

Zur Reaktion α -halogenierter Sulfide mit Antimonpentachlorid

Klaus Hartke* und Eyüp Akgün

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg,
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 27. Oktober 1978

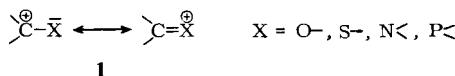
Die Reaktion von Antimonpentachlorid mit (Chlormethyl)methylsulfid und (Dichlormethyl)methylsulfid führt entgegen den Literaturangaben^{5–7)} nicht zu den Carbeniumsalzen **2** und **3**, sondern zu den Chlorsulfoniumsalzen **8** und **11**. Die analoge Umsetzung von Antimonpentachlorid mit (Trichlormethyl)methylsulfid liefert hingegen das Carbeniumsalz **4**⁷⁾. Reaktionen mit Dimethylsulfid und Triphenylphosphoran stützen die analytisch und spektroskopisch abgeleiteten Konstitutionen von **8**, **11** und **4**. Das Carbenium-Ion **3** lässt sich in Lösung bei etwa –30°C erzeugen und im ¹³C-NMR-Spektrum als Gemisch von *E/Z*-Isomeren charakterisieren.

Reaction of α -Halogen Sulfides with Antimony Pentachloride

Contrary to reports in the literature^{5–7)}, the carbenium salts **2** and **3** are not obtained from antimony pentachloride and chloromethyl methyl sulfide or dichloromethyl methyl sulfide; instead, the reaction leads to the chlorosulfonium salts **8** and **11**. On the other hand trichloromethyl methyl sulfide is indeed converted into the carbenium salt **4** by treatment with antimony pentachloride⁷⁾. The structures of **8**, **11**, and **4** are confirmed by analytical and spectroscopic data as well as by the reaction of the isolated compounds with dimethyl sulfide and triphenylphosphane. The carbenium ion **3** may be generated in solution around –30°C and characterized as a mixture of *E/Z* isomers by ¹³C NMR spectroscopy.

1. Einleitung

Carbokationen **1**, die durch ein α -ständiges Heteroatom der 5. oder 6. Hauptgruppe stabilisiert werden, haben erhebliche Bedeutung als hochreaktive Elektrophile erlangt. Das experimentelle Material über Iminiumsalze mit Stickstoff als Heteroatom ist sehr umfangreich¹⁾. Weitaus weniger sind bisher Carbokationen mit α -ständigem Sauerstoff²⁾ oder Schwefel³⁾ untersucht worden; für entsprechende Salze mit Phosphor liegen u. W. noch gar keine experimentellen Beispiele vor. Dabei betonen gerade neuere theoretische Arbeiten die gute Stabilisierung von **1** durch Heterolemente der 2. Periode wie Schwefel und Phosphor⁴⁾.



Das einfachste Carbokation mit α -ständigem Schwefel, (Methylthio)methylium-hexachloroantimonat (**2**), wurde 1965 von Meerwein und Mitarbb.⁵⁾ durch Umsetzung von (Chlormethyl)methylsulfid mit Antimonpentachlorid erhalten. Olofson und Hansen⁶⁾ untersuchten die Reaktionen von **2** mit Kalium-*tert*-butylat und anderen Basen und stellten auf analogem Wege aus

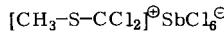
(Dichlormethyl)methylsulfid und (Trichlormethyl)methylsulfid mit Antimonpentachlorid die Salze **3** und **4** dar⁷⁾.



2



3

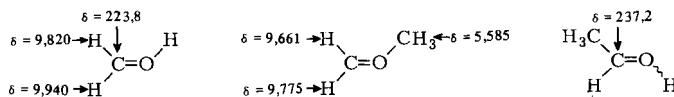


4

Wir bekamen Zweifel an den Konstitutionen **2**, **3** und **4**, die auch in allen Übersichtsreferaten³⁾ als einfachste Beispiele für Thiocarbonium-Ionen verbreitet werden, und haben daher die Umsetzung von einfachen α -halogenierten Sulfiden mit Antimonpentachlorid erneut untersucht.

2. Reaktion von (Chlormethyl)methylsulfid mit Antimonpentachlorid

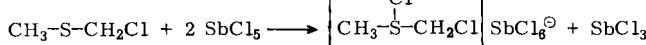
Bei der Umsetzung von Antimonpentachlorid mit (Chlormethyl)methylsulfid in Methylenchlorid nach Meerwein und Mitarb.⁵⁾ isolierten auch wir ein farbloses bis hellgelbes, kristallines Produkt vom Schmp. 143–144°C (Lit.⁵⁾ 142–144°C, Lit.⁶⁾ 144–147°C). Es konnte entgegen den früheren Autoren durchaus elementaranalytisch charakterisiert werden und entsprach der Summenformel $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3\text{SSb}$. Demnach enthält es 2 Chloratome mehr als das angenommene Salz **2**. Folglich mußte 1 mol (Chlormethyl)methylsulfid mit 2 mol Antimonpentachlorid und nicht mit 1 mol reagiert haben. Dies beobachteten bereits Olofson und Hansen⁶⁾, denn sie betonen, daß die Ausbeute an Reaktionsprodukt bei einer Erhöhung des molaren Anteiles an Antimonpentachlorid ansteigt. Ihre $^1\text{H-NMR}$ -Angaben (CD_3NO_2) stimmen außerdem mit den von uns gefundenen überein: $\delta = 3.87$ (s, 3 H) und 5.83 (s, 2 H). Völlig unvereinbar mit der vorgeschlagenen carbokationischen Konstitution **2** sind außer der Elementaranalyse und der Hochfeld-Resonanzlage der Methylenprotonen bei 5.83 ppm vor allem die $^{13}\text{C-NMR}$ -



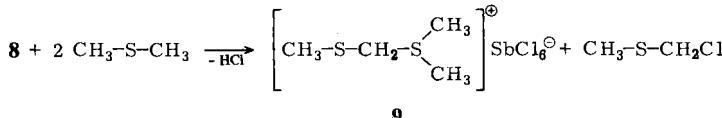
5

6

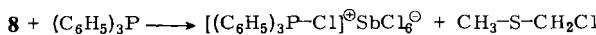
7



8



9



10

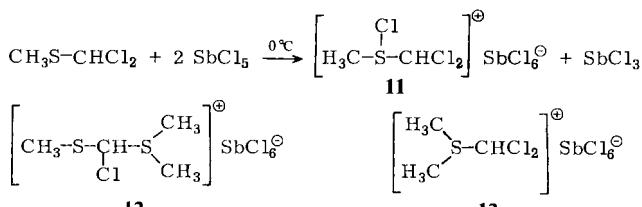
Daten (CD_3NO_2): $\delta = 33.4$ (SCH_3 , q mit $^1J_{\text{C},\text{H}} = 149.7$ Hz und t mit $^3J_{\text{C},\text{SCH}_2\text{Cl}} = 1.9$ Hz) und $\delta = 59.1$ (CH_2Cl , t mit $^1J_{\text{C},\text{H}} = 172.9$ Hz und q mit $^3J_{\text{C},\text{SCH}_3} = 4.0$ Hz). Im Vergleich zu den sauerstoffhaltigen Carbokationen 5–7²⁰ (gemessen in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5/\text{SO}_2$ bei -50 bis -60°C) sollte man für den Methylenkohlenstoff in 2 anstelle von $\delta = 59.1$ wenigstens eine chemische Verschiebung von 200 ppm erwarten. Wir schlagen daher für das Reaktionsprodukt von (Chlormethyl)methylsulfid mit Antimonpentachlorid die Konstitution 8 eines Chlorsulfoniumsalzes vor. Bei seiner Bildung wirkt ein mol SbCl_5 chlorierend, während das andere zum Aufbau des Anions dient.

Die Konstitution 8 stimmt mit der Elementaranalyse und allen spektroskopischen Daten zwanglos überein. Wir haben sie außerdem auch chemisch überprüft, und zwar durch Umsetzung mit Dimethylsulfid und Triphenylphosphoran. Das erstere war bereits von Meerwein und Mitarb.⁵⁾ als nucleophiler Reaktionspartner gewählt worden, letzteres von Olofson und Hansen^{6, 7)}. Eine solche Überprüfung erschien uns auch insofern angezeigt, als die zuletzt genannten Autoren mit diesen einfachen Reagenzien komplexe Reaktionsgemische erhalten haben wollen. Wie nachstehend gezeigt wird, verlaufen die Umsetzungen jedoch sehr einheitlich, wenn man dabei das stöchiometrisch richtige Verhältnis der Reaktionspartner wählt. Setzt man daher bei 0°C 1 mol 8 mit 2 mol Dimethylsulfid in Methylenchlorid um, so fällt das bereits bekannte Dimethyl(methylthiomethyl)sulfonium-hexachloroantimonat (9) in 97proz. Ausbeute aus, während sich aus den Mutterlaugen 89% (Chlormethyl)methylsulfid isolieren lassen. Bei der Bildung des Salzes 9 entsteht 1 mol Chlor, das das zweite mol Dimethylsulfid chloriert.

Die Reaktion von 8 mit 1 mol Triphenylphosphoran führt bei 0°C zu einem äquimolaren Gemisch von Chlortriphenylphosphonium-hexachloroantimonat (10) und (Chlormethyl)-methylsulfid durch Übertragung des Chlors vom Schwefel auf den nucleophileren Phosphor. Das bekannte 10^{8, 9)} isolierten wir in 92proz. Ausbeute.

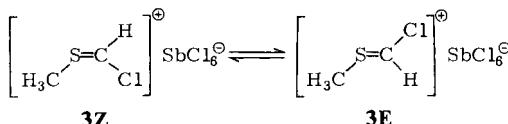
3. Reaktion von (Dichlormethyl)methylsulfid mit Antimonpentachlorid

Die Umsetzung verläuft bei 0°C ähnlich wie die von (Chlormethyl)methylsulfid, d. h. es entsteht Chlor(dichlormethyl)methylsulfonium-hexachloroantimonat (11) und nicht das von Hansen und Olofson⁷⁾ postulierte Chlor(methylthio)methylium-hexachloroantimonat (3). 11 ist so zersetzblich, daß auch von uns keine reproduzierbaren Elementaranalysen erhalten werden konnten. Seine Identität mit dem von Hansen und Olofson⁷⁾ isolierten Produkt ist jedoch durch die übereinstimmenden $^1\text{H-NMR}$ -Daten (CD_3NO_2) gesichert: $\delta = 3.27$ (s, scharf, 3 H) und 10.9 (s, breit, 1 H). Unser Konstitutionsvorschlag 11 basiert vornehmlich auf den mit 8 vergleichbaren ^{13}C -Resonanzen ($\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, -30°C): $\delta = 22.7$ (SCH_3 , q mit $^1J_{\text{C},\text{H}} = 145.4$ Hz und d mit $^3J_{\text{C},\text{SCHCl}_2} = 6.3$ Hz), 81.7 (CHCl_2 , d mit $^1J_{\text{C},\text{H}}$ ca. 200 Hz, weitere Feinaufspaltung vom Rauschen überdeckt).



Eine chemische Bestätigung der Konstitution des Salzes **11** liefert seine Umsetzung mit 2 mol Dimethylsulfid, die erwartungsgemäß in 90proz. Ausbeute zum Sulfoniumsalz **12** führt; aus dem Rückstand der Mutterlauge lässt sich (Chlormethyl)methylsulfid isolieren. Entsprechend ergibt die Reaktion von **11** mit Triphenylphosphoran das Chlorphosphonium-Salz **10** neben (Dichlormethyl)methylsulfid. Bei der thermischen Zersetzung von **11** entsteht u. a. (Dichlormethyl)dimethylsulfonium-hexachloroantimonat (13).

Das vermeintliche⁷⁾ Chlor(methylthio)methylium-hexachloroantimonat (3) lässt sich jedoch aus (Dichlormethyl)methylsulfid und $SbCl_5$ bei tieferer Temperatur (etwa $-40^\circ C$) erzeugen und spektroskopisch eindeutig charakterisieren. Bereits bei $0^\circ C$ hat es sich weitgehend zersetzt, u. a. zu dem ebenfalls sehr labilen Chlorsulfonium-Salz **11**. Das 1H -NMR-Spektrum (CD_3NO_2/CD_2Cl_2 , $-20^\circ C$) von **3** ist mit nur zwei Signalen bei $\delta = 4.52$ (s, scharf, 3 H) und 11.53 (s, breit, 1 H) wenig informativ. Eine klare Aussage hinsichtlich einer carbokationischen Struktur gestattet hingegen das ^{13}C -NMR-Spektrum (CD_3NO_2/CD_2Cl_2 , $-30^\circ C$) mit ^{13}C -Signalen um 220 ppm. Ähnlich wie das von *Olah* und *Bollinger*^{2c)} 1H -NMR-spektroskopisch untersuchte, sauerstoffhaltige Analogon liegt **3** als Gemisch von *E*-/*Z*-Isomeren im Verhältnis von etwa 1:6 vor: **3Z** [$\delta = 26.0$ (SCH_3 , q mit $^1J_{C,H} = 146.9$ Hz und d mit $^3J_{C,SCHCl} = 5.2$ Hz), 222.5 ($CHCl$, d mit $^1J_{C,H} = 188.0$ Hz und q mit $^3J_{C,SCH_3} = 6.3$ Hz)] und **3E** [$\delta = 26.7$ (SCH_3 , q mit $^1J_{C,H} = 148.5$ Hz und d mit $^3J_{C,SCHCl} = 4.8$ Hz), 218.2 ($CHCl$, d mit $^1J_{C,H}$ ca. 221 Hz, weitere Fein- aufspaltung vom Rauschen überdeckt)].



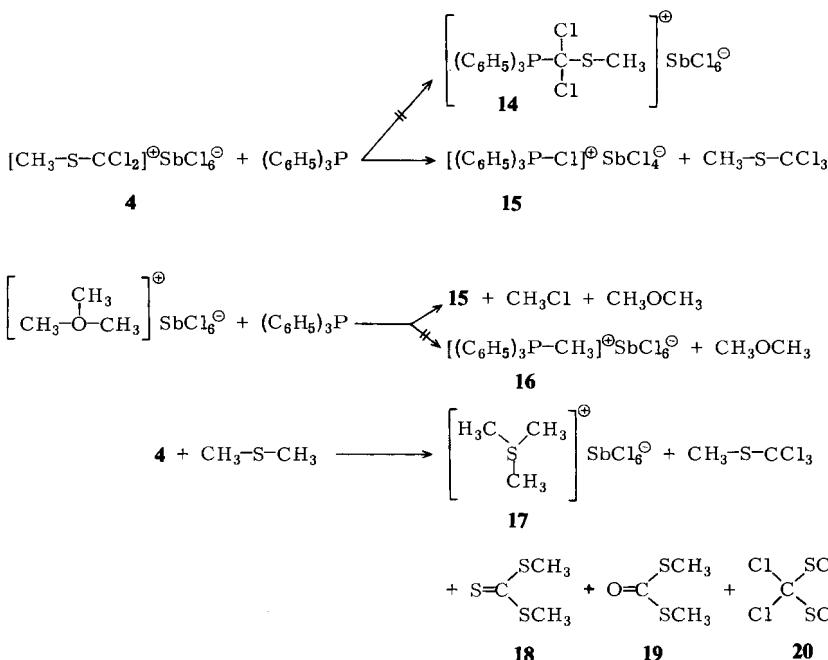
Das Isomere in höherer Konzentration hat sehr wahrscheinlich *Z*-Konfiguration, denn in 1-substituierten Propen des Typs $CH_3CH=CHX$ ist die *cis*-Form in der Regel thermodynamisch begünstigt¹⁰⁾. Diese Zuordnung stimmt auch mit den Beobachtungen von *Olah* und *Bollinger*^{2c)} überein, die aufgrund von *cis*- und *trans*-Allylkopplungen im 1H -NMR-Spektrum des Sauerstoffanalogen zwischen *E*- und *Z*-Form differenzierten. Wir haben ferner als Vergleich das ^{13}C -NMR-Spektrum (SbF_5/SO_2 , $-50^\circ C$) des nach Lit.^{2c)} erzeugten Sauerstoffanalogen vermessen und fanden das Signal des kationischen Kohlenstoffs des *Z*-Isomeren ($\delta = 177.3$) ebenfalls bei tieferem Feld als das des *E*-Isomeren ($\delta = 171.4$).

4. Reaktion von (Trichlormethyl)methylsulfid mit Antimonpentachlorid

Das von *Hansen* und *Olofson*⁷⁾ beschriebene Reaktionsprodukt von (Trichlormethyl)methylsulfid mit Antimonpentachlorid hat nun in der Tat die Konstitution eines Carbo- kations entsprechend Formel **4**¹¹⁾ und nicht die eines Chlorsulfoniumsalzes. Dies wird abgesehen von der Elementaranalyse vor allem durch das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt, das das Signal des kationischen Kohlenstoffs bei $\delta = 217.4$ zeigt.

Aufschlußreich sind ferner die beiden bewährten Testreaktionen mit Triphenylphosphoran und Dimethylsulfid. Mit ersterem bildet sich jedoch nicht das erwartete Phosphonium-

salz **14**, sondern das Chlorphosphoniumsalz **15** neben (Trichlormethyl)methylsulfid. Diese überraschende Zersetzung des Hexachloroantimonat-Anions beobachteten wir auch bei der versuchten Methylierung von Triphenylphosphan mit Trimethyloxonium-hexachloroantimonat. Sie führt nicht zum gewünschten Methyltriphenylphosphonium-hexachloroantimonat (**16**), sondern ebenfalls zum Chlorphosphoniumsalz **15**. Die Konstitution des Kations von **15** ist durch das ^{13}C -NMR-Spektrum gesichert, das innerhalb der Fehlergrenze dieselben Daten zeigt wie das von **10**. Beide Salze, **10** und **15**, unterscheiden sich demnach nur durch das Anion, was neben der Elementaranalyse vor allem in den IR-Spektren zum Ausdruck kommt. Diese weisen im Bereich von $4000\text{--}625\text{ cm}^{-1}$ dieselben Banden auf; Abweichungen stellt man nur zwischen 400 und 200 cm^{-1} fest mit einer starken Absorption um 340 cm^{-1} für das Hexachloroantimonat **10** und drei mittelstarken Banden bei 360 , 340 und 315 cm^{-1} für das Tetrachloroantimonat **15**¹²⁾. Der wesentliche Unterschied in der Reaktion des Triphenylphosphans mit den Chlor-sulfoniumsalzen **8** bzw. **11** und dem Carbeniumsalz **4** besteht demnach darin, daß in den beiden ersten Fällen das Hexachloroantimonat, im letzten Falle das Tetrachloroantimonat des Chlortriphenylphosphonium-Kations gebildet wird.



Zur weiteren Konstitutionssicherung von **4** trägt die Umsetzung mit Dimethylsulfid allerdings nicht bei, da sie ein komplexes Produktgemisch liefert. Als Festsubstanz entsteht in 58proz. Ausbeute Trimethylsulfonium-hexachloroantimonat (**17**). Das Filtrat enthält nach spektroskopischer Aussage wenigstens fünf weitere Substanzen, von denen wir drei als (Trichlormethyl)methylsulfid, Trithiokohlensäure-dimethylester (**18**) und Dithiokohlensäure-*S,S*-dimethylester (**19**) durch Vergleich mit authentischen Proben

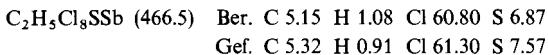
identifizieren konnten. Bei der vierten Substanz handelt es sich nach dem Massenspektrum vermutlich um das Dithioacetal **20**; die fünfte ist uns noch unbekannt. Entgegen der naheliegenden Erwartung entsteht bei der Bildung von **17** jedoch kein Thiophosgen.

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

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Spektrometer 257 oder 521 (Perkin-Elmer). – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: T 60 bzw. A-60 A der Firma Varian (δ -Skala, TMS intern). – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: XL 100 der Firma Varian oder FX 100 der Firma Jeol (δ -Skala, TMS intern). – Schmelzpunkte: Linströmblock, unkorrigiert.

Chlor(chlormethyl)methylsulfonium-hexachloroantimonat (8): Nach den Angaben von Meerwein und Mitarb.⁵⁾ werden 25 ml (0.196 mol) SbCl_5 mit 6.4 ml (0.099 mol) (Chlormethyl)methylsulfid unter Stickstoff umgesetzt. 34.1 g (75%) farblose Kristalle vom Schmp. 143–144°C (Lit. 142 bis 144°C⁵⁾, 144–147°C⁶⁾ (aus Ethylenchlorid). – IR (Nujol): 3005, 1420, 1410, 1335, 1225, 1040, 985, 790, 745, 690 cm^{-1} .

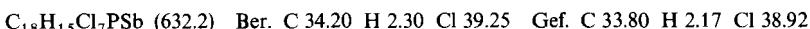


Reaktion von 8 mit Dimethylsulfid: *Dimethyl(methylthiomethyl)sulfonium-hexachloroantimonat (9):* Zu einer gerührten Suspension von 4.66 g (10 mmol) **8** in 25 ml trockenem CH_2Cl_2 tropft man bei 0°C innerhalb von 10 min 1.24 g (20 mmol) Dimethylsulfid in 10 ml CH_2Cl_2 . Nach weiteren 30 min werden die ausgefallenen gelben Kristalle von **9** (4.44 g, 97%) abgesaugt, zweimal mit je 25 ml CH_2Cl_2 gewaschen und i. Vak. getrocknet. Schmp. 145–146°C (Lit. 146–147°C⁵⁾, 147 bis 148°C⁷⁾. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): δ = 17.4 (SCH_3), 25.3 [$\text{S}(\text{CH}_3)_2$], 51.5 (CH_2).

Das Filtrat aus der vorstehenden Reaktion wird durch Destillation über eine kurze Kolonne von CH_2Cl_2 befreit. Es hinterbleiben 0.95 g (89%) einer gelblichen Flüssigkeit, die durch spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe als (Chlormethyl)methylsulfid identifiziert wird.

Reaktion von 8 mit Triphenylphosphoran: *Chlortriphenylphosphonium-hexachloroantimonat (10):* Eine gerührte Suspension von 4.66 g (10 mmol) **8** in 25 ml trockenem CH_2Cl_2 wird bei 0°C innerhalb weniger min mit 2.62 g (10 mmol) Triphenylphosphoran in 25 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dabei entsteht eine klare Lösung, die laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum **10** und (Chlormethyl)methylsulfid in äquimolaren Anteilen enthält. Nach Abdestillieren des CH_2Cl_2 wird der Rückstand mit Ether/ CH_2Cl_2 (3:1) übergossen, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und i. Vak. getrocknet. 6.37 g (92%) farblose Kristalle vom Schmp. 156–161°C (Zers.) [Lit. 164°C (Zers.)⁸⁾, 172–173°C⁹⁾.

IR (Nujol): 3065, 1570, 1335, 1330, 1185, 1165, 1105, 1095, 1025, 995, 840, 745, 735, 695, 680 cm^{-1} . – IR (CH_3NO_2): 340 cm^{-1} (SbCl_6^-). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): δ = 120.3 (C-1, d, $^1\text{J}_{\text{C,P}} = 93.5$ Hz), 135.3 (C-2, d, $^2\text{J}_{\text{C,P}} = 13.0$ Hz), 130.9 (C-3, d, $^3\text{J}_{\text{C,P}} = 14.7$ Hz), 137.9 (C-4, d, $^4\text{J}_{\text{C,P}} = 3.1$ Hz).



Chlor(dichlormethyl)methylsulfonium-hexachloroantimonat (11): Zu einer gerührten Lösung von 5.3 ml (40 mmol) SbCl_5 in 20 ml trockenem CH_2Cl_2 tropft man langsam bei 0°C unter Stickstoff 2.74 g (20 mmol) (Dichlormethyl)methylsulfid¹³⁾ in 10 ml CH_2Cl_2 . Nach einigen min fällt ein farbloser Niederschlag aus, der bei 0°C auf einer Umkehrfritte abgesaugt, zweimal mit je 25 ml kaltem CH_2Cl_2 gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. 8.6 g (85%) eines sehr hygrokopischen und wärmeempfindlichen Salzes vom Schmp. 66°C (Zers.) [Lit.⁷⁾ 78–79°C].

Reaktion von 11 mit Dimethylsulfid: *[Chlor(methylthio)methyl]dimethylsulfonium-hexachloroantimonat (12):* Wie bei **9** beschrieben, werden 7.6 g (15 mmol) **11** mit 1.88 g (30 mmol) Dimethylsulfid umgesetzt. 6.2 g (90%) gelbe Kristalle vom Schmp. 140–142°C (Lit.⁷⁾ 142–144°C). – ¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 2.56 (s, SCH₃), 3.20 und 3.23 [2s, S(CH₃)₂], 6.50 (s, CHCl). – ¹³C-NMR (CD₃NO₂): δ = 14.8 (SCH₃), 25.0 und 27.1 [S(CH₃)₂], 74.9 (CHCl). – IR (Nujol): 3005, 1420, 1200, 1185, 1045, 1000, 780, 710, 685 cm⁻¹.

C₄H₁₀Cl₇S₂Sb (492.2) Ber. C 9.76 H 2.05 Cl 50.42 S 13.03
Gef. C 9.86 H 1.85 Cl 49.80 S 13.43

Das Filtrat der vorstehenden Reaktion enthält laut ¹H-NMR-Spektrum (Chlormethyl)methylsulfid.

Reaktion von 11 mit Triphenylphosphoran zu 10: Wie unter „Reaktion von **8** mit Triphenylphosphoran“ beschrieben, werden 5.02 g (10 mmol) **11** mit 2.62 g (10 mmol) Triphenylphosphoran umgesetzt. Die Reaktionslösung enthält laut ¹H-NMR äquimolare Mengen **10**, das wir in 71 proz. Ausb. isolierten, und (Dichlormethyl)methylsulfid.

(Dichlormethyl)dimethylsulfonium-hexachloroantimonat (13): Die Lösung von 5.02 g (10 mmol) **11** in 50 ml trockenem Ethylenchlorid wird 1.5 h unter Stickstoff bei schwachem Rückfluß gekocht. Die ausgefallenen farblosen Kristalle (1.15 g, 24%) werden nach Waschen mit CH₂Cl₂ i. Vak. getrocknet, Schmp. 146–147°C. – ¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 3.27 [s, S(CH₃)₂], 7.35 (s, CHCl₂). – ¹³C-NMR (CD₃NO₂): δ = 24.5 [S(CH₃)₂], 75.9 (CHCl₂). – IR (Nujol): 3015, 3005, 1415, 1405, 1200, 1190, 1040, 1000, 790, 755 cm⁻¹.

C₃H₇Cl₈SSb (480.5) Ber. C 7.49 H 1.46 Cl 59.02 S 6.67
Gef. C 7.39 H 1.22 Cl 57.67 S 6.99

(E,Z)-(Chlormethylen)methylsulfonium-hexachloroantimonat (3): Eine Lösung von 14.5 mg (0.11 mmol) (Dichlormethyl)methylsulfid in 0.5 ml CD₂Cl₂ wird in einem NMR-Röhrchen auf –40°C abgekühlt und unter Durchleiten von Stickstoff tropfenweise mit 33 mg (0.11 mmol) SbCl₅ in 0.5 ml CD₂Cl₂ versetzt. Dabei fällt ein Salz aus, das nach Abgießen des CD₂Cl₂ in 0.5 ml CD₃NO₂ gelöst und bei –25°C im ¹H-NMR-Spektrometer vermessen wird: Daten vergl. theoret. Teil.

Analog wurde aus 2.5 mmol Substanz eine Probe für das ¹³C-NMR-Spektrum zubereitet und bei –30°C vermessen: Daten vergl. theoret. Teil.

(Dichlormethylen)methylsulfonium-hexachloroantimonat (4): Zu einer gerührten Lösung von 6.6 g (40 mmol) (Trichlormethyl)methylsulfid¹³⁾ in 25 ml trockenem CH₂Cl₂ tropft man unter Stickstoff und Kühlen im Methanol/Trockeneis-Bad 5.3 ml (40 mmol) SbCl₅ in 25 ml CH₂Cl₂. Die ausgefallenen Kristalle werden 3 mal mit jeweils 25 ml CH₂Cl₂/CCl₄ (2:1) gewaschen, aus CH₂Cl₂/CCl₄/Ethylenchlorid (1:1:1) umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. 18.6 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 176°C (Lit.⁷⁾ 110–111°C). – ¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 3.3 (s). – ¹³C-NMR (CD₃NO₂): δ = 32.0 (SCH₃, q, ¹J_{C,H} = 149.9 Hz), 217.4 (CCl₂, q, ³J_{C,SCH₃} = 9.7 Hz).

C₂H₃Cl₈SSb (464.8) Ber. C 5.17 H 0.65 Cl 61.06 S 6.90
Gef. C 4.68 H 0.82 Cl 61.09 S 7.37

Chlortriphenylphosphonium-tetrachloroantimonat (15)

Weg a: Reaktion von 4 mit Triphenylphosphoran: Wie unter „Reaktion von **8** mit Triphenylphosphoran“ beschrieben, werden 11.6 g (25 mmol) **4** mit 6.55 g (25 mmol) Triphenylphosphoran umgesetzt. Die Reaktionslösung enthält laut ¹H-NMR äquimolare Mengen an Chlortriphenylphosphonium-Kation und (Trichlormethyl)methylsulfid. Nach analogem Aufarbeiten erhält man 13.5 g (97%) **15** in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 142–145°C.

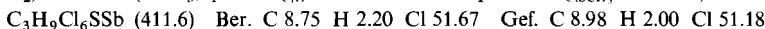
IR (Nujol): übereinstimmend mit **10**. – IR (CH₃NO₂): 360, 340, 315 cm⁻¹ (SbCl₄⁻). – ¹³C-NMR (CD₃NO₂/CD₂Cl₂): δ = 120.0 (C-1, d, ¹J_{C,P} = 93.4 Hz), 134.9 (C-2, d, ²J_{C,P} = 13.3 Hz), 131.7 (C-3, d, ³J_{C,P} = 14.7 Hz), 138.3 (C-4, d, ⁴J_{C,P} = 3.1 Hz).

C₁₈H₁₅Cl₅PSb (561.3) Ber. C 38.52 H 2.69 Cl 31.58 Gef. C 38.31 H 2.36 Cl 30.93

Nach Abdestillieren der Mutterlaugen bleibt (Trichlormethyl)methylsulfid zurück, wie spektroskopische Vergleiche mit einer authentischen Probe zeigen.

Weg b: Eine gerührte Suspension von 3.95 g (10 mmol) Trimethyloxonium-hexachloroantimonat in 25 ml trockenem CH_2Cl_2 wird bei 0°C unter Stickstoff innerhalb weniger min mit 2.62 g (10 mmol) Triphenylphosphoran in 25 ml CH_2Cl_2 versetzt. Von der entstandenen klaren Lösung wird nach 30 min das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Ether/ CH_2Cl_2 (3:1) gewaschen und i. Vak. getrocknet. 4.8 g (86%) farblose Kristalle vom Schmp. 142–145°C. Die Produkte nach Weg a und b sind laut Elementaranalyse, IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren identisch.

Reaktion von 4 mit Dimethylsulfid: *Trimethylsulfonium-hexachloroantimonat (17):* Wie unter „Reaktion von 8 mit Dimethylsulfid“ beschrieben, werden 4.64 g (10 mmol) 4 mit 0.62 g (10 mmol) Dimethylsulfid umgesetzt. Der kristalline Rückstand (2.32 g, 58%) ist 17. Schmp. 235–238°C (Zers.) (Lit. 241°C¹⁴⁾, 236–239°C¹⁵⁾). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): δ = 3.00 (s). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): δ = 28.1 (SCH_3 , q mit $^1\text{J}_{\text{C},\text{H}}$ = 145.8 Hz und sept mit $^3\text{J}_{\text{C},\text{SCH}_3}$ = 3.6 Hz).



Die vereinigten Filtrate der vorstehenden Reaktion werden über eine Kolonne vom Lösungsmittel befreit. Die zurückbleibende gelbe Flüssigkeit erwies sich nach $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR- und Massen-Spektren als ein Gemisch aus mindestens 5 Komponenten. Von diesen konnte (Trichlormethyl)methylsulfid, Trithiokohlensäure-dimethylester (18)¹⁶⁾ und Dithiokohlensäure-S,S-dimethylester (19)¹⁷⁾ durch Vergleich mit entsprechenden Spektren authentischer Proben identifiziert werden. Der höchste Peak im Massen-Spektrum (m/e = 177) geht vermutlich auf 20 zurück. Die 5. Substanz weist im $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) ein Signal bei δ = 197.8 auf.

Literatur

- 1) H. Böhme und H. G. Viehe (Herausgeber), *Iminium Salts in Organic Chemistry*, Bd. 9, Teil 1 und 2 der Reihe *Advances in Organic Chemistry*, Herausgeber E. C. Taylor, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sidney, Toronto 1976 und 1978.
- 2) Vgl. z. B. ^{2a)} F. Klages, H. Träger und E. Mühlbauer, *Chem. Ber.* **92**, 1819 (1959). — ^{2b)} H. Meerwein, K. Bodenbner, P. Borner, F. Kunert und K. Wunderlich, *Liebigs Ann. Chem.* **632**, 38 (1960), sowie H. Meerwein, V. Hederich, H. Morschel und K. Wunderlich, ebenda **635**, 1 (1960). — ^{2c)} G. A. Olah und J. M. Bollinger, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2993 (1967); A. M. White und G. A. Olah, ebenda **91**, 2943 (1969); G. A. Olah und A. M. White, ebenda **91**, 5801 (1969).
- 3) Sammelreferate: J. P. Marino in *Topics in Sulfur Chemistry*, Herausgeber A. Senning, Bd. 1, S. 19 ff., Georg Thieme, Stuttgart 1976; E. Block, *Reactions of Organic Sulfur Compounds*, S. 128 ff., Bd. 37 der Reihe *Organic Chemistry*, Herausgeber A. T. Blomquist und H. H. Wasserman, Academic Press, New York, San Francisco, London 1978.
- 4) F. Bernardi, I. G. Csizmadia und N. D. Epitiotis, *Tetrahedron* **31**, 3085 (1975); F. Bernardi, A. Mangini, N. D. Epitiotis, J. R. Larson und S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7465 (1977); R. Mayer, J. Fabian und P. Schönfeld, *Phosphorus Sulfur* **2**, 147 (1976); J. K. Pau, M. B. Ruggera, J. K. Kim und M. C. Caserio, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4242 (1978).
- 5) H. Meerwein, K.-F. Zenner und R. Gipp, *Liebigs Ann. Chem.* **688**, 67 (1965).
- 6) R. A. Olofson und D. W. Hansen jr., *Tetrahedron* **27**, 4209 (1971).
- 7) D. W. Hansen jr. und R. A. Olofson, *Tetrahedron* **27**, 4221 (1971).
- 8) K. Issleib und W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **288**, 201 (1956).
- 9) Vgl. hierzu auch J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* **2**, 813 (1963).
- 10) N. D. Epitiotis, W. R. Cherry, S. Shaik, R. L. Yates und F. Bernardi, *Fortschr. Chem. Forsch.* **70**, 74 (1977).
- 11) Der von uns gefundene Schmp. von 176°C liegt allerdings weitaus höher als der von Hansen und Olofson⁷⁾ mit 110–111°C angegebene.
- 12) Vgl. hierzu auch G. Y. Ahlijah und M. Goldstein, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 326.
- 13) F. Boberg, G. Winter und J. Moos, *Liebigs Ann. Chem.* **616**, 1 (1958).
- 14) F. Klages, A. Gleissner und R. Ruhnau, *Chem. Ber.* **92**, 1834 (1959).
- 15) G. Hilgetag und H. Teichmann, *Chem. Ber.* **96**, 1446 (1963).
- 16) Beilstein, Bd. 3, S. 224, I 87, II 162, III 358, IV 428.
- 17) Bayer AG (Erf. H. Pelster und E. Mühlbauer), D. B. P. 1181 205 (12. Nov. 1964) [Chem. Abstr. **62**, 6398 c (1965)].