

# Über Halogenadditionsprodukte von Thioäthern und ihre Überführung in Halogeno-dialkyl-sulfoniumsalze

Von HORST BÖHME und ECKHART BOLL

Mit 1 Abbildung

## Inhaltsübersicht

Dimethylsulfid-dibromid zeigt in flüssigem Schwefeldioxyd eine Leitfähigkeit von der Größenordnung eines Sulfonium- oder Ammoniumsalzes. Mit Alkali- oder Erdalkalisalzen gelingt in methanolischer Lösung ein Anionenaustausch; Isolierung und Eigenschaften der dabei entstehenden Bromo-dialkylsulfoniumsalze — z. B. des Perchlorats, Tetrafluorborats und Nitrats — werden beschrieben.

Die Ansichten über die Struktur der Thioäther-Halogen-Additionsprodukte sind nicht einheitlich<sup>1)</sup>. Zum Verständnis ihres chemischen Verhaltens ist die wohl erstmals von BENNET und STATHAM<sup>2)</sup> vorgeschlagene, salzartige Formulierung  $[(\text{CH}_3)_2\text{SBr}]^+\text{Br}^-$  besonders geeignet<sup>3)</sup>, wenn auch ein schlüssiger Beweis für diese Auffassung bisher nicht erbracht werden konnte. Bei der Untersuchung der wahrscheinlich analog gebauten Halogenadditionsprodukte tertiärer Amine hatten sich nun Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Schwefeldioxyd bewährt<sup>4)</sup>, weshalb wir in ähnlicher Weise auch die Halogenadditionsprodukte von Thioäthern prüften.

Eine Lösung von Dimethylsulfid-dibromid in flüssigem Schwefeldioxyd wurde in der von ZIEGLER und WOLLSCHITT<sup>5)</sup> angegebenen Apparatur untersucht und zeigte eine Leitfähigkeit etwa gleicher Größe wie Trimethyl-ammoniumchlorid<sup>6)</sup> (Abb. 1). Die Leitfähigkeit von Trimethyl-sulfoniumbromid lag höher, die Differenz war ungefähr so groß wie der Anstieg vom Trimethyl-ammoniumchlorid zum Tetra-

1) Vgl. K. A. JENSEN, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 245 (1943).

2) G. M. BENNET u. F. S. STATHAM, J. chem. Soc. [London] **1931**, 1690.

3) z. B. H. BÖHME, H. FISCHER u. R. FRANK, Liebigs Ann. Chem. **563**, 54 (1949).

4) H. BÖHME u. W. KRAUSE, Chem. Ber. **84**, 170 (1951).

5) K. ZIEGLER u. H. WOLLSCHITT, Liebigs Ann. Chem. **479**, 105 (1930).

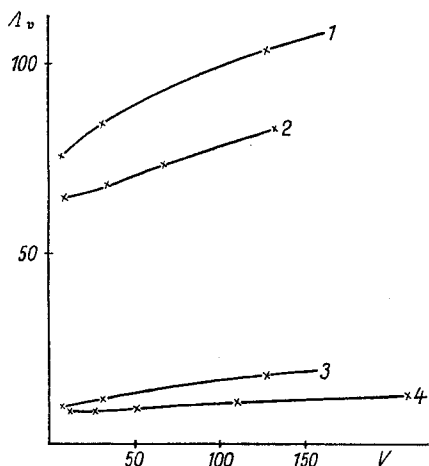
6) P. WALDEN u. M. CENTNERSZWER, Z. anorg. Chem. **30**, 145 (1902).

methyl-ammoniumchlorid. Da weder Dimethylsulfid noch Brom in flüssigem Schwefeldioxyd eine wesentliche Leitfähigkeit zeigen, ist die Annahme naheliegend, daß eine Lösung von Dimethylsulfid-dibromid in flüssigem Schwefeldioxyd Sulfoniumionen und Halogenionen im Sinne der Formel IV enthält.

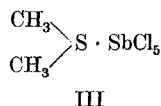
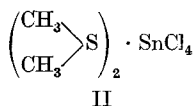
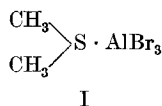
Unser Bestreben ging nun dahin, neue chemische Umsetzungen zu finden, die für den sulfoniumsalzartigen Bau der Halogenadditionsprodukte von Thioäthern sprechen. Es sollte möglich sein, entweder in ionisierenden Medien mit diesen Verbindungen doppelte Umsetzungen mit anderen Salzen auszuführen oder den Ionenzustand zu stabilisieren durch Zugabe von Komplexbildnern, die beständige Halogenosäuren bilden.

Zunächst wurde der zweite Weg beschritten und Aluminiumbromid mit Dimethylsulfid-dibromid in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff oder Schwefeldioxyd umgesetzt. Statt des erwarteten Tetrabromo-aluminat-Komplexes wurde aber — gleichgültig, ob man wenig kühlte oder bei  $-80^\circ$  arbeitete — in allen Fällen das bisher anscheinend nicht beschriebene Additionsprodukt des Aluminiumbromids an Dimethylsulfid (I) erhalten, während Brom in Lösung ging. Auch wenn

Abb. 1. Abhängigkeit des molaren Leitvermögens ( $t = 0^\circ \pm 0,05$ ) von der Verdünnung. Schwefeldioxyd-Lösungen von 1. Tetramethyl-ammoniumchlorid; 2. Trimethyl-sulfoniumbromid; 3. Trimethyl-ammoniumchlorid; 4. Dimethylsulfid-dibromid



Zinn(IV)-chlorid mit äquivalenten Mengen Dimethylsulfid und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff gelöst vereinigt wurde, fiel sofort die bereits bekannte<sup>7)</sup> Additionsverbindung II aus, die kein weiteres Halogen aufnahm. Das gleiche galt für Antimon(V)-chlorid, das die unseres Wissens bisher gleichfalls nicht beschriebene Additionsverbindung III lieferte.



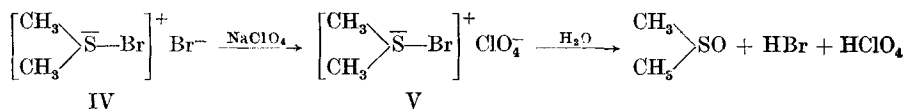
<sup>7)</sup> A. WERNER, Z. anorg. Chem. 17, 101 (1898).

Auch andere zur Komplexbildung neigende Metallhalogenide waren nicht befähigt, die Sulfoniumstruktur von Dimethylsulfid-dibromid zu stabilisieren, wahrscheinlich wegen der größeren Bildungstendenz der einfachen Anlagerungsverbindungen von Thioäther und Metallhalogenid. Wir haben deshalb den zweiten der oben aufgezeigten Wege beschritten und versucht, aus den Halogenadditionsverbindungen der Thioäther durch doppelte Umsetzung zu Produkten zu gelangen, in denen ein Halogen durch einen anderen anionischen Rest ersetzt ist. Um diese Umsetzungen auch bei tiefen Temperaturen sowie unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchführen zu können, wurde in einer Apparatur gearbeitet, die es gestattete, unter Luftabschluß Lösungen zu vermischen, auf  $-80^{\circ}$  abzukühlen, sowie Niederschläge unter diesen Bedingungen abzusaugen, zu waschen und im Vakuum zu trocknen.

Als Reaktionspartner konnten sich nach unseren Erfahrungen nur Salze von Metallen eignen, die keine Tendenz zur Bildung von Thioäther-Additionsverbindungen haben, in erster Linie somit der Alkalien und Erdalkalien. Schwierigkeiten machte damit aber die Wahl des Lösungsmittels, von denen sich schließlich vor allem wasserfreies Methanol als geeignet erwies. Hierin sind nicht nur Natriumbromid und Calciumbromid selbst bei tiefen Temperaturen gut löslich, sondern es wurden auch die Thioäther-Halogen-Additionsprodukte nicht zersetzt; löste man z. B. Dimethylsulfid-dibromid in Methanol und ließ einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so wurden beim Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum 90–95% der Additionsverbindung zurückgewonnen. Schließlich konnte man auch annehmen, daß die Halogenadditionsprodukte der Thioäther in Methanol wegen dessen hoher Dielektrizitätskonstante wenigstens teilweise in Ionenform vorliegen würden.

Zunächst haben wir methanolische Lösungen von Dimethylsulfid-dibromid und Natriumperchlorat in geschlossener Apparatur bei Zimmertemperatur zusammengegeben, wobei eine vollständige Entfärbung der gelben Lösung der Additionsverbindung zu beobachten war. Es wurde sofort auf  $-80^{\circ}$  abgekühlt — andernfalls tritt Zersetzung unter Braunfärbung ein — wobei sich aus der farblosen Lösung je nach Schnelligkeit der Abkühlung mehr oder weniger große, ungefärbte Kristalle unterschieden. Die Lösung blieb noch bis zu einer Stunde bei  $-80^{\circ}$  stehen, dann wurde abgesaugt und mit Methanol oder Dimethylsulfid gewaschen. Dafür, daß der isolierten Substanz tatsächlich die Formel eines Sulfoniumsalzes (V) zukam, sprach die Bestimmung von Schwefel- und Bromgehalt, das Oxydationsvermögen Kaliumjodid-Lösung gegenüber („positives Halogen“) sowie schließlich das Verhältnis von Brom- zu Perchloration in der bei der Hydrolyse entstehenden Lösung.

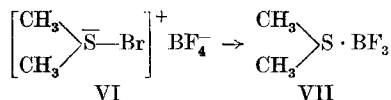
Andere Autoren haben bereits erfolglos versucht, derartige Verbindungen zu gewinnen. JENSEN<sup>1)</sup>, der sich sehr ausführlich mit dem Bau der Halogenadditionsverbindungen der Thioäther beschäftigt hat, hielt die Schwierigkeiten, die der Darstellung von Verbindungen dieses Typs im Wege stehen, für besonders groß. Für den Fall, daß sie wider Erwarten doch isoliert würden, räumte er ihnen Sulfonium-Struktur ein, die er für die Bromadditionsprodukte der Thioäther ablehnte.



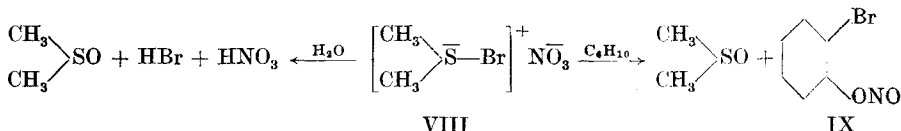
Bromo-dimethyl-sulfonium-perchlorat (V) ist allerdings nur wenig beständig. In der zur Herstellung verwendeten, geschlossenen Apparatur blieb es bei Zimmertemperatur 12–18 Stunden unzersetzt; lüftete man aber nur kurz einen Glasstopfen, so wurden die farblosen Kristalle bald braun und verflüssigten sich nach einiger Zeit vollständig. Sehr sorgfältig muß man auch darauf achten, daß Methanol durch Absaugen möglichst vollständig entfernt wird. Es scheint sonst eine der Hydrolyse analoge Alkoholyse einzutreten, bei der Methyl-perchlorat entsteht; dafür sprach z. B., daß ein Exsikkator mit einem nicht völlig trocknen Präparat nach einigen Stunden durch eine außerordentlich heftige Explosion vollständig zerstört wurde.

Natrium-tetrafluoroborat, mit dem eine analoge Umsetzung durchgeführt wurde, ist in Methanol relativ schwer löslich. Wir trugen deshalb Dimethylsulfid-dibromid in eine gesättigte methanolische Lösung dieses Salzes ein und rührten unter Eiskühlung so lange, bis alles unter völliger Entfärbung gelöst war. Dann wurde wie oben beschrieben auf  $-80^\circ$  abgekühlt und aufgearbeitet, wobei das Sulfoniumsalz VI in Form farbloser Kristalle isoliert wurde, deren Analyse in analoger Weise wie beim Perchlorat durchgeführt wurde. Auch hier muß unter möglichst weitgehendem Wasserausschluß gearbeitet werden, und die Ausgangssubstanzen müssen zuvor sorgfältig über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet werden, da sonst andere Produkte isoliert werden. Beim Fluoroborat machte sich z. B. die Tendenz zur Bildung der Additionsverbindung aus Bortrifluorid und Thioäther bemerkbar, die z. B. isoliert wurde, wenn man Bromo-dimethyl-sulfonium-tetrafluoroborat (VI) zu lange im Hochvakuum bei Zimmertemperatur absaugte. Die Substanz färbte sich dann von den Rändern ausgehend leicht braun und wurde anschließend wieder farblos. Äußerlich war keine Änderung der Kristallform wahrzunehmen, doch enthielt das Produkt kein Brom mehr. Die Elementaranalysen stimmten für die bisher nicht beschriebene Additionsverbindung aus Dimethylsulfid und Bortrifluorid (VII), die sich durch Zusammen-

geben der Komponenten in Tetrachlorkohlenstoff-lösung nicht herstellen ließ.



Schließlich haben wir aus Dimethylsulfid-dibromid und Calciumnitrat in methanol. Lösung noch Bromo-dimethyl-sulfonium-nitrat (VIII) dargestellt, eine gleichfalls sehr feuchtigkeitsempfindliche Substanz, die schon durch kurzes Öffnen eines Glasstopfens der Apparatur braun wurde und sich nach kurzer Zeit verflüssigte. Mit Wasser trat Hydrolyse zu Dimethylsulfoxyd, Bromwasserstoff und Salpetersäure ein, beim Erwärmen mit Cyclohexen in Chloroformlösung löste sich das Salz auf und es entstand neben Dimethylsulfoxyd der Salpetrigsäureester des 2-Brom-cyclohexanols (IX).



### Experimenteller Teil

Dimethylsulfid-Aluminiumbromid. 0,6 g Dimethylsulfid in 30 ml Schwefelkohlenstoff wurden in Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt und unter kräftigem Rühren eine Lösung von 2,7 g Aluminiumbromid in 50 ml Schwefelkohlenstoff zugetropft. Die ausgefallene Additionsverbindung wurde abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und bei 11 Torr über Natriumhydroxyd getrocknet. Ausbeute 2,8 g (85% d. Th.).

Die gleiche Verbindung wurde erhalten, wenn 2,4 g Dimethylsulfid-dibromid in 50 ml flüssigem Schwefeldioxyd zu einer Aufschlämmung von 2,7 g Aluminiumbromid in 50 ml Schwefeldioxyd gegeben wurden. Das Additionsprodukt fiel aus und die Lösung färbte sich rotbraun. Ausbeute 2,4 g (75% d. Th.).

Für  $\text{C}_2\text{H}_6\text{Br}_2\text{SAl}$  (328,8) ber.: C 7,30; Br 72,9; S 9,75; Al 8,20%; gef. 7,53; 72,5; 9,27; 8,12%. Der Gehalt an Wasserstoff ließ sich in der üblichen Weise nicht bestimmen; die gefundenen Werte zeigten starke Schwankungen.

Dimethylsulfid-Zinn(IV)-chlorid. Zu 1,0 g Dimethylsulfid in 25 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde eine Lösung von 2,1 g Zinn(IV)-chlorid in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff, die noch 1,5 g Chlor enthielt, bei  $-10^\circ$  unter starkem Rühren getropft. Der sofort ausfallende, weiße Niederschlag wurde abgesaugt, kurz mit kaltem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und bei 11 Torr über Natriumhydroxyd getrocknet. Ausbeute 2,8 g (90% d. Th.). Für  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{S}_2\text{Sn}$  (384,8) ber.: C 12,48; H 3,14; S 16,66; Sn 30,85%; gef. 12,18; 3,35; 16,40; 30,40%.

Dimethylsulfid-Antimon(V)-chlorid. 7,5 g Antimonpentachlorid wurden in 100 ml Methylenechlorid gelöst, 1,8 g Chlor eingeleitet und langsam unter starkem Rühren zu einer auf  $-10$  bis  $-20^\circ$  gekühlten Lösung von 1,5 g Dimethylsulfid in 100 ml Methylenechlorid getropft. Es fiel ein feiner, schwer zu filtrierender, weißer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Methylenechlorid gewaschen und bei 11 Torr über Natriumhydroxyd

getrocknet wurde. Ausbeute 8,5 g (94% d. Th.). Für  $C_2H_6Cl_5SSb$  (361,2) ber. C 6,70; H 1,68; Cl 49,10; S 8,88; Sb 33,72%; gef. 7,02; 1,81; 49,11; 9,10; 33,93%.

Bromo-dimethyl-sulfonium-perchlorat. 4,0 g Dimethylsulfid-dibromid in 50 ml Methanol und 2,5 g Natriumperchlorat in 50 ml Methanol wurden auf  $+10^\circ$  abgekühlt und in geschlossener Apparatur zusammengegeben, wobei sofort Entfärbung eintrat. Anschließend wurde unter Rühren auf  $-60$  bis  $-80^\circ$  abgekühlt und nach etwa 30 Minuten bei gleicher Temperatur abgesaugt, mit Methanol oder besser Dimethylsulfid gewaschen und bei 11 Torr getrocknet.

Für  $C_2H_6O_4ClBrS$  (241,5) ber.: Br 33,09; S 13,28%; gef. 32,73; 13,42%. Neben der Bestimmung von Brom und Schwefel durch Aufschluß in der Metallbombe wurden die Hydrolyseprodukte der Substanz quantitativ bestimmt: 218,2 mg Sbst. in Wasser eingewogen verbr. 8,98 ml 0,1 n- $AgNO_3$  (VOLHARD), ber. 9,04 ml. — 324,8 mg Sbst. wurden in eine Lösung von 5 g Kaliumjodid in 250–300 ml Wasser, die mit 1–2 ml 6 n-Salzsäure angesäuert war, eingewogen, wobei sich sofort Jod ausschied. Es wurde umgeschwenkt, bis die Substanz völlig gelöst war ( $1/2$ –1 Minute) und anschließend sofort mit 0,1 n-Thiosulfat titriert. Verbr. 27,0 ml 0,1 n- $Na_2S_2O_3$ , ber. 26,9 ml. — Zur Ermittlung des Verhältnisses Brom:Perchloration wurde Substanz in 100 ml Wasser gelöst. 20 ml der Lösung verbr. 12,92 ml 0,1 n- $AgNO_3$  (VOLHARD), entsprechend 1,29 mVal Brom. 10 ml der gleichen Lösung lieferten 263,6 mg Nitronperchlorat, entsprechend 0,638 mVal Perchloration. In der Lösung ist also das Verhältnis Brom:Perchloration = 1:1.

Bromo-dimethyl-sulfonium-tetrafluoroborat. 11,0 g Dimethylsulfid-dibromid wurden zu einer  $+5$  bis  $+10^\circ$  kalten Lösung von 5,0 g Natrium-tetrafluoroborat in 150 ml Methanol gegeben und gerührt, bis alles zu einer fast farblosen Flüssigkeit gelöst war. Dann wurde auf  $-80^\circ$  abgekühlt, die ausfallenden farblosen Kristalle nach etwa 30 Minuten abgesaugt und mit Methanol sowie anschließend Dimethylsulfid gewaschen und bei 11 Torr getrocknet. Für  $C_2H_6BrF_4SB$  (228,9) ber.: F 33,21; S 14,01; Br 34,92%; gef. 33,50; 14,00; 33,95%. — Bei der jodometrischen Titration verbrauchten 568,0 mg Substanz, in angesäuerte Kaliumjodid-Lösung eingewogen, 49,7 ml 0,1 n- $Na_2S_2O_3$ , ber. 49,6 ml. — Zur Bestimmung des Verhältnisses Brom:Tetrafluoroboration wurde Substanz in 100 ml Wasser durch Umschütteln gelöst. 20 ml der Lösung verbr. 8,68 ml 0,1 n- $AgNO_3$  (VOLHARD), entsprechend 0,868 mVal Brom. 20 ml der gleichen Lösung lieferten 899,5 mg  $PbClF$ , entsprechend 0,859 mVal Tetrafluoroboration. In der Lösung ist also das Verhältnis Brom:Tetrafluoroboration = 1:1.

Dimethylsulfid-Bortrifluorid. 11,0 g Dimethylsulfid-dibromid wurden zu einer  $+5$  bis  $+10^\circ$  kalten Lösung von 5,0 g Natrium-tetrafluoroborat in 150 ml Methanol gegeben und wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Der abgesaugte Niederschlag wurde bei Zimmertemperatur dreimal mit je 10–20 ml Äther gewaschen. Beim Trocknen im Vakuum färbten sich die farblosen Kristallnadeln vorübergehend braun, wurden nach längerem Absaugen aber wieder farblos. Für  $C_2H_6F_3SB$  (130,0) ber.: C 18,48; H 4,65; F 43,86; S 24,67%; gef. 18,83; 4,91; 43,83; 24,51%.

Bromo-dimethyl-sulfonium-nitrat. Zu einer  $+5$  bis  $+10^\circ$  kalten Lösung von 5,0 g Calciumnitrat in 200 ml Methanol wurden 14,0 g Dimethylsulfid-dibromid gegeben und so lange bei gleicher Temperatur gerührt, bis alles zu einer fast farblosen Flüssigkeit gelöst war. Unter weiterem Rühren wurde sofort auf  $-80^\circ$  abgekühlt, die ausgeschiedenen farblosen Kristalle abgesaugt, mit Methanol sowie Dimethylsulfid gewaschen und bei 11 Torr getrocknet. Für  $C_2H_6O_3NBrS$  (204,0) ber.: S 15,71; Br 39,16%; gef. 14,90; 40,07%. — 231,3 mg Sbst. in Wasser eingewogen verbr. 11,55 ml 0,1 n- $AgNO_3$  (VOLHARD), ber. 11,34 ml. — 256,4 mg Sbst. in angesäuerte Kaliumjodid-Lösung eingewogen verbr. 25,3 ml 0,1 n- $Na_2S_2O_3$ , ber. 25,1 ml. — Zur Ermittlung des Verhältnisses

Brom:Nitration wurde Substanz in 100 ml Wasser durch Umschütteln gelöst. 20 ml der Lösung verbr. 17,18 ml 0,1 n-AgNO<sub>3</sub> (VOLHARD), entspr. 1,72 mVal Brom. 5 ml der gleichen Lösung lieferten 159,5 mg Nitron-Nitrat, entspr. 0,424 mVal Nitration. In der Lösung ist also das Verhältnis Brom:Nitration = 1:1.

Zu frisch hergestelltem Bromo-dimethyl-sulfonium-nitrat wurden 30 ml Cyclohexen und 20 ml Chloroform gegeben und unter Rühren im Wasserbad auf +60° erwärmt, wobei sich das Salz rasch auflöste. Der nach Abdestillieren von Chloroform und Cyclohexen verbleibende Rückstand ging unter 12 Torr fast vollständig zwischen 70–72° über. Das Destillat wurde dreimal mit je 5 ml Eiswasser ausgeschüttelt und getrennt aufgearbeitet.

Die ungelöste Flüssigkeit wurde nach den Trocknen über Calciumchlorid redestilliert Sd<sub>p</sub>12 87°. Eigenschaften und Analyse deuteten auf 2-Brom-cyclohexanol-nitrit. Für C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NBr (208,1) ber.: C 34,60; H 4,84; N 6,75; Br 38,40%; gef. 35,04; 5,19; 5,93; 37,68%.

Die wäßrige Ausschüttlung wurde ebenfalls der Vakuumdestillation unterworfen. Das bei 18 Torr zwischen 80–82° übergehende Dimethylsulfoxyd wurde zur Identifizierung mit Phthalmonopersäure zum Sulfon oxydiert, Schmp. u. Mischschmp. mit einem Vergleichspräparat 108°.

*Marburg/Lahn, Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Oktober 1956.