

Fluor-Benzolsulfonsäuretrimethylsilylester

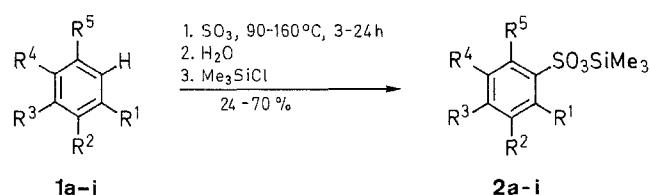
Heiner Johannsen, Peter Sartori*

Fachbereich 6 (Chemie) der Universität -GH- Duisburg, Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg 1, Federal Republic of Germany

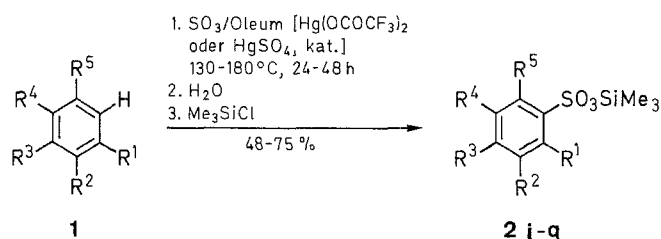
Trimethylsilylesters of Fluorobenzenesulfonic acids

Fluorobenzenesulfonic acids were prepared by electrophilic sulfonation of fluorobenzenes **1**. The acids are obtained as hydrates and converted to their trimethylsilyl esters **2** for characterization.

Es konnte bereits früher gezeigt werden, daß die elektrophile Sulfonierung eine gangbare Methode ist, um fluorsubstituierte Benzolsulfonsäuren herzustellen¹. Wünscht man die gezielte Herstellung fluorsubstituierter Benzolsulfonsäuren, muß Fluor als Substituent bereits in der entsprechenden Ringposition stehen, bevor die Einführung weiterer Substituenten erfolgt. Ein reziprokes Verfahren, das in irgendeiner Weise Fluorid beinhaltet, würde bedeuten, daß das starke Nukleophil F⁻ bereits vorhandene Sulfonatgruppen u.ä. bevorzugt substituiert. Hingegen gewinnt, wie später zu diskutieren sein wird, die nukleophile Substitution zur Herstellung von Tetrasulfonsäuren ihr Gewicht. Durch elektrophile Sulfonierung gelingt so die Herstellung von Fluorbenzol-mono-, di-, und trisulfonsäuren, die in Trimethylsilylester **2a-u** überführt werden.

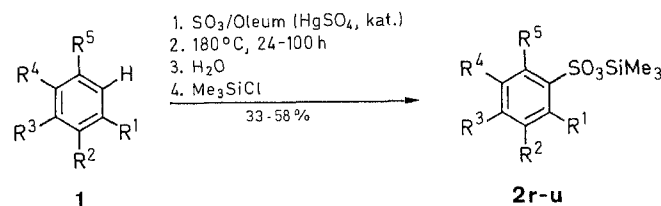


1, 2	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
a	F	F	F	F	F
b	H	F	F	H	H
c	F	H	H	F	H
d	F	F	H	F	F
e	F	F	F	H	F
f	H	H	F	H	H
g	F	H	F	H	F
h	F	F	F	F	H
i	F	H	F	H	H



2	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
j	H	SO ₃ SiMe ₃	F	H	H
k^a	F	SO ₃ SiMe ₃	H	F	H
l	H	F	F	SO ₃ SiMe ₃	H
m	F	SO ₃ SiMe ₃	F	H	F
n	F	SO ₃ SiMe ₃	F	F	F
o	F	H	F	SO ₃ SiMe ₃	H
p	F	F	SO ₃ SiMe ₃	F	F
q	SO ₃ SiMe ₃	F	F	F	F

^a Isomerengemisch nach Sulfonierung



2	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
r	F	SO ₃ SiMe ₃	F	SO ₃ SiMe ₃	F
s	F	SO ₃ SiMe ₃	F	SO ₃ SiMe ₃	H
t	F	SO ₃ SiMe ₃	SO ₃ SiMe ₃	F	H
u	H	SO ₃ SiMe ₃	F	SO ₃ SiMe ₃	H

Im Fall der Fluorbenzole liegen desaktivierte Aromatensysteme vor, bedingt durch den starken -I-Effekt der Fluorsubstituenten, welche (trotz des durch die Rückbindung resultierenden

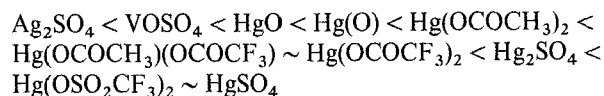
+ M-Effektes) für die elektrophile Zweitsubstitution *ortho*- und *para*-dirigierenden Einfluß ausüben. Hinzu kommt der -I-Effekt einer eventuell schon vorhandenen Sulfonsäuregruppe, welche *meta* dirigiert und auf weitere elektrophile Substitutionsreaktionen deaktivierend wirkt. Als Sulfonierungsmittel kommen stabilisiertes flüssiges Schwefeltrioxid oder 30 %iges Oleum in Frage, die sich mit Vorteil im Bombenrohr umsetzen lassen.

Aufgrund des von Cerfontain² aufgeklärten Reaktionsmechanismus ist Schwefeltrioxid immer im Überschuß anzuwenden, da zunächst überwiegend Pyrosulfonsäure entsteht, welche dann als gemischtes Anhydrid aus Sulfonsäure und Schwefelsäure mit Wasser gespalten werden muß. Ein gegenüber der Pyrosulfonsäure eingestellter Unterschub an Schwefeltrioxid führt fast ausschließlich zur Sulfonbildung. Die auch bei Schwefeltrioxid-Überschuß in gewissem Umfang auftretende Sulfonbildung kann durch Zusatz von einigen mol% Essigsäure zu sulfonierenden Aromaten stark reduziert werden.

Wie sich auch durch ¹³C-NMR-Verschiebungsdaten der isomeren Tetrafluorbenzole und ihrer Monosulfonsäure-trimethylsilylester in Einklang mit deren Sulfonierungsverhalten zeigen ließ, ist die Elektronendichte der einzelnen CH-Gruppen sehr unterschiedlich.

Dies macht sich sehr deutlich im Sulfonierungsverhalten bemerkbar. 1,3,4,5-Tetrafluorbenzol (**1e**) zeigt an den CH-Gruppen die höchste Elektronendichte. Diese C-Atome sind problemlos sowohl zur Mono- als auch zur Disulfonsäure zu substituieren. Im Gegensatz dazu ist 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol (**1d**) gekennzeichnet durch geringere Elektronendichte der beiden H-tragenden C-Atome, einhergehend mit einer schlechteren Sulfonierbarkeit dieses Aromaten zur Mono- und zur Disulfonsäure. Noch verstärkt ist dieser Effekt beim 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol (**1h**) und der entsprechenden Monosulfonsäure. Es ist deshalb verständlich, daß sich derartige Systeme katalytisch unterschiedlich stark beeinflussen lassen.

Von den untersuchten Systemen zeigen vor allem Quecksilber-Verbindungen hohe katalytische Aktivität. Insgesamt ergab sich für die unterschiedliche Wirksamkeit eine Reihenfolge:



Der Einfluß auf die Sulfonierungswirkung scheint also über eine Merkurierungsreaktion zu verlaufen. Überraschend dabei ist, daß Cadmium- und Thalliumverbindungen keinerlei katalytische Aktivität zeigen.

Im allgemeinen läßt sich ein Sulfonierungsgrad von **2r-u** mit den elektrophilen Sulfonierungsreagenzien nicht überschreiten. Nach der wäßrigen Aufarbeitung der nach einer der vorgenannten Methoden erhaltenen Reaktionsgemische liegen die Sulfonsäuren zunächst zwangsläufig als Hydrate vor.

Diese Hydrate sind extrem stabil; wir konnten im Fall der Pentafluorbenzolsulfonsäure schon früher zeigen³, daß diese als reines Hydroxoniumsalz isoliert werden kann. Die Gewinnung der wasserfreien Fluorbenzolsulfonsäuren ist nur in einzelnen Fällen und mit speziellen Methoden auf rein physikalischem Wege möglich. Sulfonsäurehalogenide sind zwar relativ leicht aus den Sulfonsäurehydraten bzw. Alkalisulfonaten erhältlich; sie wiederum sind aber schwer hydrolysierbar.

Wie wir fanden, ist der beste Weg zur Isolierung, Trennung und Reindarstellung der fluoraromatischen Sulfonsäuren, die intermediäre Darstellung ihrer Trimethylsilylester, die auch geeignete Edukte für weitere Derivatisierungen sind. Bei Anwendung eines Überschusses von Chlortrimethylsilan wird hierdurch gleichzeitig eine vollkommene Entwässerung der Hydrate erreicht. Die Trimethylsilylester **2a-u** der Fluorbenzolsulfonsäuren sind gute Silylierungsmittel, in ihrer Aktivität geringer als entsprechende Triflate, aber unter den Aromaten die stärksten Vertreter dieser Verbindungsklasse. Gleichmaßen lassen sich die Silylester

Tabelle 1. Fluorbenzolmonosulfonsäure-trimethylsilylester **2a, d, e** aus Säurehydraten

Edukte		Reaktionsbedingungen		Produkt	Ausbeute (%)	bp (°C)/mbar	Summenformel ^a
Sulfonsäure g (mol)	Me ₃ SiCl g (mol)	Temp. (°C)	Zeit (h)				
C ₆ F ₅ SO ₃ H · 2.5 H ₂ O 29.13 (0.01)	43.27 (0.39)	75–80	18	2a	79	87/0.5 (Fp 31.5)	C ₉ H ₉ F ₅ O ₃ SSi (320.2)
<i>p</i> -C ₆ H ₄ SO ₃ H · 0.9 H ₂ O 3.21 (0.013)	14.04 (0.13)	100	140	2d	65	134/6	C ₉ H ₁₀ F ₄ O ₃ SSi (302.3)
<i>m</i> -C ₆ H ₄ SO ₃ H · H ₂ O u. C ₆ F ₄ (SO ₃ H) ₂ · yH ₂ O (Gemisch) 9.45	31.8 (0.29)	110–115	40	2e	6.5 g	83/0.3	C ₉ H ₁₀ F ₄ O ₃ SSi (302.3)

^a Zufriedenstellende Mikroanalysen erhalten: C ± 0.38, H ± 0.18, S ± 0.11, F ± 0.37; Ausnahme, **2a**: F – 0.49.

Tabelle 2. Fluorbenzolmonosulfonsäure-trimethylsilylester **2b, c, f–i** aus fluorierten Aromaten

Edukte		Reaktionsbedingungen		Produkt	Ausbeute (%)	bp (°C)/mbar	Summenformel ^a
I, g (mol)	SO ₃ (rein) g (mol)	Temp. (°C)	Zeit (h)				
1b , 2.46 (0.022)	10.38 (0.130)	100	21	2b	24	89/0.1	C ₉ H ₁₂ F ₂ O ₃ SSi (266.3)
1c , 7.28 (0.064)	10.28 (0.128)	100	68	2c	70	114–16/1	C ₉ H ₁₂ F ₂ O ₃ SSi (266.3)
1f , 6.3 (0.065)	10.49 (0.131)	90	3	2f	48	79–80/0.01	C ₉ H ₁₃ F ₃ O ₃ SSi (248.2)
1g , 17.57 (0.134)	10.74 (0.135)	100	6	2g	36	76–77/0.01	C ₉ H ₁₁ F ₃ O ₃ SSi (284.2)
1h , 3.24 (0.022)	10.36 (0.129)	110	10	2h	65	54–56/0.01	C ₉ H ₁₀ F ₄ O ₃ SSi (302.2)
1i , 7.35 (0.064)	10.37 (0.129)	110	3.5	2i	35	65/0.01	C ₉ H ₁₂ F ₂ O ₃ SSi (266.3)

^a Zufriedenstellende Mikroanalysen erhalten: C ± 0.38, H ± 0.18, S ± 0.14, F ± 0.37.

direkt in die Sulfonsäurechloride, -amide, Ammoniumsalze sowie gemischte Anhydride mit Carbonsäuren überführen.

Über die von uns bereits beschriebenen Tetrasulfonsäuren des 1,3- wie auch des 1,4-Difluorobenzols hinaus, die durch eine Kombination von elektrophiler und nukleophiler Aromatensubstitution dargestellt wurden, sind noch keine höheren Sulfonierungsgrade als drei bei fluorierten Benzolen realisiert worden. Entsprechende Versuche, durch katalytische Sulfonierung geeigneter Fluorbenzole unter extremen Reaktionsbedingungen (hoher Schwefeltrioxid-Überschuß, hohe Reaktionstemperatur,

lange Reaktionszeiten) oder durch mehrstufige Sulfonierung unter erneutem Einsatz von Di- und Trisulfonsäuren in katalytische Sulfonierungsreaktionen zum Ziel zu kommen, blieben erfolglos. Bei Einsatz von Trimethylsilylestern entsprechender Trisulfonsäuren wird neben der freien Trisulfonsäure Methansulfonsäure in erheblicher Menge nachgewiesen. Offensichtlich sind die Trimethylsilylgruppen vollständig abgebaut worden. Dies entspricht den bereits von Schmidbauer⁴ nachgewiesenen Insertionsreaktionen von Tetraorganosilanen, -germanen und -plumbanen.

Tabelle 3. Spektroskopische und analytische Daten der Monosulfonsäuren **2a–i**

Produkt	Neutralisations- äquivalent (ber.) (g mol ⁻¹)	¹⁹ F-NMR (CCl ₄ o. CDCl ₃) ^a δ, J (Hz)	¹ H-NMR (CCl ₄ /CDCl ₃) δ, J (Hz)	¹³ C-NMR (CDCl ₃ /TMS) δ, J (Hz)
2a	313.6 (320.2)	136.4 (m); -147.1 (m); -160.1 (m)	0.37 (s, SiMe ₃)	–
2b	258.1 (266.3)	130.6 (m); -134.9 (m)	0.24 (s, 9H, SiMe ₃); 7.47 (m, 3H, H _{arom})	–
2c	264.9 (266.3)	-117.3 (m)	0.29 (s, 9H, SiMe ₃); 7.27 (m, 3H, H _{arom})	–
2d	294.2 (302.3)	-136.7 (m); -137.3 (m)	0.35 (s, 9H, SiMe ₃); 7.32 (m, 1H, H _{arom})	–
2e	301.9 (302.3)	-110.1 (m); -124.3 (m); -128.9 (m); -162.5 (m)	0.29 (s, 9H, SiMe ₃); 6.89 (m, 1H, H _{arom})	–
2f	241.9 (248.2)	105.32 (tt, ⁴ J _{FH} = 5.2, ³ J _{FH} = 8.18)	0.04 (s, 9H, SiMe ₃); 6.94 (t, ³ J _{FH} = 8, 2H); 7.64 (dd, ⁴ J _{FH} = 4, ³ J _{FH} = 8, 2H)	–
2g	277.3 (284.2)	-98.98 (⁴ J _{FF} = 8.5, ³ J _{FH} = 10.7); -103.58 (⁴ J _{FF} = 8.5, ³ J _{FF} = 10.7)	0.17 (s, 9H, SiMe ₃); 6.72 (dt, 2H)	–
2h	297.0 (302.2)	-134.39 (m, 1F); -136.44 (m, 1F); -147.33 (m, 1F); -152.60 (m, 1F)	0.17 (s, 9H, SiMe ₃); 7.15 (m, 1H, H _{arom})	145.2 (dm, ¹ J _{CF} = 251.3, C-3/C-2); 141.47 (dm, ¹ J _{CF} = 257.2, C-4/C-3); 126 (m, C-1); 111.42 (dm, ³ J _{CF} = 3.6, ² J _{CF} = 22.5, C-6)
2i	266.5 (266.2)	-100.65 (m, 1F); -164.3 (m, 1F)	0.42 (s, 9H, SiMe ₃); 6.93 (m, 2H _{arom}); 7.20 (m, 1H _{arom})	166 (dd, ³ J _{CF} = 11.2, ¹ J _{CF} = 257.0, C-4); 160.0 (dd, ³ J _{CF} = 12.7, ¹ J _{CF} = 260.0, C-2); 131.0 (dd, ⁴ J _{CF} = 1.6, ² J _{CF} = 10.7, C-1); 124.8 (dd, ³ J _{CF} = 3.8, ³ J _{CF} = 14.5, C-6); 115.0 (dd, ⁴ J _{CF} = 3.8, ² J _{CF} = 22.1, C-5)

^a Externer Standard = CCl₃F.

Tabelle 4. Fluorbenzol-disulfonsäuresilylester **2j–g** aus Fluoraromaten

Edukte		Reaktionsbedingungen		Produkt	Ausbeute (%)	bp (°C)/mbar und/oder mp (°C)	Summenformel ^a
I, g (mol)	SO ₃ , g (mol)	Temp. (°C)	Zeit (h)				
1f , 1.83 (0.019)	9.94 (0.124)	100, 150	1, 3	2j	44	157–59/0.02	C ₁₂ H ₂₁ FO ₆ S ₂ Si ₂ (400.6)
1k , 2.16 (0.0189)	9.09 (0.114)	100	21	2k	67	subl. 118/0.1 62–63	C ₁₂ H ₂₀ F ₂ O ₆ S ₂ Si ₂ (418.6)
aus Ansatz für 2b				2l	28	154–56/0.1	C ₁₂ H ₂₀ F ₂ O ₆ S ₂ Si ₂ (418.6)
aus Ansatz für 2c				2m	0.7 g	subl. 120–160/0.1 98–100	C ₁₂ H ₁₈ F ₄ O ₆ S ₂ Si ₂ (454.6)
1i , 2.40 (0.021)	10.01 (0.125)	180	48	2n	63	subl. 120–160/0.1 66–68	C ₁₂ H ₂₀ F ₂ O ₆ S ₂ Si ₂ (418.6)
1d , 3.14 (0.021)	10.04 (0.125) + 0.002 mol H ₂ SO ₄ oder Hg(OCOCF ₃) ₂	180	24	2o	54	141–43	C ₁₂ H ₁₈ F ₄ O ₆ S ₂ Si ₂ (454.4)
1h , 3.15 (0.021)	10.21 (0.128)	180	24	2p	60	subl. 120–160/0.1 74–75	C ₁₂ H ₁₈ F ₄ O ₆ S ₂ Si ₂ (454.4)

^a Zufriedenstellende Mikroanalysen erhalten: C ± 0.28, H ± 0.20, S ± 0.13, F ± 0.27.

Chemikalien: Fluoraromaten, Fa. Bristol Organics Ltd.; ClSiMe₃, Lewatit S100, BaCl₂, Bayer AG.

Geräte und Methoden: Elementaranalysen: C, H, N, S mit Elementanalysator Carlo Erba 1106. Fluorid direkt potentiometrisch mit ionensensitiver Fluorid-Elektrode (94-09) und Standard-Referenz-Elektrode (90-01) von Orion Research nach Schöniger-Aufschluß. ¹⁹F-NMR-Spektren: Geräte Perkin Elmer R12 B, Bruker WP 80 SY, Bruker WM 300. ¹H-NMR-Spektren: Geräte Varian EM 360 A, Jeol JNM-PM X 60 SI, Bruker WP 80 SY. ¹³C-NMR Spektren: Geräte Bruker WP 80 SY, Bruker WM 300. IR Spektren: Die Aufnahmen erfolgen mit dem Infrarot-Spektrometer 577 G der Firma Perkin Elmer, im Spektralbereich von 4000–200 cm⁻¹. Flüssigkeiten werden zwischen KBr-Platten kapillar vermessen, Feststoffe werden entweder mit KBr verrieben und verpreßt oder zwischen zwei AgCl- bzw. KBr-Preßlinge gebracht, verpreßt („sandwich“) und vermessen (Tabelle 8).

Neutralisationsäquivalent (NÄ): Die zu untersuchende Substanz wird nach genauer Einwaage hydrolysiert, mit 0.1 N NaOH gegen Phenolphthalein auf Rotfärbung und mit 0.1 N H₂SO₄ auf farblos titriert (indirekte Methode):

$$N\ddot{A} = \frac{m}{c \cdot v} [g \cdot mol^{-1} (OH^{-})]$$

m = Einwaage in mg

c = Konzentration der NaOH-Lösung in mol OH⁻ mL⁻¹

v = Verbrauch NaOH – Verbrauch H₂SO₄ Lösung in mL.

Tabelle 5. Spektroskopische und analytische Daten der Disulfonsäuretrimethylsilylester **2j–q**

Produkt	Neutralisations- äquivalent (ber.) (g · mol ⁻¹)	¹⁹ F-NMR (CCl ₄ o. CD ₃ CN) ^a δ, J (Hz)	¹ H-NMR (CCl ₄ /CD ₃ CN/CDCl ₃) δ, J (Hz)
2j	197.7 (200.3)	–103.1 (m, C ₆ H ₃ F ₂)	0.22 [s, 18H (SiMe ₃) ₂]; 7.37 (t); 7.97 (m); 8.19 (m, 3H _{arom})
2k	207.3 (209.3)	–112.5 (m, Isomere C ₆ H ₄ F ₂)	0.1 [s, 18H (SiMe ₃) ₂]; 7.64 (m, 2H _{arom})
2l	206.1 (209.3)	–127.5 (m); –131.5 (m)	0.34 [s, 18H, (SiMe ₃) ₂]; 8.10 (m, 2H _{arom})
2m	212.2 (218.3)	–95.2 (dd, 2F); –98.9 (dt, 1F, ⁴ J _{FF} = 4.5)	0.34 [s, 18H, (SiMe ₃) ₂]; 6.95 (m, 1H _{arom})
2n	216.5 (227.3)	–107.3 (m); –121.9 (m); –159.6 (m)	0.49 [s, (SiMe ₃) ₂]
2o	206.4 (209.3)	–91.6 (t, 2F, ³ J _{FF} = 8.5)	0.43 [s, 18H, (SiMe ₃) ₂]; 7.20 (t, 1H _{arom} , ³ J _{FH} = 8.8); 8.50 (t, 1H _{arom} , ⁴ J _{HF} = 7.2)
2p^b	229.3 (227.2)	–134.4 (s, 4F)	0.55 [s, (SiMe ₃) ₂]
2q^b	227.0 (227.2)	–127.7 (m, 2F); –144.7 (m, 2F)	0.07 [s, (SiMe ₃) ₂]

^a Externer Standard: CCl₃F.

^b ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 145.24 (m, ¹J_{CF} = 263.3 Hz, C –2, 3, 5, 6); 125.29 (m, C –1,4).

^c ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 146.6 (m, ¹J_{CF} = 266.6 Hz, C-3, 6); 143.0 (m, ¹J_{CF} = 266.6 Hz, C-4, 5); 124.8 (m, C –1, 4).

Tabelle 6. Fluorbenzol-trisulfonsäuretrimethylsilylester **2r–u** aus Fluoraromaten

Edukte		Reaktionsbedingungen		Pro- dukt	Aus- beute (%)	mp (°C)	Summenformel ^a
I, g (mol)	SO ₃ (in Oleum) g (mol)	Temp. (°C)	Zeit (h)				
Ig , 1.45 (0.011)	10.6 (0.132)	220	185	2r	53	144–46	C ₁₅ H ₂₇ F ₃ O ₉ S ₃ Si ₃ (588.9)
Ii , 1.99 (0.017)	10.8 (0.14) (in Oleum + HgSO ₄ kat.)	200	48	2s	33	125–26	C ₁₅ H ₂₈ F ₂ O ₉ S ₃ Si ₃ (570.8)
Ic , 1.34 (0.014)	10.8 (0.14) (in Oleum + HgSO ₄ kat.)	180	100	2t	58	91–92	C ₁₅ H ₂₉ FO ₉ S ₃ Si ₃ (552.8)
If , 1.71 (0.015)	12.2 (0.152)	200	67	2u	50	83–84	C ₁₅ H ₂₈ F ₂ O ₉ S ₃ Si ₃ (570.6)

^a Zufriedenstellende Mikroanalysen erhalten: C ± 0.22, H ± 0.22, S ± 0.22, F ± 0.30.

Tabelle 7. Spektroskopische und analytische Daten der Trisulfonsäuretrimethylsilylester **2r–u**

Produkt	Neutralisations- äquivalent (ber.) (g · mol ⁻¹)	¹⁹ F-NMR (CD ₃ CN) ^a δ, J (Hz)	¹ H-NMR (CD ₃ CN/TMS) δ, J (Hz)
2r	195.8 (196.3)	–93.3 (s, 3F)	0.42 [s, (SiMe ₃) ₃]
2s	188.6 (190.28)	–92.35 (d, 2F, ⁴ J _{FH} = 7.1)	0.50 [s, 27H, (SiMe ₃) ₃]; 8.65 (t, 1H _{arom} , ⁴ J _{FH} = 7.0)
2t	181.5 (184.22)	–98.7 (t, 1F, ⁴ J _{FH} = 6.0)	0.50 [s, 27H, (SiMe ₃) ₃]; 8.6 (d, 2H _{arom} , ⁴ J _{FH} = 6.0)
2u	189.9 (190.22)	–137.45 (dd, 1F, ⁵ J _{FF} = 16.6, ⁴ J _{FH} = 4.6); –138.7 (dd, 1F, ⁵ J _{FF} = 16.6, ³ J _{FH} = 9.2)	0.45 [s, 27H, (SiMe ₃) ₃]; 7.93 (dd, 1H _{arom} , ³ J _{HF} = 10.0, ⁴ J _{HF} = 5.0)

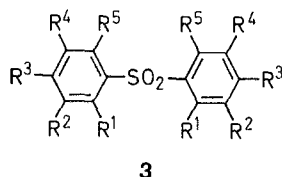
^a Externer Standard: CCl₃F.

Tabelle 8. IR-Absorptionen der Verbindungen 2a–u

Produkt	Probentechnik	Absorptionsmaxima ν (cm ⁻¹)	Produkt	Probentechnik	Absorptionsmaxima ν (cm ⁻¹)
2a	KBr, kap.	2960 (w), 2900 (w), 1640 (m), 1480 (s), 1370 (m), 1305 (m), 1260 (m), 1225 (m), 1190 (m), 1105 (m), 1055 (w), 1025 (w), 985 (s), 850 (m), 765 (w), 730 (w), 625 (m), 580 (w), 515 (w)	2k	AgCl „sandwich“	3110 (m), 3090 (w), 3060 (vw), 2980 (m), 2910 (vw), 1600 (m), 1580 (s), 1400 (s), 1390 (sh), 1355 (s), 1290 (sh), 1260 (s), 1200 (s), 1180 (s), 1090 (m), 970 (s), 860 (s), 840 (s), 770 (m), 730 (m), 695 (m), 665 (m), 640 (s), 610 (m), 530 (m), 510 (sh), 460 (m), 395 (m)
2b	KBr, kap.	3120 (vw), 3060 (w), 2960 (w), 2900 (vw), 1610 (m), 1510 (s), 1420 (m), 1355 (s), 1280 (s), 1260 (s), 1215 (m), 1175 (s), 1120 (m), 1075 (m), 960 (s), 910 (m), 850 (s), 775 (m), 700 (m), 670 (w), 620 (m), 590 (m), 525 (w)	2l	KBr, kap.	3080 (w), 2960 (m), 2900 (vw), 1605 (m), 1510 (sh), 1485 (s), 1420 (s), 1360 (s), 1280 (s), 1260 (s), 1240 (m), 1205 (m), 1180 (s), 1090 (m), 980 (sh), 955 (s), 935 (sh), 860–840 (s), 770 (m), 745 (w), 730 (m), 640 (m), 625 (m), 590 (s), 525 (w), 500 (vw)
2c	KBr, kap.	3110 (vw), 3080 (w), 2960 (w), 2900 (vw), 1600 (w), 1480 (s), 1410 (m), 1355 (s), 1295 (m), 1255 (m), 1180 (s), 1120 (m), 1090 (m), 1060 (m), 1035 (w), 960 (s), 910 (m), 885 (sh), 860–840 (s), 815 (sh), 765 (m), 705 (m), 615 (m), 570 (w), 550 (w), 530 (w), 490 (vw)	2m	KBr, kap.	3095 (w), 3080 (w), 2980 (w), 2900 (w), 1700 (w), 1610 (s), 1585 (s), 1510 (w), 1435 (sh), 1430 (s), 1360 (s), 1260 (s), 1200 (sh), 1190 (s), 1160 (m), 1125 (m), 1080 (s), 1060 (s), 960 (s), 850 (s), 770 (s), 750 (w), 700 (w), 665 (m), 600 (w), 580 (w), 565 (s)
2d	KBr, kap.	3105 (w), 3085 (w), 2985 (w), 2900 (w), 1635 (w), 1610 (m), 1510 (sh), 1500 (s), 1485 (sh), 1435 (m), 1370 (s), 1275 (sh), 1255 (s), 1230 (m), 1185 (s), 1135 (w), 1090 (w), 1070 (w), 1055 (w), 965 (s), 935 (s), 890 (sh), 850 (s), 770 (m), 735 (m), 710 (w), 690 (w), 655 (w), 620 (s), 570 (w), 550 (w), 505 (w)	2n	KBr „sandwich“	2970 (w), 2900 (vw), 1635 (m), 1600 (m), 1495 (s), 1450 (vw), 1390 (w), 1360 (s), 1250 (s), 1170 (s), 1100 (s), 1350 (m), 915 (m), 775 (m), 755 (sh), 745 (m), 640 (m), 580 (s), 530 (m)
2e	KBr, kap.	3090 (w), 2985 (w), 2900 (w), 1635 (s), 1605 (s), 1510 (s), 1445 (s), 1415 (w), 1385 (m), 1365 (s), 1305 (w), 1250 (s), 1185 (s), 1160 (m), 1090 (s), 1060 (s), 960 (s), 850 (s), 845 (w), 830 (w), 770 (m), 705 (sh), 695 (m), 665 (s), 645 (m), 580 (m), 560 (m)	2o	AgCl „sandwich“	3100 (w), 3055 (w), 2965 (w), 1590 (s), 1475 (m), 1413 (m), 1350 (s), 1260 (s), 1230 (m), 1175 (s), 1120 (w), 1035 (m), 955 (m), 860 (s), 770 (m), 750 (w), 700 (vw), 680 (vw), 650 (s), 630 (w), 575 (m), 555 (m), 515 (w), 475 (w), 400 (w), 380 (m)
2f	KBr, kap.	3095 (vw), 3070 (vw), 2960 (vw), 2895 (vw), 1590 (m), 1490 (m), 1405 (w), 1345 (s), 1290 (m), 1260 (s), 1235 (m), 1185 (s), 1155 (m), 1095 (m), 945 (s), 850 (s), 765 (m), 715 (w), 690 (w), 660 (w), 605 (w), 565 (s)	2p	Nujol/Kel-F Suspension	2980 (m), 2900 (w), 1500 (m), 1490 (m), 1405 (w), 1280 (s), 1260 (s), 1220 (w), 1185 (s), 1065 (m), 990 (m), 975 (m), 860 (m), 770 (m), 725 (w), 680 (w), 625 (s), 545 (w), 520 (m)
2g	KBr, kap.	3095 (w), 2980 (vw), 2900 (vw), 1640 (m), 1610 (s), 1600 (s), 1515 (vw), 1480 (sh), 1445 (s), 1430 (sh), 1360 (s), 1260 (s), 1235 (m), 1190 (s), 1175 (sh), 1135 (m), 110 (m), 1040 (s), 1005 (m), 955 (s), 850 (s), 765 (m), 690 (m), 660 (m), 625 (m), 595 (w), 575 (m), 550 (s), 510 (m)	2q	AgCl „sandwich“	2960 (m), 2900 (w), 1600 (m), 1500 (m), 1455 (s), 1370 (s), 1350 (m), 1325 (m), 1260 (s), 1190 (s), 1120 (m), 1055 (s), 975 (s), 850 (s), br., 765 (m), 705 (w), 675 (w), 625 (m) br., 520 (m), 470 (w)
2h	KBr, kap.	3090 (w), 2985 (w), 1625 (m), 1515 (s), 1485 (s), 1420 (w), 1365 (s), 1340 (s), 1265 (s), 1200 (sh), 1185 (s), 1105 (s), 1055 (w), 1025 (s), 960 (s), 850 (s), br), 770 (m), 725 (m), 715 (m), 700 (w), 670 (w), 650 (sh), 625 (s), 600 (m), 570 (w), 525 (w)	2r	AgCl „sandwich“	2960 (m), 2900 (w), 1650 (w), 1610 (sh), 1585 (s), 1430 (s), 1355 (s), 1260 (s), 1210 (sh), 1185 (s), 1145 (m), 1100 (s), 1085 (m), 1060 (m), 970 (s), 850 (s), 765 (s), 650 (s), 600 (m), 570 (s), 530 (m)
2i	KBr, kap.	3100 (w), 2960 (m), 1605 (s), 1490 (s), 1430 (m), 1355 (s), 1308 (w), 1280 (m), 1260 (m), 1240 (w), 1190 (s), 1150 (s), 1137 (m), 1080 (s), 960 (s), br), 770 (m), 740 (w), 700 (m), 665 (m), 625 (m), 560 (s), 520 (w)	2s	AgCl „sandwich“	3095 (w), 2980 (w), 2910 (w), 1590 (m), 1455 (m), 1415 (w), 1365 (s), 1295 (m), 1260 (s), 1185 (s), 1150 (m), 1065 (m), 965 (s), 850 (s), 780 (w), 700 (m), 580 (m)
2j	KBr, kap.	3100 (w), 3050 (sh), 2960 (w), 2900 (vw), 1600 (m), 1480 (s), 1460 (sh), 1395 (m), 1355 (s), 1295 (vw), 1260 (s), 1240 (sh), 1195 (s), 1180 (s), 1140 (w), 1100 (m), 1070 (m), 960–945 (s), 860–835 (s), 765 (m), 725 (w), 700 (vw), 665 (vw), 615 (m), 575 (m), 540 (m)	2t	AgCl „sandwich“	3090 (w), 2980 (w), 1595 (m), 1460 (m), 1400 (w), 1355 (s), 1260 (s), 1215 (m), 1175 (s), 1140 (w), 1090 (m), 1035 (w), 965 (s), 910 (w), 855 (s), 765 (m), 740 (m), 665 (w), 580 (s), 520 (w)
			2u	AgCl „sandwich“	3085 (m), 2980 (m), 1585 (m), 1440 (m), 1380 (s), 1350 (s), 1300 (w), 1260 (s), 1215 (m), 1185 (s), 1125 (m), 1010 (m), 965 (sbr), 850 (sbr), 800 (sh), 745 (w), 700 (m), 660 (m), 630 (m), 585 (m), 550 (w), 530 (w), 515 (w), 480 (m), 410 (m), 390 (m), 370 (w)

Monosulfonsäuren und ihre Trimethylsilylester 2a-i; allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Bombenrohr (26 mm i.D., 32 m a.D. Länge ca. 650 mm, Duran 50) wird, in einer Reagenzglasampulle abgeschmolzen, eine definierte SO₃-Menge (10 g, 0.125 mol) eingebracht, das Rohr bei ca. 40–50 °C auf ca. 0.02 mbar evakuiert, mit Ar belüftet, das zu fluorierende Fluorbenzol (0.01 mol) unter Argon eingebracht und das Rohr nach Einfrieren in fl. N₂ bei ca. 30 mbar abgeschmolzen. Nach Zerschlagen der SO₃-Ampulle wird im Sandbad schrittweise auf die Endtemperatur aufgeheizt, (50 °C Intervalle/h). Nach Ende der Reaktionszeit wird mit Trockeneis gekühlt, das Bombenrohr geöffnet und der Inhalt vorsichtig mit vorgekühltem Wasser hydrolysiert, anschließend ca. 1 h auf 70–80 °C erwärmt, nach Abkühlen etwa gebildete Diarylsulfone **3** abfiltriert bzw. durch Extraktion mit CHCl₃ oder CH₂Cl₂ entfernt⁵. Die verdünnte wäßrige Lösung wird bis zur vollständigen Fällung von H₂SO₄ mit gesättigter BaCl₂-Lösung versetzt, filtriert, das klare Filtrat mit Ionenaustauscher Lewatit S 100 behandelt (batch oder Säule) und der Austauscher neutral gewaschen. Die resultierende Lösung wird bis zum Auftreten eines Kristallbreis bei etwa 60 °C/40 mbar eingengt. Die resultierenden Säurehydrate werden i. A. direkt zu den Trimethylsilylester umgesetzt, indem sie mit einem Überschuß an ClSiMe₃ unter Feuchtigkeitsausschluß am Rückfluß erhitzt werden, bis die HCl-Entwicklung beendet ist. Dann wird mittels einer G4-Vacuumfritte filtriert und der Trimethylsilylester nach Abdestillieren des Überschusses an ClSiMe₃ und des gebildeten Me₃SiOSiMe₃ bei 120 °C Badtemperatur unter Normaldruck entweder durch fraktionierende Destillation, Sublimation oder Kristallisation isoliert. Die Ester sind extrem hydrolyseempfindlich. Die Ausbeuteangaben in Tabelle 1 beziehen sich auf zwischenisierte Säurehydrate, die Angaben in Tabelle 2 auf direkt aufgearbeitete Reaktionsansätze der Fluoraromaten (Tabelle 3).



3	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
a	F	F	F	F	F
b	H	H	F	H	H
c	F	H	F	H	F
d	F	H	F	H	H

Disulfonsäuren und ihre Trimethylsilylester (2j-q); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Arbeitstechnik wie unter Monosulfonsäuren beschrieben, das molare Verhältnis Aromat:SO₃ im Edukt wird auf etwa 1:6 eingestellt, und das ggf. im Isomerengemisch bzw. Gemisch Mono-disulfonsäure auftretende Säurehydrat zum Trimethylsilylester(gemisch) umgesetzt und destillativ getrennt. Bei Zusatz von katalytischen Mengen an HgSO₄ oder Hg(OCOCF₃)₂ wird nach Hydrolyse des Reaktionsansatzes bei

70–80 °C H₂S bis zur vollständigen Fällung von HgS eingeleitet, filtriert und das Filtrat nach Verkochen von restlichem H₂S weiterverarbeitet (Tabelle 4 und 5).

2,4,6-Trifluorbenzol-1,3-di(sulfonsäure-trimethylsilylester) (2 m); typische Arbeitsvorschrift:

1,3,5-Trifluorbenzol (**1 g**; 2.81 g, 0.0213 mol) wird mit SO₃ (10.23 g, 0.128 mol) 28 h bei 200 °C im Bombenrohr umgesetzt. Nach Abkühlen wird mit Eiswasser (200 mL) hydrolysiert, mit ges. Na₂CO₃-Lösung neutralisiert und auf 600 mL verdünnt. Nach Ansäuern mit verdünnter HCl wird bei 60–70 °C mit BaCl₂-Lösung bis zur vollständigen Fällung von BaSO₄ versetzt und filtriert. Nach Einengen des Filtrats auf 80 mL kann als erste Fraktion ein Gemisch aus Na- und Ba-1,3,5-Trifluorbenzol-trisulfonat isoliert werden, das nach Ionenaustausch C₆F₃(SO₃H)₃ ergibt; Ausbeute: 2.41 g (30%). Das Filtrat der ersten Fraktion wird unter NMR-Kontrolle fraktioniert kristallisiert und liefert schließlich als leichter lösliche Fraktion Na- bzw. Ba-2,4,6-Trifluorbenzol-1,3-di(sulfonat). Dieses liefert nach Ionenaustausch die freie Sulfonsäure als 2.8 Hydrat. C₆HF₃(SO₃H)₂ · 2.8H₂O und ClSiMe₃ werden im molaren Verhältnis 1:10 42 h bei 80–110 °C zu **2 m** umgesetzt; Ausbeute: 8.15 g (76%).

Trisulfonsäuren und ihre Trimethylsilylester 2r-u; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Arbeitstechnik wie unter Disulfonsäuren beschrieben. Zur Sulfonierung bei 180 °C Rk.-Temp. und 24 h Rk.-Zeit molare Verhältnisse Aromat:SO₃ bei **2r**, 1:6 (Umsatz 70%) bzw. 1:12 (Umsatz quant.), bei **2s**, 1:8 (Umsatz 38%, nicht steigerungsfähig bei Erhöhung SO₃-Einsatz); bei **2t**, 1:10 (Umsatz 17%, nicht steigerungsfähig bei Erhöhung SO₃-Einsatz). Eine Verbesserung der Ergebnisse läßt sich durch Verwendung von Oleum (30% SO₃) und Anwesenheit von 10 mol% HgSO₄ oder Hg(OCOCF₃)₂ erreichen. (Umsätze ¹⁹F-NMR-spektroskopisch ermittelt). (Siehe Tabelle 6 und 7).

Die IR Daten von **2a–u** sind auf Tabelle 8 angegeben.

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung Nordrhein-Westfalen und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Der BAYER AG danken wir für Chemikalien.

Received: 4 December 1987; revised: 29 April 1988

- (1) Sartori, P., Bauer, G. *J. Fluorine Chem.* **1979**, *14*, 202.
- (2) Cerfontain, H., Kolberg-Telder, A., Voorspuy, W.A.Z. *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 1574.
- (3) Debus, K. *Dissertation*, Universität Aachen, 1972.
- (4) Schmidbaur, H., Sechser, L., Schmidt, M. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *15*, 77.
- (5) mp: **3a**, 96–98 °C; **3b**, 87–89 °C; **3c**, 180 °C (subl.); **3d**, 139–141 °C.