

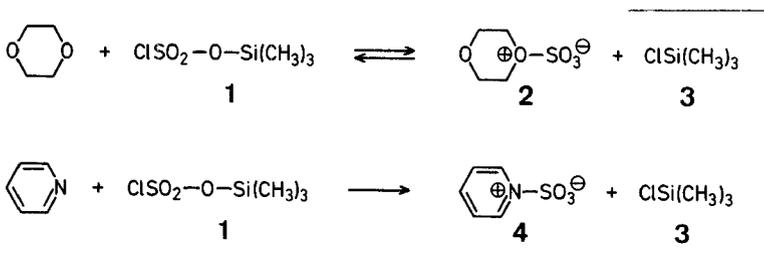
Zur Sulfosilylierung von Carbonyl-Verbindungen und einer einfachen Synthese der Schwefeltrioxid-1,4-Dioxan- und -Pyridin-Addukte

Karin HOFMANN¹, Gerhard SIMCHEN*

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

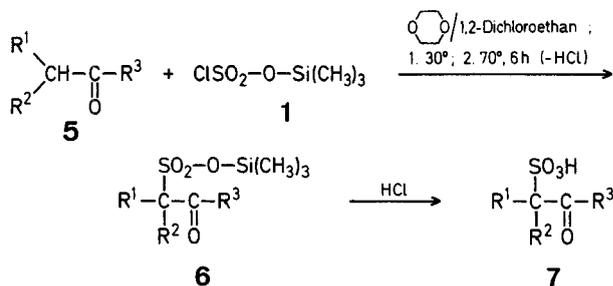
Das 1,4-Dioxan-Schwefeltrioxid-Addukt (**2**)^{2,3} fand als mildes Sulfonierungsreagens umfangreiche präparative Anwendung²⁻¹¹. Es wurde bisher durch Umsetzung von Schwefeltrioxid (aus 60%igem Oleum) mit 1,4-Dioxan hergestellt³. Wir fanden nun, daß man das Addukt **2** vorteilhafter aus 1,4-Dioxan und Chloroschwefelsäure-trimethylsilylester (**1**) in analysenreiner Form gewinnen kann. Das Silyl-chlorosulfat **1** (Kp: 168°/760 torr) ist selbst ein gutes Sulfonierungsmittel^{1,12-15} und ist in Handhabung und Dosierung wesentlich günstiger als Schwefeltrioxid; man erhält es aus Chloroschwefelsäure und Chlorotrimethylsilan (**3**)¹⁶.

Das Addukt **2** bildet sich in einer Gleichgewichtsreaktion. Bei 0–30° liegt **2** vor, bei Temperaturen über 50° dissoziiert es in die Ausgangsverbindungen. Auch das Pyridin-Schwefeltrioxid-Addukt (**4**)¹⁷, das besonders vorteilhaft zur Sulfonierung von π -Überschuß-Heteroarenen Anwendung findet^{18,19}, erhält man auf diese Weise aus **1** und Pyridin.



Die Reaktion des Adduktes **2** mit Carbonyl-Verbindungen (**5**) in Gegenwart von Chlorotrimethylsilan (**3**) führt zu 2-Oxoalkansulfonsäure-trimethylsilylestern (**6**), meistens in sehr guten Ausbeuten. Der besondere Vorteil dieser Sulfosilylierungsreaktion ergibt sich aus der einfachen (destillativen) Aufarbeitung und Isolierung der Produkte **6**.

Aus den Verbindungen **6** können die Sulfonsäuren **7** in wasserfreier Form mit trockenem Chlorwasserstoff nach einer bereits früher von uns gefundenen Methode²⁰ gewonnen werden.



Dioxan-Schwefeltrioxid-Addukt (**2**):

Zu absolutem 1,4-Dioxan (9.0 g, 0.102 mol) in einem Zweihalskolben mit Tropftrichter und Calciumchlorid-Rohr gibt man bei 0° unter Rühren Chloroschwefelsäure-trimethylsilylester** (**1**; 18.87 g, 0.10 mol), wobei das Addukt **2** ausfällt. Danach erwärmt man auf Raumtemperatur und destilliert das Chlorotrimethylsilan (**3**) im Vakuum ab; Ausbeute an **2**: 15.8 g (94%); F: 81° (Lit.²¹, F: 74–79°).

C ₄ H ₈ O ₅ S	ber.	C 28.57	H 4.81	S 19.07
(168.1)	gef.	28.67	4.73	18.88

I.R. (Nujol): $\nu = 1165; 1265 (\text{SO}_3) \text{ cm}^{-1}$.

Pyridin-Schwefeltrioxid-Addukt (**4**):

Zu absolutem Pyridin (7.91 g, 0.10 mol) in einem Zweihalskolben mit Tropftrichter und Calciumchlorid-Rohr gibt man bei 0° unter Rühren Chloroschwefelsäure-trimethylsilylester (**1**; 18.87 g, 0.10 mol), wobei das Addukt **4** ausfällt. Das Chlorotrimethylsilan (**3**) wird im Vakuum abdestilliert; Ausbeute an **4**: 14.9 g (94%); Fp: 165° (Lit.¹⁷, Fp: 175°)

C ₅ H ₅ NO ₃ S	ber.	C 37.73	H 3.17	N 8.80	S 20.14
(159.2)	gef.	37.85	3.44	9.09	19.50

I.R. (Nujol): $\nu = 1155; 1290 (\text{SO}_3) \text{ cm}^{-1}$.

2-Oxoalkansulfonsäure-trimethylsilylester (**6**); allgemeine Herstellungsvorschrift:

In einem Zweihalskolben mit Tropftrichter und Calciumchlorid-Rohr läßt man unter Rühren zu 1,4-Dioxan (9.0 g, 0.102 mol) in 1,2-Dichloroethan (20 ml) bei 0–5° Chloroschwefelsäure-trimethylsilylester (**1**; 18.87 g, 0.10 mol) zutropfen, wobei das Addukt **2** ausfällt. Der Aldehyd bzw. das Keton (0.10 mol) wird dann unter Kühlung so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 30° ansteigt. Danach erhitzt man unter Rückfluß 6 h auf 70° und destilliert anschließend die Lösungsmittel im Vakuum ab. Die Produkte **6** werden durch Hochvakuum-Destillation gereinigt (Tabelle 1). Soll die Trimethylsilylierung der Sulfonsäuren **7** unterbleiben, so bricht man die Reaktion vor dem Erhitzen auf 70° ab.

2-Oxoalkansulfonsäuren (**7**); allgemeine Herstellungsvorschrift:

In einem Zweihalskolben mit Calciumchlorid-Rohr und Gas-Einleitungsrohr leitet man in die Produkte **6** (0.01 mol) unter Rühren bei 0° trockenen Chlorwasserstoff ein, wobei die Sulfonsäuren **7** ausfallen. Das gebildete Chlorotrimethylsilan (**3**) wird im Vakuum abdestilliert (Tabelle 2).

Tabelle 1. 2-Oxoalkansulfonsäure-trimethylsilylester (6) aus Aldehyden und Ketonen (5) mit dem Dioxan-Schwefeltrioxid-Addukt (2) in Gegenwart von Chlorotrimethylsilan (3)

6	R ¹	R ²	R ³	Aus- beute [%]	Kp/torr	Brutto- formel ^a	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃) δ [ppm]
a	C ₂ H ₅	H	H	88	70°/0.001	C ₇ H ₁₆ O ₄ SSi (224.3)	9.93 (d, J=3 Hz, CHC); 3.83 (t/t, J=6/3 Hz, CH); 2.12 (q, J=7 Hz, CH ₂); 1.1 (t, J=7 Hz, CH ₃); 0.47 [s, Si(CH ₃) ₃]
b	CH ₃	CH ₃	H	66	60°/0.001	C ₇ H ₁₆ O ₄ SSi (224.3)	9.66 (s, CHO); 1.53 (s, CH ₃); 0.41 [s, Si(CH ₃) ₃]
c	CH ₃	CH ₃	CH ₃	82	54°/0.005	C ₈ H ₁₈ O ₄ SSi (238.4)	2.47 (s, H ₃ C CO); 1.65 (s, CH ₃); 0.43 [s, Si(CH ₃) ₃]
d	H	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	85	87°/0.005	C ₉ H ₂₀ O ₄ SSi (252.4)	4.16 (s, CH ₂); 1.12 (s, CH ₃); 0.36 [s, Si(CH ₃) ₃]
e	CH ₃	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	73	64°/0.01	C ₁₀ H ₂₂ O ₄ SSi (266.4)	3.53 (sept, J=7 Hz, CH); 1.68 (s, CH ₃); 1.08 [d, J=7 Hz, (CH ₃) ₂ C CO]; 0.43 [s, Si(CH ₃) ₃]
f	H	—(CH ₂) ₃ —		44	108°/0.001	C ₈ H ₁₆ O ₄ SSi (236.3)	3.73 (t, J=8 Hz, CH); 2.77–1.7 [m, (CH ₂) ₃]; 0.43 [s, Si(CH ₃) ₃]
g	CH ₃	H	C ₆ H ₅	85	128°/0.001	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ SSi (286.4)	8.00 (d, d, J=8/2 Hz, H _{arom}); 7.77–7.5 (m, H _{arom}); 5.19 (q, J=7 Hz, CH); 1.63 (d, J=7 Hz, CH ₃); 0.30 [s, Si(CH ₃) ₃]
h	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	83	134°/0.01	C ₁₃ H ₂₀ O ₄ SSi (300.4)	8.33–7.83 (m, H _{arom}); 7.69–7.36 (m, H _{arom}); 1.83 (s, CH ₃); 0.38 [s, Si(CH ₃) ₃]

^a Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ±0.36; H, ±0.22; S, ±0.26.

Tabelle 2. 2-Oxoalkansulfonsäuren (7)^a aus 2-Oxoalkansulfonsäure-trimethylsilylestern (6)

7	R ¹	R ²	R ³	Aus- beute [%]	F	Brutto- formel	¹ H-N.M.R. (DMSO- <i>d</i> ₆) δ [ppm]
c	CH ₃	CH ₃	CH ₃	96	65°	C ₅ H ₁₀ O ₄ S (166.2)	1.33 [s, 6H, C(CH ₃) ₂]; 2.30 (s, 3H, CH ₃); 14.66 (s, 1H, SO ₃ H)
d	H	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	98	68°	C ₆ H ₁₂ O ₄ S (180.2)	1.13 [s, 9H, C(CH ₃) ₃]; 3.83 (s, 2H, CH ₂); 13.30 (s, 1H, SO ₃ H)
e	CH ₃	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	97	66°	C ₇ H ₁₄ O ₄ S (194.2)	0.99 [d, J=7 Hz, 6H, C(CH ₃) ₂]; 1.43 [s, 6H, C(CH ₃) ₂]; 3.66 [sept, J=7 Hz, 1H, H C(CH ₃) ₂]; 14.43 (s, 1H, SO ₃ H)
g	CH ₃	H	C ₆ H ₅	98	71°	C ₉ H ₁₀ O ₄ S (214.2)	1.40 (d, J=7 Hz, 3H, CH ₃); 4.83 (q, J=7 Hz, 1H, C H); 7.26–8.23 (m, 5H _{arom}); 13.76 (s, 1H, SO ₃ H)
h	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	97	68°	C ₁₀ H ₁₂ O ₄ S (228.3)	1.87 (s, 6H, CH ₃); 7.27–8.0 (m, 5H _{arom}); 10.83 (s, 1H, SO ₃ H)

^a Die Identifizierung erfolgte mittels der ¹H-N.M.R.-Spektren; die Mikroanalyse bereitet wegen der extremen Hygroskopizität der Verbindungen 7 große Schwierigkeiten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Eingang: 13. März 1979
(überarbeitete Fassung: 18. Mai 1979)

* Korrespondenz-Adresse.

** Bezugsquelle: Fluka AG, Buchs, Schweiz.

- K. Hofmann, Teil der *Dissertation*, Universität Stuttgart, 1979.
- C. M. Suter, P. B. Evans, J. M. Kiefer, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 538 (1938).
- C. S. Rondstedt, F. G. Bordwell, *Org. Synth., Coll. Vol. IV*, 846 (1963).
- F. G. Bordwell et al., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2002 (1959).
- C. M. Suter, W. E. Truce, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1105 (1944).
- R. Sperling, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1925.
- M. G. Salomon, D. J. Hennessy, *J. Org. Chem.* **22**, 1649 (1957).
- W. E. Truce, C. C. Alfieri, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2740 (1950).

- H. Zorn, O. Hinterhofer, H. Schindlbauer, *Monatsh. Chem.* **98**, 2406 (1967).
- M. Nagayama, O. Okumura, S. Noda, A. Mori, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 841.
- H. R. Kricheldorf, E. Leppert, *Synthesis* **1975**, 49.
- M. Schmidt, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **95**, 47 (1962).
- R. W. Bott, C. Eaton, T. Hashimoto, *J. Organomet. Chem.* **3**, 442 (1965).
- N. Duffaut, R. Calas, J. Dunogues, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 512.
- C. F. Rybakova, E. M. Panov, I. V. Korandi, *Zh. Obshch. Khim.* **46**, 117 (1975); *J. Gen. Chem. USSR* **46**, 118 (1976).
- M. Schmidt, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **70**, 657 (1958).
- P. Baumgarten, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59**, 1166 (1926).
- F. Muth, in: Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., herausgegeben von E. Müller, Band IX, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, p. 506, und dort zitierte Literatur.
- Methodicum Chimicum*, herausgegeben von F. Korte, Band 7, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1976, p. 718, und dort zitierte Literatur.
- A. Krauss, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1973.
- Y. F. Mezheni, N. Y. Kovganich, *Zh. Obshch. Khim.* **30**, 1755 (1960); *J. Gen. Chem. USSR* **30**, 1738 (1960).