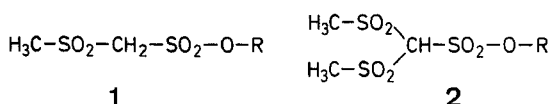


Methylsulfonylmethansulfonsäure und Bis-[methylsulfonyl]-methansulfonsäure

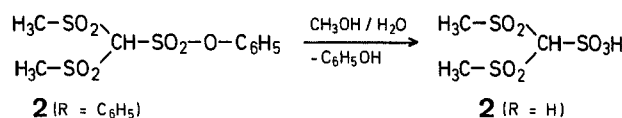
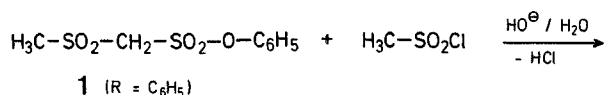
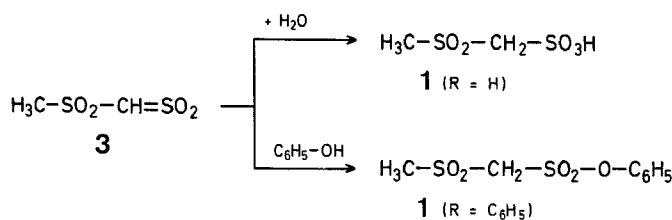
A. SENNING

Chemisches Institut der Universität Aarhus,
DK-8000 Århus C, Dänemark

Im Zusammenhang mit Arbeiten über substituierte Methansulfonsäure-Derivate^{1,2,3} interessierten uns auch die Methylsulfonylmethansulfonsäure **1** (R = H) und die Bis-[methylsulfonyl]-methansulfonsäure **2** (R = H).



Als Ausgangsmaterial zur Herstellung von **1** und **2** bot sich das erstmals von Opitz et al.⁴ erhaltene Methylsulfonylsulfen **3** an. Bei den im folgenden beschriebenen Synthesen fällt vor allem auf, daß die Verbindungen **2** unter Bedingungen erhalten werden, die im Vergleich zu den bei α -Acylierungen von Sulfonsäure-Derivaten üblichen^{5,6} außerordentlich mild sind. In den ¹H-N.M.R.-Spektren von **1** ist eine „long-range“-Kopplung über die Sulfon-Gruppe hinweg erkennbar.



Natriummethylsulfonylmethansulfonat (1, R = Na):

Zu einem Gemisch von Triäthylamin (240 ml, 1.50 mol) und wasserfreiem Acetonitril (400 ml) läßt man im Laufe von 30 min bei -40° unter Rühren Methansulfonylchlorid (114.0 g, 1.00 mol) zutropfen. Man rührt noch 1 Stunde und läßt dann zu der so erhaltenen Lösung von **3** bei -40° Wasser (9.0 ml, 0.50 mol) zutropfen. Nach weiteren 15 min Rühren wird vom Triäthylaminhydrochlorid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Nach Zusatz von 2 N Natronlauge (500 ml) erhält man das Natriumsalz als Monohydrat; Ausbeute: 60.0 g (56%); F: 235–240; nach Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser, F: 239–241°.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}_5\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ber. C 11.22 H 3.28 Na 10.74 S 29.94 (214.2) gef. 11.61 2.93 10.93 30.16

¹H-N.M.R. (D_2O , DSS): $\delta_{\text{CH}_3} = 3.77$ (t, $J = 0.8$ Hz), $\delta_{\text{CH}_2} = 5.22$ ppm (q, $J = 0.8$ Hz).

Silber-methylsulfonylmethansulfonat (1, R = Ag):

Das oben erhaltene Natriumsalz (40.0 g, 0.187 mol) wird in Wasser (1000 ml) gelöst und auf eine Kationenaustauscher-Säule (Amberlite IR 120 in der sauren Form) gegeben. Die so erhaltene wäßrige Lösung der freien Methylsulfonylmethansulfonsäure wird mit einem Überschuß von Silbercarbonat digeriert, das unverbrauchte Silbercarbonat abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft, wobei die Temperatur 60° nicht übersteigen darf. Beim Anreiben mit Methanol erhält man das rohe Silbersalz:

Ausbeute: 46.3 g (88%); F: 182–191°. Nach Umkristallisieren aus Methanol, F: 186–190°.

$C_2H_5AgO_5S_2$	ber.	C 8.55	H 1.79	Ag 38.38	S 22.83
(281.1)	gef.	8.67	2.38	38.37	22.16

Phenyl-methylsulfonylmethansulfonat (1, R = C₆H₅):

Zu einer wie oben bereiteten Lösung von **3** (0.50 mol) in Acetonitril läßt man unter Rühren bei –40° eine Lösung von Phenol (47.0 g, 0.50 mol) in Acetonitril tropfen. Nach weiteren 3 Stunden Rühren in der Kälte wird das Reaktionsgemisch über Nacht im Kältebad belassen, so daß es bis zum nächsten Morgen langsam Zimmertemperatur annimmt. Nach Filtrieren und Eindampfen des Filtrates im Vakuum wird der ölige Rückstand mit Wasser (500 ml) versetzt und mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Aus der organischen Phase erhält man nach Trocknen und Eindampfen im Vakuum einen Rückstand, der aus Äther/Acetonitril umkristallisiert wird; Ausbeute: 66.5 g (53%); F: 71.5–73°. Eine analysenreine Probe hat nach Umkristallisieren aus Äthanol F: 72–74°.

$C_8H_{10}O_5S_2$	ber.	C 38.39	H 4.03	S 25.63
(250.3)	gef.	38.23	4.03	25.50

¹H-N.M.R. (CDCl₃, TMS): δ_{CH_3} = 3.25 (t, J = 0.8 Hz), δ_{CH_2} = 4.74 (q, J = 0.8 Hz), $\delta_{C_6H_5}$ = 7.40 ppm (s).

(4-Nitro-phenyl)-methylsulfonylmethansulfonat

(1, R = 4-NO₂-C₆H₄):

Analog zur obigen Reaktion mit *p*-Nitrophenol; Ausbeute: 52%; F: 120–122° (aus Äther/Acetonitril).

$C_8H_9NO_7S_2$	ber.	C 32.55	H 3.07	N 4.74	S 21.71
(295.3)	gef.	32.54	2.98	4.71	21.59

Phenyl-bis-[methylsulfonyl]-methansulfonat (2, R = C₆H₅):

Zu einem auf –10° gekühlten Gemisch von **1** (R = C₆H₅) (50.0 g, 0.20 mol), Natriumhydroxid (8.0 g, 0.20 mol) und Wasser (150 ml) läßt man langsam unter Rühren Methansulfonylchlorid (22.8 g, 0.20 mol) tropfen. Nach weiteren 10 min Rühren filtriert man 27.0 g nichtumgesetztes Ausgangsmaterial ab und säuert das Filtrat mit Salzsäure an. Der Sulfonsäureester fällt aus; Ausbeute: 27.8 g (42%); F: 161–163°. Eine Umkristallisation aus Äthylacetat verändert den Schmelzpunkt praktisch nicht; F: 161–162.5°.

$C_{10}H_{12}O_7S_3$	ber.	C 32.91	H 3.69	S 29.30
(328.4)	gef.	33.06	3.76	28.81

¹H-N.M.R. (DMSO-*d*₆, TMS): δ_{CH_3} = 2.82 (s), $\delta_{C_6H_5}$ = 7.36 (s), δ_{CH} = 10.43 ppm (s).

Bis-[methylsulfonyl]-methansulfonsäure (2, R = H):

Verbindung **2**, R = C₆H₅, (65.7 g, 0.20 mol) wird in Methanol (500 ml) gelöst und 30 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Methanols nimmt man mit Wasser auf, äthert das Phenol aus und dampft die wäßrige Phase im Vakuum ein. Der Rückstand wird aus Acetonitril/Wasser umkristallisiert; Ausbeute: 47.2 g (94%); F: 322–324 (Zers.). Die Analysendaten deuten auf ein Sesquihydrat.

$C_3H_8O_7S_3 \cdot 1.5 H_2O$	ber.	C 12.90	H 3.97	S 34.42
(279.2)	gef.	13.13	3.91	34.39

Ammonium-bis-[methylsulfonyl]-methansulfonat (2, R = NH₄):

Die Sulfonsäure **2**, R = H, (1.0 g, 0.036 mol) wird mit konz. wäßrigem Ammoniak übergossen und das Gemisch im Vakuum eingedampft. Das zurückbleibende Ammoniumsalz wird zweimal aus Äthanol/Wasser umkristallisiert; Ausbeute: 0.9 g (93%); F: 279–282°.

$C_3H_{11}NO_7S_3$	ber.	C 13.38	H 4.11	N 5.20	S 35.72
(269.3)	gef.	13.16	4.00	5.21	35.51

Eingang: 18. Januar 1973

² A. Senning, R. Bierling, D. Steinhoff, G. Troßmann. *DOS*. 2046089 (1972), Bayer AG; *C.A.* **77**, 4899 (1972).

³ A. Senning, H. C. Buchholt, R. Bierling, D. Steinhoff, G. Troßmann, *DOS*. 2060551 (1972), Bayer AG; *C.A.* **77**, 87913 (1972).

⁴ G. Opitz, *Angew. Chem.* **79**, 161 (1967); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **6**, 107 (1967).

⁵ W. E. Truce, L. W. Christensen, *J. Org. Chem.* **35**, 3968 (1970).

⁶ B. Loev, F. Dowalo, I. M. Fried, M. M. Goodman, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 817.

¹ A. Senning, H. C. Buchholt, R. Bierling, D. Steinhoff, G. Troßmann, *DOS*. 2046087 (1972), Bayer AG; *C.A.* **77**, 19697 (1972).