3** wurden, wie oben beschrieben, unter Feuchtigkeitsausschluß dargestellt, jedoch in 50 ml absol. 1,2-Dichloräthan (bei Zersetzungsversuchen bei 80°C) bzw. Tetrachloräthan (bei 100 und 140°C) anstelle von Methylenchlorid. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum jeweiliger Proben nach der Umsetzung zeigte, daß quantitativer Umsatz erfolgt war.

Die Alkansulfonylbromide **1** wurden analog in 1,2-Dichloräthan bzw. Tetrachloräthan gelöst.

Die erhaltenen Lösungen wurden jeweils 4.5 h erhitzt, wobei ein schwacher Stickstoff-Strom (1 Blase/s) über die Lösungen geleitet wurde als Trägergas für das entstandene Schwefeldioxid. Der Gasstrom wurde durch salzsaures Bromwasser geleitet, die gebildeten Sulfat-Ionen wurden mit Bariumchlorid als Bariumsulfat gefällt und gravimetrisch bestimmt.

| Ausbeute an $BaSO_4$ bei<br>Zersetzung von | bei 80°C | 100°C    | 140°C    |
|--|----------|----------|----------|
| <b>3a</b>                                  | 0.0254 g | 0.1116 g | 0.5150 g |
| <b>3b</b>                                  | 0.1020 g | 0.2232 g | 1.9400 g |
| <b>3c</b>                                  | 3.6600 g | 4.1000 g | 4.5880 g |
| <b>1a</b>                                  | —        | 0.0660 g | 0.4340 g |
| <b>1b</b>                                  | 0.1034 g | 0.1780 g | 2.5000 g |
| <b>1c</b>                                  | 0.2152 g | 0.1360 g | 3.1800 g |