Untersuchungen zur Säurestärke von Alkanpolysulfonsäuren

Investigations on the Acid-Strength of Alkanepolysulfonic Acids

Ralf Jüschke, Peter Sartori*

Fachbereich 6 Anorganische Chemie der Gerhard-Mercator-Universität, GH Duisburg,
D-47048 Duisburg

Z. Naturforsch. **51 b**, 1691–1700 (1996); eingegangen am 15. August 1996

Alkanesulfonic Acids, Acidity, ^{29}Si NMR Spectra

The acid strength of alkanepolysulfonic acids was measured using the correlation between the ^{29}Si NMR shift of the corresponding trimethylsilylester of an acid and the pK_{S_1} -value of the acid. Alkanepolysulfonic trimethylsilylesters $\text{XHC}(\text{SO}_3\text{-SiMe}_3)_2$, $\text{X}_2\text{C}(\text{SO}_3\text{-SiMe}_3)_2$, $\text{XC}(\text{SO}_3\text{-SiMe}_3)_3$ and $\text{Me}_3\text{Si-O}_3\text{S-(CR}_2)_n\text{-SO}_3\text{-SiMe}_3$ with $\text{X} = \text{H, F, Cl, Br, I}$ and $\text{R} = \text{H, F}$ and $n = 1-5$ were investigated.

Einleitung

Nicht halogenierte Alkanpolysulfonsäuren weisen eine hohe Acidität auf, welche im Bereich der Schwefelsäure liegt [1]. Zur Abschätzung oder zum Vergleich der Säurestärke von Alkan- und Halogenalkanpolysulfonsäuren mit bekannten starken anorganischen und organischen Säuren erweisen sich die pK_{S_1} -Werte als am geeignetsten. Für die Ermittlung der pK_{S_1} -Werte bietet sich die von Marsmann und Horn [2] im Jahre 1972 gefundene lineare Korrelation zwischen der ^{29}Si -NMR-Verschiebung der Säuretrimethylsilylester mit dem jeweiligen pK_{S_1} -Wert der entsprechenden Säure an. Dieses Verfahren ist einfach durchzuführen und die gefundenen Resultate lassen sich sehr gut miteinander vergleichen.

Der von Marsmann und Horn gefundene lineare Zusammenhang beinhaltet aber nicht nur O-H-acide Verbindungen, sondern auch C-H-, N-H- und S-H-acide Verbindungen sowie Halogenwasserstoff-Säuren, ist also nur bedingt anwendbar. Im gleichen Jahr führten McFarlane und Seaby [3] ähnliche Korrelationsuntersuchungen an Carbonsäuretrimethylsilylester durch. Diese zeigen, daß sich die $\delta^{29}\text{Si}$ -NMR-Werte der Carbonsäuretrimethylsilylester sehr gut mit den pK_{S_1} -Werten der entsprechenden Carbonsäuren korrelieren lassen. Arbeiten von Pestunovich *et al.* [4] (1977) bestätigten die von McFarlane und Seaby gefundene Gesetzmäßigkeit.

Die von uns dargestellten Sauerstoffsäuren sollten im folgenden mit bisher untersuchten Trimethylsilylester der entsprechenden Säuren verglichen werden. Zusätzlich wurde der bislang literaturunbekannte $\delta^{29}\text{Si}$ -NMR-Wert des Salpetersäuretrimethylsilylesters bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Ergebnisse der Korrelationsuntersuchungen

Die Korrelation der bekannten Sauerstoffsäuretrimethylsilylester zeigt, daß sich die $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte der Schwefelsäurebis- und Phosphorsäuretris(trimethylsilylester) in Abhängigkeit von ihren pK_{S_1} -Werten sehr stark von den anderen Silylester unterscheiden. Bei beiden Silylester beobachtet man im ^{29}Si -NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung von ca. 7 ppm gegenüber dem zu erwartenden Wert auf der Basis der in dieser Arbeit verwendeten Korrelation. Diese Abweichung läßt sich mit sterischen Effekten bei diesen Silylester erklären. Zwischen den Siliciumatomen der zwei Trimethylsilylgruppen liegen im Falle des Schwefelsäurebis- und des Phosphorsäuretris(trimethylsilylester) vier Bindungen. Diese räumliche Nähe könnte zu einer gegenseitigen Entschirmung am Silicium führen, die sich dann in dieser ^{29}Si -Hochfeldverschiebung ausdrückt.

Da in der vorliegenden Arbeit Polysulfonsäuren untersucht wurden, war es von Interesse, inwieweit sich die Trimethylsilylgruppen entschirmen, zwischen denen sechs Bindungen liegen. Aus diesem Grunde wurden auch die Bistrimethylsilylester der

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Peter Sartori.

Tab. I. Korrelation der ^{29}Si -NMR-Daten der jeweiligen Trimethylsilylester mit den pK_{S1} -Werten der entsprechenden Säure.

Nr. Säure		pK_{S1}	^{29}Si des entsprechenden Trimethylsilylesters [ppm]
1	$\text{F}_3\text{C-SO}_3\text{H}$	-5.9 [5]	43.3 [*]
2	HClO_4	-4.8 [6]	43.4 [2]
3	H_2SO_4	-3.1 [6]	32.0 [*]
4	HNO_3	-1.37 [6]	35.7 [*]
5	$\text{F}_3\text{C-COOH}$	-0.26 [7]	33.1 [8]
6	$\text{Cl}_3\text{C-COOH}$	0.63 [9]	32.5 [3]
7	$\text{Cl}_2\text{HC-COOH}$	1.26 [9]	30.2 [3]
8	HOOC-COOH	1.25 [9]	29.9 [*]
9	H_3PO_4	2.15 [6]	20.0 [2]
10	$\text{ClH}_2\text{C-COOH}$	2.85 [9]	26.6 [3]
11	$\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$	2.85 [9]	25.5 [*]
12	$\text{BrH}_2\text{C-COOH}$	2.88 [9]	26.7 [3]
13	$\text{IH}_2\text{C-COOH}$	3.14 [9]	24.9 [10]
14	HCOOH	3.75 [11]	25.2 [3]
15	Ph-COOH	4.20 [9]	23.6 [3]
16	$\text{Ph-CH}_2\text{-COOH}$	4.30 [9]	24.0 [3]
17	$E\text{-MeHC=CH-COOH}$	4.71 [9]	22.3 [3]
18	$\text{H}_3\text{C-COOH}$	4.78 [9]	21.8 [12]
19	$\text{Bu}^t\text{-COOH}$	5.02 [9]	22.6 [3]

* Bezieht sich auf eigene Messungen.

Abb. 1. Korrelation der ^{29}Si -NMR-Daten der jeweiligen Trimethylsilylester mit den pK_{S1} -Werten der entsprechenden Säure (Korrelation ohne 3 und 9).

Oxal- und der Malonsäure (mit fünf und sechs Bindungen zwischen den beiden Trimethylsilylgruppen) synthetisiert und in die Korrelation mit einbe-

zogen. Hierbei zeigte sich (siehe Abb. 1), daß die $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte beider Verbindungen sehr gut mit dem Modell übereinstimmen, so daß diese Korrelation auch für Polysulfonsäuretrimethylsilylester gelten sollte.

Die lineare Regressionsanalyse (Korrelation ohne 3 und 9) ergibt folgende Gesetzmäßigkeit zwischen dem pK_{S1} -Wert der Säure und den ^{29}Si -NMR-Werten des entsprechenden Trimethylsilylesters.

$$\text{pK}_{\text{S1}} = -(0.48 \pm 0.01) \cdot \delta^{29}\text{Si}/\text{ppm} + (15.5 \pm 0.4) \text{ ppm} \quad (\text{I})$$

$$\delta^{29}\text{Si} = -(2.08 \pm 0.06) \cdot \text{pK}_{\text{S1}} \cdot \text{ppm} + (32.4 \pm 0.2) \text{ ppm} \quad (\text{II})$$

Der Korrelationskoeffizient beträgt -0.994 .

Aciditäten der Halogenmethanpolysulfonsäuren

Die Methandisulfonsäure (**20**) und Methantrisulfonsäure (**21**) sind als erste Vertreter der Alkanpolysulfonsäuren schon seit Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt. Verbindung **21** wurde 1867 erstmals von Theilkuhl [13] dargestellt, wobei Bagnell 1899 ein vereinfachtes Verfahren beschrieb [14]. Sie ist heute durch Reaktion von Aceton mit Oleum sehr einfach zugänglich [15].

Noch älter als **21** ist die Methandisulfonsäure (**20**), welche 1835 erstmalig von Liebig erwähnt [16] und 1856 von Buckton und Hofmann gezielt synthetisiert worden ist [17]. Der einfachste Weg der Darstellung ist die Hydrolyse [18] des entsprechenden Methanbis(sulfonylchlorides) (**22**) [19].

Ausgehend von diesen beiden Stammverbindungen **20** und **21** lassen sich Methanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester) (**23**) und Methantris(sulfonsäuretrimethylsilylester) (**24**) sowie die Monohalogen- **25a-d** und Dihalogenmethanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester) **26a-d** und die

Schema 1. Prinzipielle Darstellung von Alkanpolysulfonsäuretrimethylsilylester.

Brom- (**27a**) und Chlormethantris(sulfonsäuretrimethylsilylester) (**27b**) durch Umsetzung der hydratisierten Säuren mit Chlortrimethylsilan oder über das entsprechende Silbersalz darstellen.

Die entsprechenden Ausgangsmaterialien, d. h. die Silberalkansulfonate bzw. die hydratisierten Alkansulfonsäuren lassen sich über folgende Synthesewege herstellen.

Halogenierung von **21** mit Brom oder Chlor zu den entsprechenden Halogenmethantrisulfonsäuren **28a-b** (**a** = Br, **b** = Cl) [20], welche dann zu den Silylethern **27a-b** umgesetzt werden können. Analog erhält man aus der Chlormethandisulfonsäure (**29b**), welche über die Hydrolyse des entsprechenden Säurechlorides **31** [19] zugänglich ist, über die Dichlormethandisulfonsäure (**30b**) den Dichlormethanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester) (**26b**). Die Reaktion wird hierbei im Bombenrohr bei einer Temperatur von *ca.* 160°C durchgeführt [21]. Im Fall der Chlorierung wird Iod als Katalysator verwendet. (Siehe Gl. (1) am Beispiel der Verbindung **27a**.)

Durch die Verseifung der Difluor- (**32a**), Dibrom- (**32b**) und Fluormethanbis(sulfonylfluoride) (**32c**) [22] gelangt man in zwei Stufen zu den Silbersalzen **33a-c** der entsprechenden Säuren **30a-c** und **29a**. (Siehe Gl. (2) am Beispiel des Difluormethanbis(sulfonylfluorides) (**32a**).)

Um zu Iod- (**29d**), Diiod- (**30d**) und Brommethandisulfonsäure (**29c**) zu gelangen, eignet sich am besten der Weg über das Dikaliumdiazomethandisulfonat (**35**), welches ausgehend von Kaliumcyanid über das Dikaliumhydrogenaminomethandisulfonat (**36**) sehr einfach dargestellt werden kann [23]. (Siehe Schema 2 am Beispiel der Iodmethandisulfonsäure (**29d**).)

Schema 2. Darstellung von Iodmethandisulfonsäure (**29d**) über das *di*-Kaliumdiazomethandisulfonat (**35**).

Tab. II. Vergleich der charakteristischen ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Verschiebungen der dargestellten Methanpoly(sulfonsäuretrimethylsilylester) und der pK_{S1}-Werte der entsprechenden Sulfonsäuren.

Silylester	¹³ C-NMR (α-C-Atom) [ppm]	²⁹ Si-NMR [ppm]	Geschätzter ^a pK _{S1} -Wert (± 0.5)
H ₃ C(SO ₃ -SiMe ₃) ₂ 23	66.98	36.69	-2.1
HC(SO ₃ -SiMe ₃) ₃ 24	89.24	40.01	-3.7
FHC(SO ₃ -SiMe ₃) ₂ 25a	101.22	40.71	-4.0
ClHC(SO ₃ -SiMe ₃) ₂ 25b	77.63	39.94	-3.7
BrHC(SO ₃ -SiMe ₃) ₂ 25c	66.35	39.56	-3.5
IHC(SO ₃ -SiMe ₃) ₂ 25d	41.85	38.82	-3.1
F ₂ C(SO ₃ -SiMe ₃) ₂ 26a	116.20	43.74	-5.5
Cl ₂ C(SO ₃ -SiMe ₃) ₂ 26b	98.58	42.23	-4.8
Br ₂ C(SO ₃ -SiMe ₃) ₂ 26c	73.84	41.90	-4.6
I ₂ C(SO ₃ -SiMe ₃) ₂ 26d	42.14	40.59	-4.0
ClC(SO ₃ -SiMe ₃) ₃ 27a	98.72	41.96	-4.6
BrC(SO ₃ -SiMe ₃) ₃ 27b	92.09	41.55	-4.4

^a Abgeschätzt mittels Gl. (1).

Der Vergleich der erhaltenen ²⁹Si-NMR-Daten der Silylester und der daraus folgenden pK_{S1}-Werte für die entsprechenden Sulfonsäuren zeigt deutlich die Zunahme der Acidität durch Einbau elektronenziehender Gruppen. Im Falle von **20** nimmt die Acidität durch die Perfluorierung zu **30a** um das 2500-fache zu.

Bei der Difluormethandisulfonsäure (**30a**) und der Trifluormethansulfonsäure (**1**) handelt es sich somit um die stärksten bekannten Brønsted-Säuren.

Der Effekt eines Chlorsubstituenten entspricht ferner ungefähr der Wirkung einer Sulfonsäure-

Abb. 2. Versuch der Korrelation der ^{13}C -NMR-Daten der Halogenmethanpoly(sulfonsäuretrimethylsilylester) **23**, **24**, **25a - d**, **26a - d** und **27a - b** mit den „geschätzten“ pK_{S1} -Werten der entsprechenden Säure **20**, **21**, **29a - d**, **30a - d** und **28a - b**.

gruppe. Der pK_{S1} -Wert der Monochlormethandisulfonsäure (**29b**) entspricht somit dem pK_{S1} -Wert der Methantrisulfonsäure (**21**). Die Dichlormethandisulfonsäure (**30b**) weist mit -4.8 in etwa die gleiche Acidität wie die Chlormethantrisulfonsäure (**28a**) mit -4.6 auf.

Betrachtet man die ^{13}C -NMR-Daten der α -C-Atome der Halogenmethanpoly(sulfonsäuretrimethylsilylester), so erkennt man, daß diese mit Zunahme der Zahl elektronenziehender Substituenten zu tiefem Feld verschoben werden. Diese Verschiebung zu tiefem Feld zeigt zwar auch eine Tendenz zur Abnahme der „geschätzten Säurestärken“ der korrespondierenden Säuren, aber keine Gesetzmäßigkeit wie die ^{29}Si -NMR-Werte.

Aciditäten von perfluorierten- α,ω -Alkandisulfonsäuren (**39**)

Die höheren Homologen der Methandisulfonsäure (**20**), also α,ω -Alkandisulfonsäuren (**40**) mit Kettenlängen von $n = 2 - 6$ sind ebenfalls schon seit Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt und auch bis in die Mitte dieses Jahrhunderts gut untersucht worden [24]. Von Perfluoralkandisulfonsäuren und deren Derivaten wird aber erst seit Anfang der 80er Jahre berichtet [25]. Diese perfluorierten Systeme sind am einfachsten über die elektro-

Abb. 3. Grafischer Vergleich der ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der α,ω -Alkanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester) (**42**) mit den entsprechenden α,ω -Perfluoralkanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester) (**41**).

Tab. III. Vergleich der pK_{S1} -Werte der Sulfonsäuren **39** und **40**, sowie der ^{29}Si -NMR-Daten der Silylester **41** und **42**.

	Me ₃ Si-O ₃ S-(CR ₂) _n -SO ₃ -SiMe ₃ ²⁹ Si-NMR [ppm]		HO ₃ S-(CR ₂) _n -SO ₃ H Geschätzter pK _{S1} -Wert ^a (± 0.5)
	R = H 42	R = F 41	R = H 40
			R = F 39
<i>n</i> = 1	36.69	43.74	-2.1
<i>n</i> = 2	35.15	44.00	-1.4
<i>n</i> = 3	33.42	43.78 ^b	-0.5
<i>n</i> = 4	32.82	44.50 ^b	-0.3
<i>n</i> = 5	32.39	43.94 ^b	0.0

^a Abgeschätzt mittels Gl. (1); ^b Werte von Rieland [27] bestimmt.

chemische Perfluorierung der entsprechenden α,ω -Alkanbis(sulfonylfluoride) zugänglich [26].

Aus den α,ω -Perfluoralkanbis(sulfonylfluoriden) lassen sich dann durch Verseifung, analog Gl. (2), die α,ω -Perfluoralkandisulfonsäuren (**39**) bzw. für die Bestimmung des pK_{S1} -Wertes die α,ω -Perfluoralkanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester) (**41**) darstellen und mit den nichtfluorierten Systemen (**42**) vergleichen.

Der Aciditätsvergleich der Säuren (siehe Tab. III) bzw. der Vergleich der ^{29}Si -NMR-Werte der Silylester (Abb. 3) von **39** und **40** bzw. **41** und **42** zeigen

die Gegensätzlichkeiten der nichtfluorierten Systeme **40** und **42** und der perfluorierten Systeme **39** und **41**.

Betrachtet man die Silylester, so ist mit Zunahme der Kettenlänge n eine Hochfeldverschiebung der ^{29}Si -NMR-Werte bei den nichtfluorierten Silylestern **42**, bei den perfluorierten Estern **41** dagegen eher eine Tieffeldverschiebung zu beobachten. Für die Acidität der entsprechenden Sulfonsäure bedeutet dies, daß bei den nichtfluorierten Systemen **40** die Acidität mit Zunahme der Kettenlänge n abnimmt. Die Methandisulfonsäure (**20**) ist etwa 125 mal stärker saurer als die 1,5-Pentandisulfonsäure. Bei den analogen perfluorierten Systemen **39** ist eher ein Trend zu einer leichten Zunahme der Acidität bei wachsender Kettenlänge n zu beobachten.

Für beide Effekte, sowohl die Abnahme der Säurestärke bei den unfluorierten Sulfonsäuren **40**, als auch die Zunahme der Acidität bei den perfluorierten Sulfonsäuren **39**, sind induktive Effekte der entsprechenden Alkylkette (+I-Effekt) und Perfluoralkylkette (-I-Effekt) verantwortlich. Der wachsende „Elektronenschub“ durch Zunahme der Alkylkettenlänge führt zur Abnahme der Acidität bei den nichtfluorierten Sulfonsäuren **40**. Analog steigt die Säurestärke der perfluorierten α,ω -Alkan-disulfonsäuren (**39**) mit Zunahme der Perfluoralkylkettenlänge, die durch den wachsenden „Elektronenzug“ der Kette hervorgerufen wird. Der einzige Unterschied besteht darin, daß der „Elektronenzug“ der perfluorierten Kette deutlich geringer als der „Elektronenschub“ der unfluorierten Kette ausfällt.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen, an denen Silberverbindungen beteiligt waren, wurden unter Ausschluß von Licht durchgeführt. Ferner wurden bei allen Umsetzungen mit Chlorsilanen sowie bei der Aufbewahrung und Verwendung von Alkanpolysulfonsäuresilylestern unter Feuchtigkeitsausschluß und in einer Inertgasatmosphäre gearbeitet. Die für die Umsetzungen benötigten Lösemittel wurden nach herkömmlichen Verfahren gereinigt und getrocknet sowie über Trockenmittel aufbewahrt.

Zur Aufnahme der FT-NMR-Spektren dienten die NMR-Spektrometer WP 80 SY (80.1 MHz für ^1H , 75.4 MHz für ^{19}F und 20.1 MHz für ^{13}C) und WM 300 (75.5 MHz für ^{13}C und 59.6 MHz für ^{29}Si) der Firma Bruker, sowie ein CW-Spektrometer PMX 60 Si (60 MHz für ^1H) der Firma Jeol. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben und beziehen sich auf Ace-

ton- d_6 ($\delta = 2.04$ ppm für ^1H), Acetonitril ($\text{CH}_3\text{-CN}$) ($\delta = 0.80$ ppm für ^{13}C), Acetonitril- d_3 ($\text{CD}_3\text{-CN}$) ($\delta = 117.69$ ppm für ^{13}C), Chloroform- d_1 ($\delta = 77.00$ ppm für ^{13}C), Dichlormethan ($\delta = 5.30$ ppm für ^1H) und Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$ ppm für ^1H und ^{29}Si) als interne Standards und Hexafluorbenzol ($\delta = -162.00$ ppm für ^{19}F) als externen Standard. Alle ^{29}Si -NMR-Spektren wurden mittels der INEPT Meßmethode aufgenommen.

Die FT-IR-Spektren wurden auf einem Nicolet 20DXB aufgenommen. Der Meßbereich betrug $4000 - 225 \text{ cm}^{-1}$. Die Elementaranalysen wurden mit einem Elementaranalysator des Typs Carlo Erba, Modell 1106 durchgeführt.

Der Silbergehalt wurde potentiometrisch durch Titration der gelösten Silberverbindung mit einer Kaliumbromid-Lösung bestimmt. Die Neutralisationsäquivalente N_{eq} wurden mittels Titration der gelösten Säure in Wasser gegen eine 0.1 m Kaliumhydroxid-Lösung bestimmt. Als Indikator wurde hierbei Phenolphthalein verwendet.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt (alphabetische Reihenfolge):

Brommethantrisulfonsäure-Trihydrat

($\text{BrC}(\text{SO}_3\text{H})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) (**28b**) [28],

Chlormethandisulfonylchlorid

($\text{ClHC}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$) (**31**) [19],

Chlormethantrisulfonsäure-Trihydrat

($\text{ClC}(\text{SO}_3\text{H})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) (**28a**) [29],

Dikaliumbrommethandisulfonat

($\text{K}_2[\text{BrHC}(\text{SO}_3)_2]$) (**37b**) [30],

Dikaliumdiazomethandisulfonat

($\text{K}_2[\text{N}_2=\text{C}(\text{SO}_3)_2]$) (**35**) [23],

Dikaliumdiiodmethandisulfonat-Monohydrat

($\text{K}_2[\text{I}_2\text{C}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$) (**37c**) [23],

Dikaliumiodmethandisulfonat

($\text{K}_2[\text{IHC}(\text{SO}_3)_2]$) (**37a**) [23],

Kaliumhydrogenaminomethandisulfonat

($\text{KH}[\text{H}_2\text{N-CH}(\text{SO}_3)_2]$) (**36**) [23],

Trikaliummethantrisulfonat-Monohydrat

($\text{K}_3[\text{HC}(\text{SO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$) (**38**) [15],

Methandisulfonsäure ($\text{H}_2\text{C}(\text{SO}_3\text{H})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (**20**) [18],

Methandisulfonylchlorid ($\text{H}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$) (**24**) [19],

Silbercarbonat (Ag_2CO_3) [31],

Tetrafluorethan-1,2-bis(sulfonylfluorid)

$\text{FO}_2\text{S}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$ (**43**) [26],

Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester

($\text{F}_3\text{C-SO}_3\text{-SiMe}_3$) (**1**) [2].

*Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von Alkanpolysulfonsäuretrimethylsilylestern am Beispiel des Methanbis(sulfonsäuretrimethylsilylesters) (**23**)*

Zu einer Suspension aus 20.0 mmol *di*-Silbermethandisulfonat in 50 ml Chloroform werden 6.0 ml (47.5 mmol) Chlortrimethylsilan getropft. Nach 4–6 h Rühren unter

Rückfluß wird das entstandene Silberchlorid abgefrittet und das Lösemittel im Vakuum abgezogen. Feststoffe werden, falls nicht anders beschrieben, aus Chloroform/*n*-Pentan umkristallisiert. Flüssigkeiten werden destillativ gereinigt.

Verbindungen für die Korrelationsuntersuchung

Oxalsäuretrimethylsilylester: Edukte: 6.08 g Disilberoxalat, 6.0 ml Chlortrimethylsilan in 60 ml Chloroform. Ausbeute: 3.80 g (81%) - Schmp.: 65–66°C - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.45 - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –0.60, 158.25 - ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 29.85 - IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 2980s, 2968s, 2931s, 1729b-st, 1486s, 1405m, 1309s, 1228b-st, 918b-m, 866b-m, 719b-st, 483b-s - MS (EI, 70 eV, 25°C): *m/e* = 219 (5%, M⁺ - Me), 147 (62%, Me₃Si-O-SiMe₂⁺), 73 (100%, SiMe₃⁺) und weitere Bruchstücke.

Malonsäuretrimethylsilylester: Edukte: 6.36 g Disilbermalonat, 6.0 ml Chlortrimethylsilan in 60 ml Chloroform. Ausbeute: 4.43 g (89%) - Sdp.: 70–72°C/2.5 Torr - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.35 (s, 18H), 3.36 (s, 2H) - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –0.69, 44.56, 166.56 - ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 25.52 - IR (NaCl-Film): $\tilde{\nu}$ = 2960m, 2909s, 1722sst, 1412m, 1338st, 1287st, 1257sst, 1235st, 1198st, 1161st, 962b-st, 852b-sst, 763st, 719st - MS (EI, 70 eV, 130°C): *m/e* = 248 (1%, M⁺), 233 (7%, M⁺ - Me), 147 (100%, Me₃Si-O-SiMe₂⁺) und weitere Bruchstücke.

Salpetersäuretrimethylsilylester: Der Salpetersäuretrimethylsilylester ist thermisch bis etwa 100°C stabil, sehr hydrolyse- und lichtempfindlich. Bei R. T. zersetzt er sich unter Gelbfärbung. Edukte: 8.49 g Silbernitrat, 7.0 ml Chlortrimethylsilan in 30 ml CH₂Cl₂. Ausbeute: 4.88 g (72%) - Sdp.: 29–30°C/160 Torr - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.45 - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –1.76 - ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 35.67 - IR (NaCl-Film): $\tilde{\nu}$ = 2967m, 2885s, 1597b-sst, 1419m, 1362s, 1295sst, 1260sst, 926b-sst, 840b-sst, 782st, 764st, 633st - MS (EI, 70 eV, 130°C): *m/e* = 147 (100%, Me₃Si-O-SiMe₂⁺), 120 (70%, M⁺ - Me) und weitere Bruchstücke.

Halogenmethanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester) 23 und 25a - d

Disilbermethandisulfonat: Methandisulfonsäure (20) wird in 100 ml Wasser gelöst und mit 14.00 g (50.8 mmol) Silbercarbonat neutralisiert. Das überschüssige Silbercarbonat wird abgefrittet und die verbleibende klare Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Das Produkt wird im Hochvakuum bei einer Temperatur von 50°C getrocknet. Ausbeute: 19.12 g (98%).

(CH₂Ag₂O₆S₂) (389.89)

Ber. C 3.08 H 0.52 Ag 54.63%,
Gef. C 3.06 H 0.52 Ag 54.51%.

Methanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester) (23): Edukte: 7.80 g Disilbermethandisulfonat, 6.0 ml Chlortrimethylsilan in 50 ml Chloroform. Ausbeute: 5.55 g (89%) - Sdp.: 139–141°C/0.7 Torr - Dichte (25°C): 1.23 g/ml - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.49 (s, 18H), 4.60 (s, 2H) - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –0.18, 66.98 - ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 36.99 - IR (NaCl-Film): $\tilde{\nu}$ = 3004st, 2963st, 2948m, 1355st, 1256sst, 1194sst, 1170st, 977b-sst, 869b-sst, 797sst, 767st, 656m, 558sst - MS (EI, 70 eV, 56°C): *m/e* = 305 (4%, M⁺ - Me), 147 (100%, Me₃Si-O-SiMe₂⁺), 73 (72%, SiMe₃⁺) und weitere Bruchstücke.

Disilberfluormethandisulfonat (33a): Zu einer Suspension aus 6.31 g (20.0 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat in 50 ml Wasser tropft man 1.98 g (10.0 mmol) Fluormethandisulfonylfluorid (32c). Nach 24 h Rühren bei R. T. nutscht man das entstandene Bariumfluorid ab und tropft 1.02 g (10.0 mmol) 96%ige Schwefelsäure zur Lösung. Nach 5 min Rühren zentrifugiert man das entstandene Bariumsulfat ab und neutralisiert die Lösung mit 2.30 g (10.2 mmol) Silbercarbonat. Das überschüssige Silbercarbonat wird abgefrittet und die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Das Produkt wird im Hochvakuum bei 50°C getrocknet. Ausbeute: 3.88 g (95%).

(CHAg₂FO₆S₂) (407.88)

Ber. C 2.94 H 0.25 Ag 15.72%,
Gef. C 2.98 H 0.23 Ag 15.84%.

Fluormethanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester) (25a): Edukte: 3.26 g Disilberfluormethandisulfonat (32c), 5.0 ml Chlortrimethylsilan in 50 ml Chloroform. Ausbeute: 2.51 g (93%) - Sdp.: 95–97°C/0.7 Torr - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.48 (s, 18H), 5.82 (d, ²J_{HF} = 45.1 Hz, 1H) - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.14, 101.22 (d, ¹J_{CF} = 256.5 Hz) - ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –173.02 (d, ²J_{FF} = 45.3 Hz) - ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 40.71 - IR (NaCl-Film): $\tilde{\nu}$ = 2966m, 2908s, 1380st, 1261sst, 1227st, 1198sst, 1187st, 1170sst, 1107st, 1044m, 968st, 852sst, 768m, 656s, 634s, 572st - MS (EI, 70 eV, 130°C): *m/e* = 323 (7%, M⁺ - Me), 147 (100%, Me₃Si-O-SiMe₂⁺), 73 (99%, SiMe₃⁺) und weitere Bruchstücke.

Disilberchlormethandisulfonat: Edukte: 12.38 g Chlormethanbis(sulfonylchlorid) (31) [19] in 25 ml Wasser, 14.00 g (50.8 mmol) Silbercarbonat. Ausbeute: 20.81 g (98%)

(CHAg₂ClO₆S₂) (424.34)

Ber. C 2.83 H 0.24 Ag 50.84%,
Gef. C 2.79 H 0.26 Ag 50.62%.

Chlormethanbis(sulfontrimethylsilylester) (25b): Edukte: 8.49 g Disilberchlormethandisulfonat, 7.0 ml Chlortrimethylsilan in 50 ml Chloroform. Ausbeute: 5.82 g (82%) - Sdp.: 117–119°C/0.8 Torr - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.53 (s, 18H), 5.62 (s, 1H) - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –0.04, 77.63 - ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 39.95

- IR (NaCl-Film): $\tilde{\nu}$ = 2962m, 1372st, 1261sst, 1222st, 1195sst, 1159st, 1054b-st, 1000b-st, 850b-sst, 801m, 768m, 566s - MS (EI, 70 eV, 130°C): m/e = 339 (<1%, M^+ -Me), 309 (1%, M^+ -Me₃), 147 (100%, Me₃Si-O-SiMe₂⁺), 73 (26%, SiMe₃⁺) und weitere Bruchstücke.

Brommethanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester) (26c): Eine mit Wasser gekühlte Lösung aus 6.63 g (20.0 mmol) Dikaliumbrommethandisulfonat (**37b**) in 25 ml Wasser wird mit Chlorwasserstoff gesättigt und danach auf 5°C abgekühlt. Das hierbei ausfallende Kaliumchlorid wird abgefrittet und die verbleibende klare Lösung im Vakuum zur Trockne eingeengt. Die verbleibende Brommethandisulfonsäure (**29b**) wird in 35 ml Chlortrimethylsilan und 25 ml Chloroform suspendiert und 24 h unter Rückfluß gekocht. Der verbleibende Rückstand wird abgefrittet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. **26c** wird aus Chloroform/n-Pentan umkristallisiert. Es ergibt sich ein weißer, kristalliner und sehr hydrolyseempfindlicher Feststoff. Ausbeute: 5.61 g (70%) - Schmp.: 46-48°C - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.50 (s, 18H), 5.67 (s, 1H) - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.23, 66.35 - ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 39.56 - IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 2967m, 1254sst, 1206sst, 1130s, 1067st, 1032st, 845m, 804b-sst, 755s, 707m, 637m, 589m - MS (EI, 70 eV, 66°C): M^+ = 385 (8%, M^+ -Me), 147 (100%, Me₃Si-O-SiMe₂⁺), 73 (73%, SiMe₃⁺) und weitere Bruchstücke.

Iodmethanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester) (26d): Edukte: 7.57 g Dikaliumiodmethandisulfonat (**37a**) in 25 ml Wasser. Ausbeute: 4.97 g (56%) gelbe, licht- und hydrolyseempfindliche Verbindung - Schmp.: 66-67°C - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.55 (s, 18H), 6.01 (s, 1H) - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.01, 41.85 - ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 38.82 - IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 2967sst, 2907m, 1420s, 1360b-sst, 1259b-sst, 1189b-sst, 1162b-sst, 1088sst, 954st, 860b-sst, 828b-sst, 705m, 689m, 659m, 643m, 624m, 513b-m - MS (EI, 70 eV, 74°C): m/e = 446 (< 1%, M^+), 431 (19%, M^+ -Methyl), 254 (1%, I₂⁺), 147 (11%, Me₃Si-O-SiMe₂⁺), 127 (10%, I⁺), 73 (100%, SiMe₃⁺) und weitere Bruchstücke.

Dihalogenmethanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester)

26a - d

Bariumdifluormethandisulfonat (34a): Zu einer Suspension aus 31.55 g (100 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat in 100 ml Wasser tropft man 10.81 g (50.0 mmol) Difluormethandisulfonylfluorid (**32a**). Nach 24 h Rühren bei R. T. nutschet man das entstandene Bariumfluorid ab und engt die verbleibende Lösung bis zur Trockne ein. **34a** wird bei 120°C getrocknet. Ausbeute: 17.05 g (98%).

(CBaF₂O₆S₂) (347.46)

Ber. C 3.46%,

Gef. C 3.48%.

Disilberdifluormethandisulfonat-Monohydrat (33a): Zu einer Lösung aus 6.95 g (20.0 mmol) **34a** in 100 ml Wasser tropft man 2.04 g (20.0 mmol) 96-proz. Schwefelsäure. Nach 10 min Rühren zentrifugiert man das entstandene Bariumsulfat ab und neutralisiert die verbleibende Lösung mit 5.60 g (20.3 mmol) Silbercarbonat. Das überschüssige Silbercarbonat wird abgefrittet und die verbleibende klare Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt. **33a** wird im Hochvakuum bei 50°C getrocknet. Ausbeute: 7.76 g (91%)

(CH₂Ag₂F₂O₇S₂) (425.87)

Ber. C 2.71 H 0.45%,

Gef. C 2.73 H 0.47%.

Difluormethanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester)

(**26a**): Edukte: 6.39 g **33a**, 10.0 ml Chlortrimethylsilan in 50 ml Chloroform. Ausbeute: 4.31 g (80%) - Sdp.: 80-82°C/1 Torr - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.49 (s) - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -0.05, 116.20 (t, ¹J_{CF} = 323.0 Hz) - ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -104.53 (s) - ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 43.74 - IR (NaCl-Film): $\tilde{\nu}$ = 2969m, 2909s, 1391sst, 1287st, 1262sst, 1238st, 1226st, 1206sst, 1163st, 1148st, 1082m, 1051m, 1015st, 952m, 924st, 858sst, 849sst, 769st, 706m, 659s, 636st, 583st - MS (EI, 70 eV, 130°C): m/e = 341 (8%, M^+ -Me), 147 (100%, Me₃Si-O-SiMe₂⁺), 73 (99%, SiMe₃⁺) und weitere Bruchstücke.

Dichlormethandisulfonsäure-Dihydrat (30b): Unter Eiskühlung werden 5.00 g (20.2 mmol) Chlormethanbis(sulfonylchlorid) (**31**) [19] zu 30 ml Wasser getropft. Nach Entfernen des Chlorwasserstoffes und des Lösemittels im Vakuum wird der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen und in ein Glasbombenrohr (Wandstärke 2.0 mm) gefüllt. Nach Zugabe von 0.3 g Iod wird das Bombenrohr auf -78°C abgekühlt und 1.0 ml (23.6 mmol) Chlor einkondensiert. Das Bombenrohr wird bei -78°C zugeschmolzen und 48 h lang bei 170°C im Röhrenofen erhitzt. Danach kühlt man das Bombenrohr auf -78°C ab und öffnet es. Das Lösemittel wird nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf R. T. abgezogen und das verbleibende **30b** im Hochvakuum bei 80-90°C getrocknet. Ausbeute: 5.34 g (94%) - Schmp.: 123°C - N_{eq}: Ber. 141; Gef. 138.

Dichlormethanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester)

(**26b**): Zu einer Suspension aus 4.00 g (14.2 mmol) Dichlormethandisulfonsäure-Dihydrat (**30b**) in 20 ml Dichlormethan tropft man 40.0 ml (320 mmol) Chlortrimethylsilan. Nach 24 h Kochen unter Rückfluß fritt man den noch verbliebenen Rückstand ab und engt die Lösung im Vakuum bis zur Trockne ein. **26b** wird aus Chloroform/n-Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 3.97 g (72%) - Schmp.: 42°C - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.49 (s) - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.27, 98.58 - ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 42.23 - IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 2962m, 2906s, 1370m, 1259sst, 1193st, 1076m, 1043st, 986m, 953m, 842st,

827st, 768m, 653m, 595st, 560 m, 531m - MS (EI, 70 eV, 80°C): $m/e = 388$ (2%, M^+), 373 (30%, $M^+ - Me$), 147 (100%, $Me_3Si-O-SiMe_2^+$), 73 (99%, $SiMe_3^+$) und weitere Bruchstücke.

Dibrommethanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester) (**26c**): Man erhält **26c** neben dem Dibrommethansulfonsäuretrimethylsilylester und dem Brommethanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester) (**25c**) als nicht trennbares Gemisch in einer Ausbeute von etwa 40%, indem man eine Lösung aus 8.45 g (25.0 mmol) Dibrommethandisulfonylfluorid (**32b**) in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff zu einer Suspension aus 15.78 g (50.0 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat in 50 ml Wasser tropft. Nach 24 h Rühren bei R. T. nutsch man das entstandene Bariumfluorid ab und tropft 2.04 g (20.0 mmol) 96-proz. Schwefelsäure zur verbleibenden Lösung. Das ausgefallene Bariumsulfat wird nach 15 min Rühren abzentrifugiert und die Lösung zur Trockene eingengt. Nach Aufnahme des weißen Rückstandes in 20 ml Dichlormethan tropft man 40 ml Chlortrimethylsilan hinzu. Nach 24 h Kochen unter Rückfluß fritt man den noch verbliebenen Rückstand ab und engt die Lösung im Vakuum bis zur Trockene ein. Ausbeute: 5.32 g - 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.50$ (s, I=123.0), 5.73 (s, I=2.0, $[BrHC(SO_3-SiMe_3)_2]$ **25c**), 6.34 (s, I=2.5, $[Br_2C(SO_3-SiMe_3)_2]$ **26c**) - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -0.47$, 44.19 $[Br_2HC-SO_3-SiMe_3]$, 66.16 $[BrHC(SO_3-SiMe_3)_2]$ **25c**, 73.84 $[Br_2C(SO_3-SiMe_3)_2]$ **26c** - ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 39.15$ $[Br_2HC-SO_3-SiMe_3]$, 39.60 $[BrHC(SO_3-SiMe_3)_2]$ **25c**, 41.90 $[Br_2C(SO_3-SiMe_3)_2]$ **26c**.

Diiodmethanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester) (**26d**): (vgl. **25c**) Edukte: 10.44 g Dikaliumdiiodmethandisulfonat-Monohydrat (**37c**). Ausbeute: 5.04 g (44%) violettstichige, licht- und hydrolyseempfindliche Verbindung - Schmp.: 108-110°C - 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.52$ (s) - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.30$, 42.14 - ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 40.59$ - IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu} = 2968s$, 1250sst, 1228sst, 1200sst, 1058st, 1029sst, 800st, 771m, 638st, 594sst, 549m, 539m, 528m, 520m, 461b-s - MS (EI, 70 eV, 115°C): $m/e = 572$ (2%, M^+), 557 (5%, $M^+ - Me$), 254 (12%, I_2^+), 147 (29%, $Me_3Si-O-SiMe_2^+$), 127 (33%, I^+), 73 (100%, $SiMe_3^+$) und weitere Bruchstücke.

Halogenmethantris(sulfonsäuretrimethylsilylester) **24** und **27a-b**

Tribariumbis(methantrisulfonat)-Dihydrat: Die Synthese erfolgte analog der Darstellung des Barium-1,2-ethandisulfonates [32] aus dem Kaliumsalz [15] mit $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$. Edukte: 38.9 g *tri*-Kaliummethantrisulfonat-Monohydrat (**38**) in 400 ml Wasser, 37.0 g Bariumchlorid-Dihydrat in 100 ml Wasser. Ausbeute: 45.07 g (94%).

$(C_2H_6Ba_3O_{20}S_6)$ (954.46)

Ber. C 2.52 H 0.63%,

Gef. C 2.63 H 0.70%.

Trisilbermethantrisulfonat-Monohydrat: Zu einer Suspension aus 32.0 g (33.5 mmol) Bariumsalz in 150 ml Wasser werden unter Rühren 10.00 g (98 mmol) 96-proz. Schwefelsäure zugetropft. Das entstandene Bariumsulfat wird nach 6 h Rühren abzentrifugiert und die wäßrige Lösung der entstandenen Methantrisulfonsäure (**21**) mit 27.58 g (100 mmol) Silbercarbonat versetzt. Das überschüssige Silbercarbonat wird abgefrittet und die verbleibende klare Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Das Produkt wird im Hochvakuum bei einer Temperatur von 50°C getrocknet. Ausbeute: 35.22 g (91%).

$(CH_3Ag_3O_{10}S_3)$ (594.83):

Ber. C 2.02 H 0.51 Ag 54.40%,

Gef. C 2.10 H 0.50 Ag 54.61%.

Methantri(sulfonsäuretrimethylsilylester) (**24**): Edukte: 11.90 g Trisilbermethantrisulfonat-Monohydrat, 16.0 ml Chlortrimethylsilan in 50 ml Chloroform. Ausbeute: 7.75 g (82%) das Produkt ist sehr hydrolyseempfindlich - Schmp.: 88-89°C - Sbp.: 50°C bei 0.1 Torr - 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.50$ (s, 27H), 5.47 (s, 1H) - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.20$, 89.24 - ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 40.01$ - IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu} = 2997s$, 2931s, 1272b-sst, 1235m, 1080sst, 1029b-m, 822s, 608st, 513st, 328s - MS (EI, 70 eV, 115°C): $m/e = 457$ (7%, $M^+ - Me$), 147 (75%, $Me_3Si-O-SiMe_2^+$), 73 (100%, $SiMe_3^+$) und weitere Bruchstücke.

Chlormethantri(sulfonsäuretrimethylsilylester) (**27a**): Synthese analog **26b**. Edukte: 7.25 g Chlormethantrisulfonsäure-Trihydrat (**28a**), 35 ml Chlortrimethylsilan und 20 ml Dichlormethan. Ausbeute: 8.73 g (86%) sehr hydrolyseempfindlich - Schmp.: 102-103°C - 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.43$ (s) - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.25$, 98.72 - ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 41.96$ - IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu} = 2957s$, 2929m, 1377st, 1365st, 1353st, 1307st, 1257sst, 1222st, 1180sst, 1032st, 972st, 946st, 850b-sst, 815sst, 765st, 678s, 654m, 636m, 583b-sst, 556sst, 524sst, 505m, 443st - MS (EI, 70 eV): $m/e = 506$ (< 1%, M^+), 491 (1%, $M^+ - Me$), 147 (100%, $Me_3Si-O-SiMe_2^+$), 73 (53%, $SiMe_3^+$) und weitere Bruchstücke.

Brommethantri(sulfonsäuretrimethylsilylester) (**27b**): Synthese analog **26b**. Edukte: 7.78 g Brommethantrisulfonsäure-Trihydrat (**28b**), 30 ml Chlortrimethylsilan in 20 ml Dichlormethan. Ausbeute: 9.05 g (82%) sehr hydrolyseempfindlich - Schmp.: 117-119°C - 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.49$ (s) - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.28$, 92.09 - ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 41.55$ - IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu} = 2968s$, 2931s, 1369st, 1258sst, 1224st, 1191sst, 1088m, 1037st, 973b-sst, 856b-sst, 817sst, 766m, 655m, 606st, 574st, 526m - MS (EI, 70 eV, 135°C): $m/e = 552$ (< 1%, M^+),

537 (2%, M^{+} -Me), 147 (16%, $Me_3Si-O-SiMe_2^{+}$), 73 (100%, $SiMe_3^{+}$) und weitere Bruchstücke.

α,ω -Alkanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester) (42)

Allgemein: Die Synthese der Bariumsalze erfolgte analog der Darstellung des Barium-1,2-ethandisulfonates [32].

Disilber-1,2-ethandisulfonat: Edukte: 32.55 g Barium-1,2-ethandisulfonat in 150 ml Wasser, 10.0 g 96-proz. Schwefelsäure und 27.58 g Silbercarbonat. Ausbeute: 36.76 (91%)

($C_2H_4Ag_2O_6S_2$) (403.92)

Ber. C 5.95 H 1.00 Ag 54.11%,
Gef. C 6.03 H 1.02 Ag 54.03%.

1,2-Ethanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester): Edukte: 8.08 g Disilber-1,2-ethandisulfonat, 6.0 ml Chlortrimethylsilan in 50 ml Chloroform. Ausbeute: 5.02 g (75%) - Schmp.: 82–83 °C - 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.52 (s, 18H), 3.53 (s, 4H) - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.07, 46.68 - ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): δ = 35.15 - IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 3005st, 2953s, 1427m, 1279sst, 1184m, 1132m, 1080m, 1029m, 830b-st, 771st, 748b-st, 542st - MS (EI, 70 eV, T = 91°C): m/e = 319 (70%, M^{+} - Me), 147 (20%, $Me_3Si-O-SiMe_2^{+}$), 73 (100%, $SiMe_3^{+}$) und weitere Bruchstücke.

Disilber-1,3-propandisulfonat: Edukte: 33.95 g Barium-1,3-propandisulfonat in 150 ml Wasser, 10.0 g 96-proz. Schwefelsäure und 27.58 g Silbercarbonat. Ausbeute: 38.45 (92%)

($C_3H_6Ag_2O_6S_2$) (417.95)

Ber. C 8.62 H 1.45 Ag 51.62%,
Gef. C 8.84 H 1.56 Ag 51.49%.

1,3-Propanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester): Edukte: 8.36 g Disilber-1,3-propandisulfonat, 6.0 ml Chlortrimethylsilan in 50 ml Chloroform. Ausbeute: 5.72 g (82%) - 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.41 (s, 18H), 2.33 (qi, 7.1 Hz, 2H), 3.27 (t, 7.5 Hz, 4H) - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.11, 18.80, 49.87 - ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): δ = 33.42 - MS (EI, 70 eV, T = 112°C): m/e = 333 (74%, M^{+} - Me), 147 (47%, $Me_3Si-O-SiMe_2^{+}$), 73 (100%, $SiMe_3^{+}$) und weitere Bruchstücke.

Disilber-1,4-butanedisulfonat: Edukte: 35.36 g Barium-1,4-butanedisulfonat in 150 ml Wasser, 10.0 g 96-proz. Schwefelsäure und 27.58 g Silbercarbonat. Ausbeute: 38.87 (90%)

($C_4H_8Ag_2O_6S_2$) (431.97)

Ber. C 11.12 H 1.87 Ag 49.94%,
Gef. C 11.31 H 2.00 Ag 49.81%.

1,4-Butanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester): Edukte: 8.64 g Disilber-1,4-propandisulfonat, 6.0 ml Chlortrimethylsilan in 50 ml Chloroform. Ausbeute: 5.29 g (73%) - Schmp.: 60–61 °C - 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.42 (s, 18H),

2.02 (t, 7.1 Hz, 4H), 3.11 (t, 6.9 Hz, 4H) - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.37, 22.45, 51.61 - ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): δ = 32.82 - MS (EI, 70 eV, T = 108°C): m/e = 47 (26%, M^{+} - Me), 147 (52%, $Me_3Si-O-SiMe_2^{+}$), 73 (100%, $SiMe_3^{+}$) und weitere Bruchstücke.

Disilber-1,5-pentandisulfonat: Edukte: 36.67 g Barium-1,5-pentandisulfonat in 150 ml Wasser, 10.0 g 96-proz. Schwefelsäure und 27.58 g Silbercarbonat. Ausbeute: 40.59 (91%).

($C_5H_{10}Ag_2O_6S_2$) (446.00)

Ber. C 13.47 H 2.26 Ag 48.37%,
Gef. C 13.53 H 2.37 Ag 48.02%.

1,5-Pentanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester): Edukte: 8.92 g Disilber-1,5-propandisulfonat, 6.0 ml Chlortrimethylsilan in 50 ml Chloroform. Ausbeute: 6.40 g (85%) - 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.40 (s, 18H), 1.63–1.97 (m, 6H), 3.09 (t, 7.0 Hz, 4H) - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.13, 23.09, 26.16, 51.72 - ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): δ = 32.39 - MS (EI, 70 eV, T = 153°C): m/e = 361 (53%, M^{+} - Me), 147 (54%, $Me_3Si-O-SiMe_2^{+}$), 73 (100%, $SiMe_3^{+}$) und weitere Bruchstücke.

α,ω -Alkanbis(sulfonsäuretrimethylsilylester) (41)

Barium-tetrafluorethan-1,2-disulfonat: Darstellung analog der Synthese des Bariumdifluormethandisulfonats. Edukte: 31.55 g Bariumhydroxid-Octahydrat, 100 ml Wasser und 13.31 g Tetrafluorethan-1,2-bis(sulfonylfluorid) (43) [26]. Ausbeute: 19.15 g (96%).

($C_2BaF_4O_6S_2$) (397.46)

Ber. C 6.06%,
Gef. C 6.00%.

Disilber-tetrafluorethan-1,2-disulfonat: Darstellung analog der Synthese des Disilberdifluormethandisulfonats. Edukte: 7.95 g Barium-tetrafluorethan-1,2-disulfonat, 100 ml Wasser, 2.04 g 96-proz. Schwefelsäure, 5.60 g Silbercarbonat. Ausbeute: 7.76 g (91%).

($C_2Ag_2F_4O_6S_2$) (475.87)

Ber. C 5.05 Ag 45.34%,
Gef. C 5.01 Ag 45.87%.

Tetrafluorethan-1,2-bis(sulfonsäuretrimethylsilylester): Edukte: 4.76 g Disilber-tetrafluorethan-1,2-disulfonat, 4.0 ml Chlortrimethylsilan in 50 ml Chloroform. Ausbeute: 3.45 g (85%) - 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.44 (s) - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.04, 113.17 (tt, $^1J_{CF}$ = 296.3 Hz, $^2J_{CF}$ = 34.6 Hz) - ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): δ = -111.99 (s) - ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): δ = 44.00 - IR (KBr-Film): $\tilde{\nu}$ = 2966st, 2908s, 1391sst, 1264sst, 1215sst, 1178sst, 1139sst, 1053st, 984sst, 919m, 860sst, 850sst, 768st, 654m, 624sst, 599m, 567m, 531m, 506m - MS (EI, 70 eV, 110°C): m/e = 391 (9%, M^{+} -Me), 147 (100%, $Me_3Si-O-SiMe_2^{+}$), 73 (82%, $SiMe_3^{+}$) und weitere Bruchstücke.

Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sach- und Personalmitteln danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, Fond der Chemischen Industrie sowie der Arbeitsgemeinschaft Fluorchemie Nordrhein-Westfalen.

-
- [1] G. S. H. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 488 (1936).
[2] H. C. Marsmann, H. G. Horn, *Z. Naturforsch.* **27b**, 1448 (1972).
[3] W. McFarlane, J. M. Seaby, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1561 (1972).
[4] V. A. Pestunovich, M. F. Larin, E. I. Dubinskaya, M. G. Vorakov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **233**, 378 (1977).
[5] J. P. Guthrie, *Can. J. Chem.* **56**, 2342 (1978).
[6] B. B. Heslop, K. Jones, "Inorganic Chemistry - A Guide to Advanced Study", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1976).
[7] C. H. Rochester, "Acidity Functions", Academic Press, London (1970).
[8] A. R. Bassingdale, T. B. Posnan, *J. Organomet. Chem.* **175**, 273 (1979).
[9] G. Kortüm, W. Vogel, K. Andrussov, "Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution", Butterworth, London (1961).
[10] J. Pola, M. Jakoubkova, Z. Papouskova, V. Chvalovsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **42**, 1540 (1977).
[11] D. D. Perrin, "Buffers for pH and Metal-Ion Control", Chapman and Hall, London (1974).
[12] J. Schraml, V. Chvalovsky, M. Magi, E. Lippmaa, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **44**, 854 (1979).
[13] M. Theilkuhl, *Liebigs Ann. Chem.* **147**, 134 (1867).
[14] E. H. Bagnell, *J. Chem. Soc.* **75**, 278 (1899).
[15] P. Sartori, R. Jüschke, *J. Prakt. Chem.* **336**, 373 (1994).
[16] J. v. Liebig, *Liebigs Ann. Chem.* **130**, 35 (1835).
[17] G. B. Buckton, A. W. Hofmann, *Liebigs Ann. Chem.* **100**, 129 (1856).
[18] P. Sartori, R. Jüschke, R. Boese, D. Bläser, *Z. Naturforsch.* **49b**, 1467 (1994).
[19] Darstellung des Methanbis(sulfonylchlorids) (**22**) und Chlormethanbis(sulfonylchlorids) (**31**): M. Fild., H.-P. Rieck, *Chem. Ztg.* **100**, 391 (1976).
[20] H. J. Backer, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas* **51**, 374 (1932).
[21] S. Brummer, J. Foss, J. McHardy, J. McVeigh, D. Toland, M. Turner "New Electrolytes for Direct Methane Fuel Cells" Final Report (1979), DOE/ET/11321-T1.
[22] P. Sartori, R. Jüschke, *J. Fluor. Chem.* **69**, 157 (1994).
[23] H. v. Pechmann, P. Manck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, 28, 2374.
[24] S. M. McElvain, A. Jelinek, K. Rorig, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1578, (1945). S. Zuffanti, R. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 2999 (1941).
[25] F. E. Behr, 3M-Company, U. S. Patent 4 329 478 (1982), CA 97: 92 993e (1982). P. Sartori, E. Holitzer, *J. Fluor. Chem.* **35**, 329 (1987). P. Sartori, R. Herkelmann, *J. Fluor. Chem.* **44**, 299 (1989).
[26] H. Saffarian, P. Ross, F. Behr, G. Gard, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2391 (1992). R. Jüschke, D. Velayutham, P. Sartori, *J. Fluorine Chem. zur Veröffentlichung vorgelegt*.
[27] P. Rieland, Dissertation Universität-GH-Duisburg (1993).
[28] findet ebenfalls $\text{BrC}(\text{SO}_3\text{H})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$: H. J. Backer, K. H. Klassens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **49**, 1045 (1930).
[29] R. J. Backer [29] findet $\text{ClC}(\text{SO}_3\text{H})_3 \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$.
[30] R. J. Backer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **48**, 1058 (1929).
[31] N. A. Ashford, A. Snelson, *J. Chem. Phys.* **51**, 532 (1969); L. Poyer, M. Fielder, H. Harrison, B. E. Bryant, *Inorg. Synth.* **5**, 19, (1957).
[32] P. Sartori, R. Jüschke, R. Boese, D. Bläser, *Z. Naturforsch.* **49b**, 309, (1994).