

*Trimethyl-carbonatacidium-hexachloroantimonat (IX)*

a) Eine Suspension von 17 g *Dimethyl-carbonatacidium-hexachloroantimonat* in 25 ccm Methylenchlorid wird bei  $-30^{\circ}$  portionsweise mit einer Lösung von 1.7 g *Diazomethan* im gleichen Solvens (100 ccm) versetzt, wobei im Verlaufe der  $N_2$ -Entwicklung Auflösung eintritt. Die nach Einengen bei  $0^{\circ}$  auskristallisierende Substanz schmilzt nach üblicher Aufarbeitung bei  $130-131^{\circ}$ ; Ausb. 2 g (11 % d. Th.).

b) In Anlehnung an die nur allgemein gehaltenen Angaben von H. MEERWEIN<sup>4)</sup> wurde eine Lösung von 6.8 g *Orthokohlensäure-methylester* in 40 ccm Methylenchlorid bei  $-25^{\circ}$  tropfenweise mit 27 g  $SbCl_5$  versetzt. Das Salz schied sich sofort in einer Ausb. von 84 % d. Th. ab; Schmp.  $130-131^{\circ}$ .

$C_4H_9O_3SbCl_6$  (439.6) Ber. Cl 48.39 Sb 27.70 Gef. Cl 48.03 Sb 27.50

Bei 7stdg. Erhitzen auf  $70^{\circ}$  in einer Hochvakuumapparatur wurden folgende Zersetzungsdrucke beobachtet:

Zeit in Stdn.	1	2	3	4	5	6	7
Druck in Torr	48	89	135	187	241	297	353

Das abgespaltene Gas (7.8 mMol aus 41 mMol Substanz) wurde durch mehrfache fraktionierte Verdampfung und Kondensation zerlegt in: a) geringe Mengen einer bei  $-10^{\circ}$  noch flüchtigen Substanz, die sich auf Grund der Dampfdruckkurve als Dimethylcarbonat erwies, b) eine Methylchloridfraktion, die einerseits durch die Dampfdruckkurve, andererseits nach Überführung in Methyljodid durch Füllen mit Silbernitrat identifiziert wurde, c) eine Chlorwasserstofffraktion, deren Anteil in einem gesonderten Versuch acidimetrisch zu 2.28 mMol bestimmt wurde, woraus sich für die Methylchloridfraktion ein Anteil von ca. 5.5 mMol errechnet.

FRIEDRICH KLAGES, ADOLF GLEISSNER<sup>1)</sup>

und RÜDIGER RUHNAU<sup>2)</sup>

## Über Sulfoniumsalze der Mercaptane, Thioäther und Disulfide<sup>3)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 17. März 1959)

Auch der zweiwertige Schwefel der Thioäther, Mercaptane und Disulfide zeigt gegenüber Protonen noch eine gewisse Basizität und bildet mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von Komplexbildnern Sulfoniumsalze, die Wasserstoff am Schwefel enthalten. Derartige Mono- und Dialkylsulfoniumsalze zeigen durchweg eine hohe Chlorwasserstofftension und können daher nur bei tiefer Temperatur gehandhabt werden.

Während der zweibindige Sauerstoff eine relativ starke Protonenaffinität mit einer relativ geringen Affinität gegenüber organischen Resten verbindet (z. B. ist Jodwasser-

<sup>1)</sup> Diplomarb. A. GLEISSNER, Univ. München 1956.

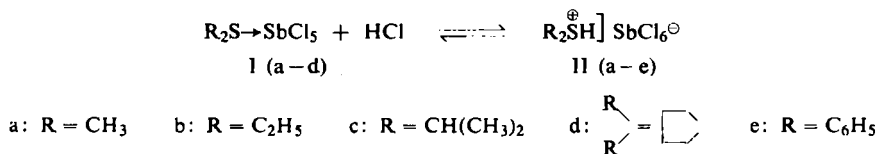
<sup>2)</sup> Teil der Dissertat. R. RUHNAU, Univ. München 1957.

<sup>3)</sup> 13. Mitteil. über Oniumsalze; 12. Mitteil.: F. KLAGES und E. ZANGE, Chem. Ber. **92**, 1828 [1959], vorstehend.

stoff in Wasser vollständig in Ionen dissoziiert, wohingegen Alkyljodide nicht mehr zur Alkylierung von Äthern zu Trialkyloxoniumsalzen befähigt sind), beobachtet man beim zweibindigen Schwefel umgekehrt eine leichte Alkylierbarkeit von Thioäthern zu Trialkylsulfoniumsalzen (z. B. mit Alkyljodiden), der eine sehr geringe Neigung zur Bindung von Protonen, d. h. eine sehr geringe Basizität gegenübersteht. Am Schwefel wasserstoffhaltige Sulfoniumsalze sind daher noch nicht mit Sicherheit bekannt<sup>4)</sup>.

Andererseits bestehen aber auch keine grundsätzlichen Bedenken gegen ihre Existenz. Es erschien deshalb aussichtsreich, ihre Darstellung mit den für die Gewinnung der entsprechenden Oxoniumsalze entwickelten Methoden<sup>5)</sup> in Angriff zu nehmen, um auf diese Weise einen ersten Anhaltspunkt für die Größenordnung der Basizität des zweibindigen Schwefels zu erhalten. Hierbei zeigte sich, daß die Salzbildung in gleicher Weise wie bei den Sauerstoffverbindungen nur mit komplexen Halogensäuren möglich ist, von denen bisher ausschließlich die Hexachloroantimonate und Hexachlorostannate untersucht wurden.

Bei weitem am einfachsten ist die Darstellung der sich von den Thioäthern als Basen ableitenden Dialkyl- (bzw. Diaryl-)sulfoniumhexachloroantimonate (II). Sie gelingt am besten bei der gleichzeitigen Einwirkung von Antimonpentachlorid und Chlorwasserstoff auf Thioäther bei  $-70^\circ$ . Wahrscheinlich entstehen hierbei die Antimonpentachlorid-Addukte I der Thioäther als Zwischenprodukte, und die Bildung der Sulfoniumsalze erfolgt dann reversibel im Sinne der folgenden Gleichung:



Das Gleichgewicht ist relativ stark nach links verschoben. Die Salze rauchen infolgedessen an der Luft und zeigen schon bei  $0^\circ$  Chlorwasserstofftensionen von 100–800 Torr. Trotz dieser Zersetzlichkeit sind die sich aus der Temperaturabhängigkeit dieser Chlorwasserstofftensionen errechnenden Bildungswärmen der Salze mit 14–15 kcal/Mol HCl nicht unbeträchtlich. Im übrigen konnte die Salznatur der erhaltenen Substanzen durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Schwefeldioxyd eindeutig nachgewiesen werden. Im Falle des Dimethylsulfoniumsalzes wurde die Konstitution außerdem durch Methylierung zum Trimethylsulfoniumsalz mit Hilfe von Diazomethan bestätigt.

Aus den hohen Zersetzungsdrücken kann nicht ohne weiteres auf den Grad der Basizität des Schwefels in den Thioäthern geschlossen werden, weil bei der Salzbildung im Sinne obiger Gleichung nicht nur eine SH-Bindung gebildet sondern auch eine SSb-Bindung gespalten wird. Dagegen gibt das Verhalten der Dialkylsulfoniumsalze gegenüber sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln einen ersten Anhaltspunkt in dieser Richtung; denn hier tritt zwar sofortige Auflösung ein, aber aus den erhaltenen Lö-

<sup>4)</sup> Unseres Wissens sind bisher nur 2 derartige Salze in der Dissertat. W. HÜTZ, Marburg 1938, am Rande ohne nähere Beschreibung erwähnt.

<sup>5)</sup> F. KLAGES, H. MEURESCH und W. STEPPICH, Liebigs Ann. Chem. **592**, 81 [1955].

sungen sind die ursprünglichen Salze nicht mehr regenerierbar. Statt ihrer erhält man bei vorsichtigem Eindampfen i. Vak. immer nur schwefelfreie Substanzen. Danach sind die Sauerstoffverbindungen im Sinne obiger Ausführungen stärker basisch als die Schwefelverbindungen und verdrängen diese aus ihren Salzen.

Die oben als Zwischenprodukte angenommenen Antimonpentachlorid-Addukte der Thioäther können aus ihren Bildungskomponenten leicht dargestellt werden. Sie werden ebenfalls durch sauerstoffhaltige Lösungsmittel sofort zerstört und zeigen beim Erhitzen bis etwa 10° unterhalb ihres Sinter- bzw. Schmelzpunktes eine nicht zu einem konstanten Enddruck führende irreversible Chlorwasserstoffabspaltung. Diese ist mit einer weitgehenden Zersetzung der Addukte zu undefinierbaren Substanzgemischen verbunden, aus denen in einigen Fällen geringe Mengen von Trialkylsulfoniumsalzen isolierbar waren. Im übrigen zeigen die Antimonpentachlorid-Addukte der Thioäther wie die entsprechenden Sauerstoffverbindungen in flüssigem Schwefeldioxyd eine nicht unbeträchtliche elektrische Leitfähigkeit, deren Konzentrationsabhängigkeit nicht dem Debye-Hückelschen Gesetz gehorcht und erheblich tiefer liegt als die der entsprechenden Sulfoniumsalze, also nicht die Ursache der dort beobachteten Leitfähigkeit sein kann.

Die Darstellung der sich von den Mercaptanen und Thiophenolen als Basen ableitenden Monoalkyl- (bzw. Monoaryl-)sulfoniumsalze bereitete etwas größere Schwierigkeiten, weil die Mercaptane und Thiophenole wegen der Anwesenheit der SH-Gruppe einerseits leicht zu Disulfiden dehydriert werden, andererseits mit den halogenhaltigen Komplexbildnern leicht unter Abspaltung von Halogenwasserstoff und Ausbildung von Schwefel-Metall-Bindungen reagieren. Die erstere Reaktion war insbesondere bei Verwendung von Antimonpentachlorid sehr störend, weshalb hier zu Zinntetrachlorid als nicht oxydierend wirkendem Komplexbildner übergegangen wurde.

Auch Zinntetrachlorid setzt sich mit Mercaptanen leicht unter Überspringen der Stufe der Additionsverbindung direkt zu den gemischten Zinn-dichlorid-dimercaptiden oder gar den Zinn-tetramercaptiden um<sup>6)</sup>. Es konnte jedoch bei -50° ohne Schwierigkeit in die Mercaptan-Addukte übergeführt werden. Diese sind im allgemeinen auch bei Raumtemperatur beständig und weisen nur infolge der Tendenz zur Umwandlung in die Zinn-dichlorid-dimercaptide eine gewisse Chlorwasserstofftension auf. Sie liegt mit wenigen Ausnahmen bei 0° noch unter 30 Torr, tritt also bei der Bildung der Sulfoniumsalze mit ihren viel höheren Chlorwasserstofftensionen (s. unten) noch nicht störend in Erscheinung. Die bei der Chlorwasserstoffabspaltung entstehenden Zinn-dichlorid-dimercaptide konnten in einigen Fällen isoliert werden.

Die Monoalkyl-(bzw. aryl-)sulfonium-hexachlorostannate stellt man am besten wieder ohne Isolierung der Addukte durch direkte Umsetzung der Mercaptane (bzw. Thiophenole) mit Chlorwasserstoff und dem Komplexbildner dar. Sie erweisen sich wie die Dialkylsulfoniumsalze auf Grund ihrer elektrischen Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd eindeutig als Salze, sind aber im übrigen noch etwas labiler als die oben beschriebenen Hexachloroantimonate. Ihre Chlorwasserstofftensionen liegen auch in den günstigsten Fällen bei 0° schon über 400 Torr, und ihre Bildungswärme aus den Addukten beträgt nur noch 5–10 kcal/Mol HCl. Unterhalb von -50° sind sie jedoch längere Zeit haltbar.

Versuche, vom Schwefelwasserstoff als Base ausgehend, die von organischen Resten freie Grundverbindung der Reihe darzustellen, scheiterten bisher, weil sich hier die bei den Mer-

<sup>6)</sup> P. CLAESSON, J. prakt. Chem. [2] 15, 208 [1877].

captanen beobachteten Schwierigkeiten häufig. Die noch nicht abgeschlossene Untersuchung ergab jedoch bereits, daß derartige einfache Sulfoniumsalze mit Sicherheit noch labiler sind als ihre Mono- oder gar Dialkylierungsprodukte.

Schließlich wurde noch versucht, von den Disulfiden als Basen ausgehend, Sulfoniumsalze des Typus  $R-SH-S-R] SbCl_6^-$  darzustellen. Derartige Dialkyldisulfidiumsalsalze<sup>7)</sup> gewinnt man am besten in Analogie zu den Dialkylsulfoniumsalzen durch direkte Umsetzung der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösungen der Dialkyldisulfide mit Antimonpentachlorid bei tiefen Temperaturen. Sie entstehen aber auch bei der Behandlung von Mercaptanen mit überschüssigem Antimonpentachlorid, da dieses zunächst die Mercaptane unter Chlorwasserstoffentwicklung zu den Disulfiden dehydriert (s. oben), so daß ebenfalls die 3 Bildungskomponenten der Dialkyldisulfidiumsalsalze aufeinander einwirken können. Auch die Dialkyldisulfidiumsalsalze zeigen die erwartete elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd. Versuche, dem zweiten S-Atom ebenfalls eine Oniumladung aufzuzwingen, führten zu keinem Erfolg.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für die Gewährung einer Forschungsbeihilfe zu großem Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Dialkyl-(bzw. Diaryl-)sulfonium-hexachloroantimonate (A. Gleissner)

*Allgemeine Bemerkungen:* Sämtliche Reaktionen mußten wegen der Temperatur- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanzen in den bereits früher<sup>5)</sup> beschriebenen Apparaturen unter Stickstoff ausgeführt werden. Desgl. wurden sämtliche Schmelzpunkte wie früher im geschlossenen Rohr bestimmt. Auch die Antimon- und Chlorbestimmung geschah nach den dort angeführten Methoden. Die *Schwefelbestimmung* konnte wegen Störung durch das anwesende Halogen nicht über Bariumsulfat durchgeführt werden. Sie gelang am einfachsten auf Grund der bekannten<sup>8)</sup> Befähigung der Thioäther zur Addition von Brom zu Sulfidbromiden, wenn man die Reaktion zur Freisetzung der Thioäther aus den  $SbCl_5$ -Addukten bzw. Dialkylsulfoniumsalzen in wäßrig-methanolischer Lösung vornahm:

Die Einwaage der bei Raumtemperatur sehr unbeständigen Stoffe geschieht am besten durch Einwerfen der Analysensubstanz in 1.5 bis 2 ccm Methanol und Wägen der entstandenen Lösung. Anschließend gibt man 3–4 ccm einer 2.5% Kaliumbromid enthaltenden wäßrigen 8 n HCl hinzu und titriert mit 0.1 n Kaliumbromat bis zum Auftreten einer bleibenden Braunfärbung durch freies Brom.

Beleganalyse für Dimethylsulfid:  $C_2H_6S$  (62.1) Ber. S 51.60

Einwaage in mg	36.5	42.3	30.4
$n/10$ KBrO <sub>3</sub> in ccm	11.69	13.58	9.74
Gef. % S	51.33	51.45	51.35

*Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Thioäther-SbCl<sub>5</sub>-Addukte:* Einer Lösung von ca. 50 mmol des Thioäthers in 40 ccm Methylchlorid (bzw. bei den leichter löslichen Addukten mit höheren Alkylresten auch Äthylchlorid) läßt man bei –75° eine äquivalente Menge Antimonpentachlorid, im gleichen Solvens gelöst, zutropfen. Der verschieden rasch kristallisierende Niederschlag wird bei gleicher Temperatur mit Äthylchlorid gewaschen und in Abhängigkeit von seiner Beständigkeit bei –75° bis Raumtemperatur i. Hochvak. getrocknet.

<sup>7)</sup> Bez. der Nomenklatur vgl. H. REMY, Angew. Chem. 68, 612 [1956].

<sup>8)</sup> A. CAHOURS, Liebigs Ann. Chem. 135, 354 [1865].

*Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Dialkylsulfonium-hexachloroantimonate:* Einer bei  $-75^{\circ}$  mit HCl gesättigten Lösung von 50mmol des *Thioäthers* in 40ccm Methylenchlorid oder Äthylchlorid (je nach Löslichkeit des Salzes) läßt man unter weiterem Einleiten von HCl die äquivalente Menge Antimonpentachlorid, gelöst im gleichen Volumen desselben Solvens, zutropfen. Das sich meistens sofort abscheidende Salz wird aufgearbeitet wie oben.

Die Temperaturabhängigkeit der HCl-Tension und die Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wurden nur für die Methyl- und Äthylverbindungen angeführt. Bezüglich der anderen Substanzen muß auf die Diplomarbeit A. GLEISSNER<sup>1)</sup> verwiesen werden.

#### Dimethylsulfidderivate

*Antimonpentachlorid-Addukt (Ia):* Ausb. 90% d. Th., Schmp.  $56^{\circ}$  (Sintern ab  $-4^{\circ}$ ).

$C_2H_6S \cdot SbCl_5$  (361.2) Ber. Cl 49.08 S 8.88 Sb 33.71 Gef. Cl 48.79 S 8.92 Sb 33.83

Molekulare Leitfähigkeit ( $\Lambda$ ) in flüssigem  $SO_2$  bei  $-30^{\circ}$  ( $c$  = Konz. in Mol/l):

$c \cdot 10^4$	10.79	4.87	2.88	1.77	1.50	1.27
$\Lambda \cdot 10^4$	220	335	386	422	449	477

*Dimethylsulfonium-hexachloroantimonat (IIa):* Ausb. 75% d. Th.; Schmp.  $14^{\circ}$  (Zers.).

$C_2H_7S^+SbCl_6^-$  (397.6) Ber. Cl 53.50 S 8.06 Sb 30.62 Gef. Cl 53.20 S 7.84 Sb 30.44

Bei der Bestimmung der HCl-Tension erforderte die Einstellung des Gleichgewichtsdrucks wegen Verbackens der Substanz bis zu 7 Stdn.

Temperatur in $^{\circ}C$	-22	-20	-12	-6	0	+9	+20
Druck in Torr	8.5	12	32	53	107	268	610

Hieraus errechnet sich die Bildungswärme ( $Q$ ) zu 14.7kcal/Mol HCl.

Äquivalentleitfähigkeit in flüssigem  $SO_2$  bei  $-30^{\circ}$ :

$c \cdot 10^4$	27.98	16.26	17.10	9.19	8.23
$\Lambda \cdot 10^4$	735	761	770	777	786

Zur Überführung in *Trimethylsulfonium-hexachloroantimonat* ließ man einer Lösung von 8.4g *IIa* in 75ccm flüssigem  $SO_2$  bei  $-30^{\circ}$  langsam die Lösung der 2–3fachen molaren Menge *Diazomethan* in 50ccm Methylenchlorid zutropfen. Nach Abfiltrieren des ausgeflockten Polymethylens bläst man bei Raumtemperatur mit Hilfe eines trockenen Stickstoffstroms das  $SO_2$  und einen Teil des Methylenchlorids bis auf ein Restvolumen von 20ccm ab und läßt über Nacht auskristallisieren. Ausb. 2.6g (30% d. Th.); Schmp.  $241^{\circ}$  (aus wenig Aceton). Die Identifizierung geschah durch Misch-Schmelzprobe mit einem aus Trimethylsulfoniumchlorid und  $SbCl_5$  gewonnenen Vergleichspräparat.

#### Diäthylsulfidderivate

*Antimonpentachlorid-Addukt (Ib):* Ausb. 94% d. Th.; Schmp.  $5^{\circ}$  (Sintern ab  $-8^{\circ}$ ).

$C_4H_{10}S \cdot SbCl_5$  (389.2) Ber. Cl 45.55 S 8.24 Sb 31.28 Gef. Cl 45.54 S 8.31 Sb 31.28

Äquivalentleitfähigkeit in flüssigem  $SO_2$  bei  $-30^{\circ}$ :

$c \cdot 10^4$	32.65	8.01	4.52	3.31	2.80	2.40
$\Lambda \cdot 10^4$	496	528	541	555	568	571

*Diäthylsulfonium-hexachloroantimonat (IIb):* Ausb. 80% d. Th.; Schmp.  $0^{\circ}$ .

$C_4H_{11}S^+SbCl_6^-$  (425.7) Ber. Cl 49.97 S 7.53 Sb 28.60 Gef. Cl 50.14 S 7.13 Sb 28.40

## HCl-Tension:

Temperatur in °C	−16	−13	−8	−2	+5	} $Q = 13.1 \text{ kcal/Mol HCl}$
Druck in Torr	63	93	141	271	439	

Äquivalentleitfähigkeit in flüssigem SO<sub>2</sub> bei −30°:

$c \cdot 10^4$	10.96	4.96	3.02	2.49	2.17
$\Lambda \cdot 10^4$	629	665	684	672	680

*Diisopropylsulfidderivate**Antimonpentachlorid-Addukt (Ic)*: Ausb. 85% d. Th.; Schmp. 121° (Sintern ab 110°). $C_6H_{14}S \cdot SbCl_5$  (417.3) Ber. Cl 42.49 Sb 29.18 Gef. Cl 42.40 Sb 29.28*Diisopropylsulfonium-hexachloroantimonat (IIc)*: Ausb. 80% d. Th.; Schmp. 96–98°; HCl-Tension 289 Torr/2°;  $Q = 21 \text{ kcal/Mol HCl}$ ;  $\Lambda$  für  $c = 10.2 \cdot 10^{-4}$  in SO<sub>2</sub> bei −30°:  $836 \cdot 10^{-4}$ . $C_6H_{15}S^+SbCl_6^-$  (453.7) Ber. Cl 46.89 Sb 26.83 Gef. Cl 47.17 Sb 26.56*Tetramethylensulfidderivate**Antimonpentachlorid-Addukt (Id)*: Ausb. 83% d. Th.; Schmp. 63–64°. $C_4H_8S \cdot SbCl_5$  (387.2) Ber. Cl 45.78 S 8.28 Sb 31.45 Gef. Cl 45.75 S 8.12 Sb 31.43*Tetramethylensulfonium-hexachloroantimonat (IId)*: Ausb. 60% d. Th.; Schmp. 57–60°; HCl-Tension 500 Torr/−5°;  $Q = 14 \text{ kcal/Mol HCl}$ ;  $\Lambda$  für  $c = 5.1 \cdot 10^{-4}$  in SO<sub>2</sub> bei −30°:  $747 \cdot 10^{-4}$ . $C_4H_9S^+SbCl_6^-$  (423.7) Ber. Cl 50.21 S 7.57 Sb 28.74 Gef. Cl 49.78 S 7.27 Sb 28.76*Diphenylsulfidderivate**Diphenylsulfonium-hexachloroantimonat (IIe)*: Ausb. 54% d. Th.; Schmp. 1–5°; HCl-Tension 145 Torr/16.5°;  $Q = 17 \text{ kcal/Mol HCl}$ . $C_{12}H_{11}S^+SbCl_6^-$  (521.8) Ber. Cl 40.77 Sb 23.34 Gef. Cl 40.20 Sb 23.55**2. Monoalkyl-(bzw.-aryl)-sulfonium-hexachlorostannate und Dialkyldisulfidum-hexachloroantimonate (R. Ruhнау)**

*Allgemeine Bemerkungen*: Hinsichtlich der Apparatur, der Schmelzpunktsbestimmung usw. gilt das unter 1. Gesagte. Die Schwefelbestimmung geschah durch jodometrische Oxydation der bei der Hydrolyse der Substanzen anfallenden Mercaptane zu Disulfiden nach P. KLASON<sup>9)</sup>. Das Zinn wurde nach Aufschluß in der Wurtzschmitt-Bombe durch Reduktion mit Ferrum reductum in die zweiwertige Stufe übergeführt und anschließend jodometrisch bestimmt. Für die Chlorbestimmung mußte das Zinn nach dem Aufschluß in der Wurtzschmitt-Bombe durch Ausfällen als Zinndioxyd entfernt werden.

Die Zinntetrachlorid-Addukte und Monoalkyl-(bzw.-aryl)-hexachlorostannate können ebenfalls nach den oben für die entsprechenden Antimonverbindungen angegebenen allgemeinen Vorschriften (bei entsprechender Verwendung von SnCl<sub>4</sub>) dargestellt werden.

*Äthylmercaptanderivate**Bis-äthylmercaptan-Zinntetrachlorid-Addukt*: Ausb. 78% d. Th.; Schmp. 65° (Zers.). $C_4H_{12}S_2 \cdot SnCl_4$  (384.8) Ber. Cl 36.86 S 16.16 Sn 30.85 Gef. Cl 37.05 S 16.05 Sn 30.35

<sup>9)</sup> P. KLASON und T. CARLSON, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 738 [1906]; J. W. KIMBALL, R. L. KRAMER und E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. 43, 1199 [1921].

HCl-Tension:

Temperatur in °C	-21	0	+10	20	25	32	} $Q = 10 \text{ kcal/Mol HCl}$
Druck in Torr	2	9.5	16.5	34	45	76	

Äquivalentleitfähigkeit in flüssigem SO<sub>2</sub> bei -30°:

$c \cdot 10^4$	13.7	9.61	7.69	5.57	5.62
$\Lambda \cdot 10^4$	63	68.9	72.5	75.2	78.1

*Bis-äthylsulfonium-hexachlorostannat*: Ausb. fast quantit.; Schmp. 66°.C4H14S2[SnCl6] (457.7) Ber. Cl 46.48 S 14.01 Sn 25.93 Gef. Cl 45.78 S 13.89 Sn 26.15

HCl-Tension:

Temperatur in °C	-73	-62	-51	-37	-27	-22	} $Q = 8 \text{ kcal/Mol HCl}$
Druck in Torr	2	7	22	53	100	142	

Die Äquivalentleitfähigkeit in flüssigem SO<sub>2</sub> bei -30° mußte zur Vermeidung von HCl-Verlusten nach Sättigung der Lösung mit HCl ermittelt werden. Die Eigenleitfähigkeit einer gesätt. HCl-Lösung in reinem SO<sub>2</sub> wurde berücksichtigt.

$c \cdot 10^4$	12.0	7.90	7.25	6.30	5.60
$\Lambda \cdot 10^4$	513	593	620	662	668

*n-Propylmercaptanderivate*

*Bis-n-propylmercaptan-Zinntetrachlorid-Addukt*: Ausb. 85% d. Th.; Schmp. 66° (Zers., Sintern ab 50°); HCl-Tension 7.5 Torr/0°;  $Q = 10.6 \text{ kcal/Mol HCl}$ ;  $\Lambda$  für  $c = 8.83 \cdot 10^{-4}$  in SO<sub>2</sub> bei -30°:  $62.8 \cdot 10^{-4}$ .

C6H16S2 \cdot SnCl4 (412.8) Ber. Cl 34.36 S 15.53 Sn 28.75 Gef. Cl 34.60 S 15.10 Sn 28.30

*Bis-n-propylsulfonium-hexachlorostannat*: Ausb. fast quantit.; Schmp. 67° (Sintern ab 53°); HCl-Tension 140 Torr/-25°;  $Q = 8.4 \text{ kcal/Mol HCl}$ ;  $\Lambda$  für  $c = 9.2 \cdot 10^{-4}$  in flüssigem SO<sub>2</sub> bei -30°:  $705 \cdot 10^{-4}$ .

C6H18S2[SnCl6] (485.8) Ber. Cl 43.79 S 13.20 Sn 24.43 Gef. Cl 43.20 S 12.83 Sn 23.90*tert.-Butylmercaptanderivate*

*Bis-tert.-butylmercaptan-Zinntetrachlorid-Addukt*: Ausb. 75% d. Th.; Schmp. 20-25° (Zers.); HCl-Tension 53 Torr/-19°;  $Q = 15.5 \text{ kcal/Mol HCl}$ .

C8H20S2 \cdot SnCl4 (440.9) Ber. Cl 32.17 Sn 26.92 Gef. Cl 32.02 Sn 26.50

*Bis-tert.-butylsulfonium-hexachlorostannat* schmilzt bei Raumtemperatur unter starker Rauchentwicklung; HCl-Tension 123 Torr/-17.5°;  $Q = 8.4 \text{ kcal/Mol HCl}$ .

C8H22S2[SnCl6] (513.8) Ber. Cl 41.40 Sn 23.10 Gef. Cl 40.80 Sn 22.75

Die folgenden Sulfoniumsalze konnten wegen zu großer HCl-Tensionen auch von Äthylchlorid als Lösungsmittel nicht mehr ohne Zersetzung befreit werden. Desgl. waren keine Analysen mehr möglich. Ihre Darstellung gelang allgemein durch Kondensation von HCl auf das SnCl<sub>4</sub>-Addukt bei -110°, bis die Masse eine gut durchrührbare breiige Konsistenz annahm. Nach Abdampfen des überschüss. HCl i. Hochvak. bei -105° waren die Salze genügend rein, um durch ihre HCl-Tension und elektrische Leitfähigkeit (in bei -30° mit HCl gesättigtem SO<sub>2</sub>) charakterisiert zu werden.

*n-Butylmercaptanderivate*

*Bis-n-butylmercaptan-Zinntetrachlorid-Addukt*: Ausb. 85 % d. Th.; Schmp. 43° (Zers., Sintern ab 20°); HCl-Tension 244 Torr/43°;  $Q = 16.4$  kcal/Mol HCl.

$C_8H_{20}S_2 \cdot SnCl_4$  (440.9) Ber. Cl 32.17 S 14.55 Sn 26.92 Gef. Cl 32.54 S 13.92 Sn 27.26

*Bis-n-butylsulfonium-hexachlorostannat*: HCl-Tension 134 Torr/−55°;  $Q = 6.5$  kcal/Mol HCl;  $\Lambda$  für  $c = 10.1 \cdot 10^{-4}$  in flüssigem  $SO_2$  bei −30°:  $442 \cdot 10^{-4}$ .

*Thiophenolderivate*

*Bis-thiophenol-Zinntetrachlorid-Addukt*: Grüne Substanz; Ausb. 75 % d. Th.; Schmp. 26° (Sintern ab 18°); HCl-Tension 29 Torr/0°;  $Q = 18.4$  kcal/Mol HCl;  $\Lambda$  für  $c = 10.7 \cdot 10^{-4}$  in flüssigem  $SO_2$  bei −30°:  $48 \cdot 10^{-4}$ .

$C_{12}H_{12}S_2 \cdot SnCl_4$  (480.9) Ber. Cl 29.49 S 13.33 Sn 24.68 Gef. Cl 29.41 S 12.89 Sn 24.20

Zur Überführung in *Zinn-dichlorid-bis-phenylmercaptid* wird das vorstehende Addukt mit einer durch flüssige Luft gekühlten Falle verbunden, i. Hochvak. langsam auf 50° erwärmt und unter gelegentlichem Umrühren der leicht verbackenden Substanz mit einem Glasstab 14 Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Der Rückstand nimmt hierbei eine gelbe Farbe an und ist sofort analysenrein. Schmp. > 185° (Sintern ab 85°).

$C_{12}H_{10}Cl_2S_2[Sn]$  (407.9) Ber. Cl 17.39 Sn 29.10 Gef. Cl 17.90 Sn 29.33

*Bis-phenylsulfonium-hexachlorostannat*: Das grüne Addukt geht beim Aufkondensieren von HCl heterogen in das farblose Sulfoniumsalz über. Die HCl-Tension beträgt bei −80° bereits 132 Torr, so daß eine nähere Untersuchung nicht möglich war.

*Benzylmercaptanderivate*

*Bis-benzylmercaptan-Zinntetrachlorid-Addukt*: Ausb. 75 % d. Th.; Schmp. 56° (Sintern ab 50°); HCl-Tension 68 Torr/0°;  $Q = 15$  kcal/Mol HCl.

$C_{14}H_{16}S_2 \cdot SnCl_4$  (508.9) Ber. Cl 27.87 Sn 23.32 Gef. Cl 27.40 Sn 23.42

*Bis-benzylsulfonium-hexachlorostannat*: HCl-Tension 480 Torr/−50°;  $Q = 5.6$  kcal/Mol HCl.

*Diäthyldisulfidium-hexachloroantimonat*

a) *Aus Äthylmercaptan*: Einer Lösung von 7ccm  $SbCl_5$  in 70ccm Äthylchlorid läßt man bei −70° 3g *Äthylmercaptan* zutropfen. Aus der sich rot färbenden Lösung scheidet sich innerhalb einiger Stunden das gelbe Salz ab, das mit Äthylchlorid gewaschen und bei der gleichen Temperatur i. Hochvak. getrocknet wird.

b) *Aus Diäthyldisulfid*: Unter analogen Bedingungen läßt man *Diäthyldisulfid* der Lösung einer äquimolekularen Menge  $SbCl_5$  in Äthylchlorid zutropfen und leitet anschließend 20 Min. HCl ein. Aufarbeitung wie oben. Schmp. 36° (Sintern ab 27°).

$C_4H_{11}S_2[SbCl_6]$  (457.8) Ber. Cl 46.47 Sb 26.60 Gef. Cl 46.43 Sb 26.32

HCl-Tension:

Temperatur in °C	−20	−19	−8	−6	} $Q = 38$ kcal/Mol HCl
Druck in Torr	3	5	45	183	