

(D₂O): 2,5 (*m*, 4 H, –CH₂–CH₂–); 3,9 (*m*, 4 H, –CH₂– $\overset{\oplus}{S}$ –CH₂–); 6,9–7,2 (*m*, 3 H arom.). Nr. 13 (D₂O): 1,45 (*t*, 6 H, 2CH₃); 2,85 (*s*, 3 H, –CH₃ arom.); 3,85 (*q*, 4 H, 2 –CH₂–); 7,11 (*s*, 1 H arom.); 7,21 (*s*, 1 H arom.). Nr. 16 (D₂O): 2,4 (*m*, 4 H–CH₂–CH₂–); 3,8 (*m*, 4 H–CH₂– $\overset{\oplus}{S}$ –CH₂–); 6,67 (*s*, 1 H arom.); 7,09 (*s*, 1 H arom.); 7,48 (*s*, 5 H arom.). Nr. 17 (CDCl₃): 1,32 (*t*, 6 H, –CH₂CH₃, *J* = 7 Hz); 3,73 (*q*, 4 H –CH₂–CH₃, *J* = 7 Hz); 3,90 (*s*, 3 H, –O–CH₃); 7,03 (*d*, 1 H, arom., *J* = 2,3 Hz); 7,08 (*d*, 1 H arom., *J* = 2,3 Hz); 8,65 (*s*, 2 H Pikrat); 9,62 (*s*, 2 H, –OH).

Herrn Dr. G. Schetty danke ich für die stete Förderung dieser Arbeit, sowie für interessante Diskussionen.

Die Mikroanalysen verdanken wir unserer Abteilung für Elementaranalyse (Leitung Herr Dr. H. Wagner) und die NMR.-Spektren, sowie teilweise deren Interpretation den Herren Dr. H. Sauter und Dr. K. von Bredow der Abteilung Spektroskopie (Leitung Herr Dr. H. Fritz).

LITERATURVERZEICHNIS

- [2] Vgl. Houben-Weyl, Methoden der Organ. Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, Thieme Verlag, Stuttgart 1925.
 [1] Y. Ogata *et al.*, Tetrahedron 25, 2715 (1969); Belg. Pat. 667 985 vom 6. 8. 1965 (Bayer).
 [3] Belg. Pat. 740 313 vom 15. 4. 1970, Prior. Schweiz 15. 10. 1968 (GEIGY).
 [4] H. Bosshard, M. E. Baumann & G. Schetty, Helv. 53, 1271 (1970).
 [5] S. Ukai & K. Hirose, Chem. pharmaceut. Bull. 16, 195 (1968).

6. Die Umsetzung protonierter Alkene mit Thioäthern: Eine neue Methode zur Darstellung von Sulfoniumverbindungen

von H. Bosshard

CIBA-GEIGY AG, Zentrale Forschung, R-1061.417, CH-4002 Basel

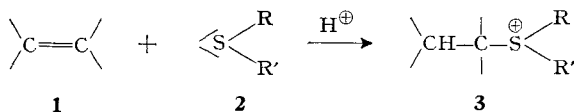
(30. X. 71)

Summary. Thioethers reacted with protonated alkenes yield quantitatively alkylsulfonium salts. The rate of the reaction is dependent on the proton activity of the medium and characterized by a maximum which is determined by the protonation of the nucleophile (thioether). The reaction is following the rule of Markownikoff.

Nachdem gezeigt worden ist, dass sich Chinone in starken Säuren mit Thioäthern zu Dihydroxyarylsulfonium-Verbindungen umsetzen lassen und daraus abgeleitet wurde, dass die Reaktion über die aus den protonierten Chinonen entstandenen Carbenium-Ionen verläuft [1], lag es nahe, in analoger Weise die bei der Protonierung von Alkenen gebildeten Carbenium-Ionen durch Addition von Thioäthern unter Ausbildung von Sulfoniumsalzen zu stabilisieren. Damit sollte einerseits eine neue Methode zur Darstellung von Dialkylsulfonium-Verbindungen erschlossen werden, die sich von den bisher bekannt gewordenen Verfahren [2] durch eine grössere Anwendungsbreite abhebt. Andererseits sollten die im Gegensatz zu den Chinonen variationsfähigeren und in protischen Mitteln in vielen Fällen stabileren Alkene Versuche ermöglichen, welche Einblicke in den Reaktionsmechanismus geben.

Wie erwartet, lassen sich offenkettige und ringförmige Alkene **1** in stark protischen Mitteln mit Dialkyl- oder Alkyl-aryl-sulfiden **2** mit hohen Ausbeuten in

Sulfoniumverbindungen **3** überführen¹⁾. Entsprechend können auch cyclische Sulfoniumverbindungen durch Verwendung cyclischer Thioäther (R und R' in **2** durch ein oder mehrere Brückenatome miteinander verbunden) dargestellt werden.



R = Alkyl-, R' = Alkyl- oder Arylrest

Im einzelnen verzichten wir hier auf die Aufzählung der dargestellten Verbindungen und verweisen auf die im experimentellen Teil angeführte Zusammenstellung (Tabelle) und Beschreibung. Im folgenden sollen dagegen die Untersuchungen diskutiert werden, welche zur Klärung des Reaktionsmechanismus beitragen.

Messung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration bzw. Protonenaktivität (H_0 -Wert) des Reaktionsmittels. Als Reaktionspartner wurden Cyclohexen und Diäthylsulfid, als Protonenlieferant wässrige Schwefelsäure bzw.

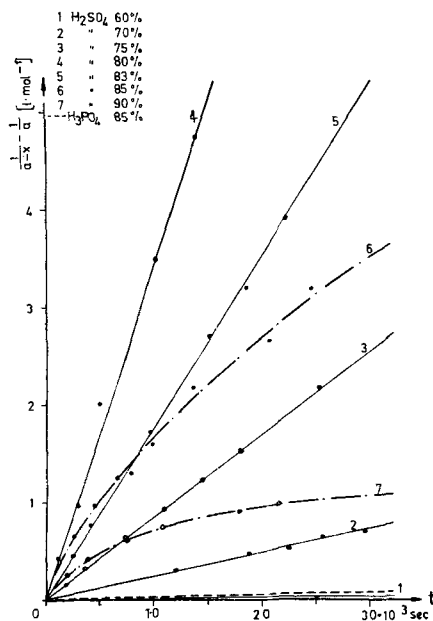


Fig. 1

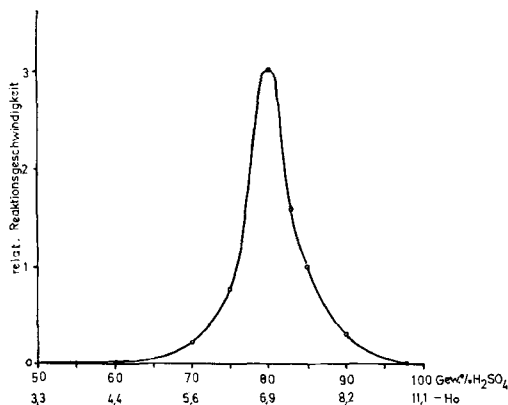
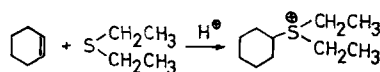


Fig. 2

Kinetik der Umsetzung äquimolekularer Mengen von Cyclohexen mit Diäthylsulfid in überschüssiger wässriger Schwefelsäure verschiedener Konzentration bzw. in 85-proz. Phosphorsäure bei 45,0°
 Fig. 1. Messwerte mit Hilfe der Beziehung für eine Reaktion 2. Ordnung umgerechnet und in Funktion der Reaktionsdauer t aufgetragen

Fig. 2. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Konzentration bzw. dem H_0 -Wert der Schwefelsäure (für die Reaktionsgeschwindigkeit in > 83 -proz. Schwefelsäure wurde ein gemittelter Wert angenommen)

¹⁾ Von der CIBA-GEIGY AG, Basel, patentiert [3].

Phosphorsäure gewählt (Messwerte s. Fig. 1 und 2). Wegen der geringen Löslichkeit der Edukte in den Reaktionsmitteln ergeben sich zweiphasige Systeme, wodurch der Reaktion Lösungs- bzw. Protonierungs-Gleichgewichte vorgelagert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird damit abhängig von der Konzentration der Edukte, d. h. die Reaktion verläuft nach der 2. Ordnung²⁾. Dies trifft für einen Konzentrationsbereich von 60 bis ca. 83-proz. Schwefelsäure zu, während bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen Abweichungen von dieser Reaktionsordnung auftreten (Fig. 1).

Aus Fig. 1 und insbesondere aus Fig. 2, in welcher die relativen³⁾ Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion der Säurekonzentration oder der entsprechenden Protonenaktivität (H_0 -Wert) aufgetragen sind, geht hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich der Säurekonzentration ein Maximum durchläuft, das für die vorstehende Reaktion bei 80-proz. Schwefelsäure (entsprechend $H_0 = -6,9$) liegt. Im Bereich einer Säurekonzentration von 60 bis 80% besteht annähernd eine lineare Beziehung zwischen H_0 -Wert und dem Logarithmus der RG., wie dies für die Protonierungsreaktion des Alkens zu erwarten ist. Der starke Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bei Protonenaktivitäten oberhalb des Maximums ($H_0 = -6,9$) ist einer zunehmenden Protonierung des Thioäthers und dem damit verbundenen Verlust von dessen nucleophilen Eigenschaften zuzuschreiben. Die Bestimmung der Protonierung von Dibutylsulfid in 100-proz. Schwefelsäure durch Messung der Gefrierpunktsdepression ergab eine vollkommene Protonierung des Thioäthers⁴⁾.

Da die Reaktion vor allem von der Protonenaktivität des Reaktionsmittels abhängt, können anstelle von Schwefelsäure auch andere Protonensäuren wie wässrige Phosphorsäure, Perchlorsäure, *p*-Toluolsulfonsäure, Trifluoressigsäure, Borfluorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure verwendet werden. Bei gleichen Löslichkeitseigenschaften der Edukte müsste somit die Reaktionsgeschwindigkeit durch den H_0 -Wert bestimmt sein. Tatsächlich wurde in 85-proz. Phosphorsäure ($H_0 = -4,0$) fast die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit wie in 60-proz. Schwefelsäure ($H_0 = -4,4$) festgestellt (vgl. Fig. 1).

Säuren mit ausgeprägt nucleophilen Anionen (z.B. HCl, HBr) ergeben kompliziertere Verhältnisse [vgl. ⁵⁾]. Infolge der hohen Konzentration dieser Ionen können, je nach Reaktionspartner und Versuchsbedingungen, Konkurrenzreaktionen auftreten⁶⁾. Als Reaktionsmittel eignen sich dagegen auch wasserfreie Schwefelsäure sowie *Lewis*-Säuren, sofern sie mit einem Lösungsmittel geeigneter Basizität (wie Dioxan, Eisessig, Sulfolan, Nitromethan, Nitrobenzol) auf die optimale Protonenaktivität⁷⁾ gebracht worden sind.

²⁾ Ein homogenes Reaktionsgemisch wird zwar in Sulfolan/100-proz. Schwefelsäure erhalten; es ergibt sich jedoch hierbei eine unübersichtliche Kinetik, die wir nicht mehr interpretieren können. Auf die sehr komplizierte Kinetik der Reaktion von Carbenium-Ionen mit Sauerstoffäthern ist bereits von anderer Seite [4] hingewiesen worden.

³⁾ Wegen Vorliegens eines Zweiphasensystems wurden keine Geschwindigkeitskonstanten errechnet.

⁴⁾ Vgl. experimentellen Teil sowie [5].

⁵⁾ In den gleichen Zusammenhang gehören die von *Schöberl* [8] aus Acrylsäure, Thioäthern und Salzsäure dargestellten β -Sulfoniumpropionsäuren. Nach noch nicht abgeschlossenen eigenen Untersuchungen verläuft diese Reaktion wahrscheinlich über β -Chlorpropionsäure, deren Halogenatom sehr beweglich ist.

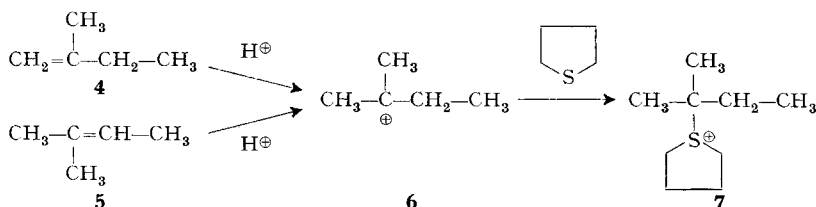
⁶⁾ Über eine Untersuchung des Mechanismus der Anlagerung von HCl an Alkene mit Hilfe der in unserer Mitteilung [6] beschriebenen Methode soll später berichtet werden.

Zusammenstellung der dargestellten Sulfoniumverbindungen

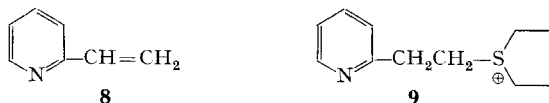
Nr.	Alken	Sulfonium-Kation	Anion A(⊕b)	Um- krist. aus c	Smp. °C	Summenformel	Elementar- analysen C H Cl N S	% ber. % gef. N S	Bemerkungen
1	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 	Re (Cl)	A	180	$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{CrN}_6\text{S}_5$	32,7 5,3 32,5 5,3	17,6 33,5 17,7 33,0	NMR-Spektrum (Chlorid) identisch mit 2
2	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_3$	do.	Re (Cl)	A	180	$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{CrN}_6\text{S}_5$	32,7 5,3 32,7 5,3	17,6 33,5 17,5 33,4	NMR-Spektrum (Chlorid) identisch mit 1
3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ 	Re (Cl)	A	106	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{CrN}_6\text{S}_5$	36,9 6,3 37,1 6,4	16,2 30,7 16,2 30,7	
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 	Re (Cl)	B	151	$\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{CrN}_6\text{S}_5$	45,7 7,5 46,0 7,5	13,4 25,4 13,3 25,4	Chlorid besitzt Tensideigen- schaften
5	Cyclohexen		Re (Cl)	A	144	$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{CrN}_6\text{S}_5$	34,2 5,5 34,3 5,5	17,1 32,6 17,1 32,4	
6	do.		Re (Cl)	B	130	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{CrN}_6\text{S}_5$	39,6 6,4 39,7 6,4	15,4 29,3 15,4 29,1	
7	do.		Pi (Cl)	B	174	$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}_7\text{S}$	48,1 5,3 48,1 5,4	10,5 8,0 10,5 8,2	NMR-Spektrum Pikrat
8	Stilben	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	Re (Cl)	A	140	$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{CrN}_6\text{S}_5$	44,7 5,0 44,6 4,9	14,3 27,2 14,3 27,4	Chlorid un- ständig
9	1,5,9-Cyclo- dodecatrien	entspr. Tri-sulfonium- verbindung mit Tetrahydro- thiophen	(Re) ₃ (Cl)	D	158	$\text{C}_{38}\text{H}_{63}\text{Cr}_3\text{N}_{18}\text{S}_{15}$	31,2 4,6 31,6 4,9	34,7 34,4	Chlorid sehr beständig
10	1,3-Cyclooctadien		Pi (Cl)	C	99	$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$	50,8 5,5 50,5 5,5	9,9 7,5 9,9 7,7	NMR-Spektrum Pikrat
11 ^{a)}	Cyclohexen (2 Mol)		(Re) ₂ (Cl)	D	159	$\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{Cr}_2\text{N}_{12}\text{S}_{10}$	32,0 4,9 32,3 5,0	17,9 34,1 18,0 33,7	Chlorid unbestän- dig
12 ^{a)}	do.		(Re) ₂ (Cl)	D	111	$\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{Cr}_2\text{N}_{12}\text{S}_{10}$ + 2(CH ₃) ₂ CO	36,0 5,7 36,4 5,7	15,7 30,0 15,9 30,0	Chlorid etwas be- ständiger als 11
13 ^{a)}	do.		(Re) ₂ (Cl)	D	187	$\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{Cr}_2\text{N}_{12}\text{S}_{10}$ + (CH ₃) ₂ CO	35,9 5,6 36,0 5,7	16,2 30,8 16,4 30,6	Chlorid wesentlich beständiger als 11
14	Maleinsäure- anhydrid		Cl	E	156	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClO}_4\text{S}$	39,9 5,4 39,1 5,3	14,8 14,7	NMR-Spektrum

Strukturelle Gesetzmässigkeiten bei der Reaktion von protonierten Alkenen mit Thioäthern. Für den postulierten Carbenium-Ionen-Mechanismus sprechen ausser den vorstehend angeführten Untersuchungen noch folgende Ergebnisse:

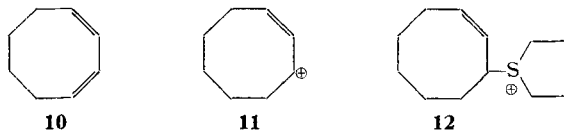
Entsprechend der Regel von *Markownikoff* ist bei der Protonierung der isomeren Methylbutene **4** und **5** nur die Bildung *eines* gemeinsamen Carbenium-Ions **6** als des stabilsten der möglichen Kationen zu erwarten. Entsprechend wurde aus beiden Alkenen beim Umsatz mit Tetrahydrothiophen einheitlich nur **7** erhalten.



Entgegen der *Markownikoff*-Regel, bedingt durch den induktiven Effekt einer starken Acceptorgruppe (protonierter Pyridin-Stickstoff), ergibt z. B. 2-Vinylpyridin **8** einheitlich **9**.



Konjugierte Diene (z. B. Cyclooctadien **10**) ergeben unter Protonierung nur *einer* Doppelbindung über ein resonanz-stabilisiertes Allyl-Kation als Zwischenstufe (z. B. **11**) Allylsulfoniumverbindungen (z. B. **12**).



Dass sich auch gegen Säuren sehr empfindliche Mono- und Di-ene (vgl. z. B. Verb. 17 der Tabelle) ohne Nebenreaktionen oder Verfärbungen in der beschriebenen Weise umsetzen lassen, weist auf eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit hin. Diese Eigenschaft der Reaktion konnte deshalb bereits erfolgreich zur Untersuchung kurzlebiger Carbenium-Ionen bzw. der Protonierung von Alkenen und Alkoholen ausgenutzt werden [6].

Experimentelles. – Im Interesse einer kurzen Fassung sind die dargestellten Verbindungen unter Verzicht der Beschreibung präparativer Einzelheiten in der Tabelle zusammengestellt. Die «allgemeinen Angaben» sollten jedoch die Reproduktion unserer Versuche ohne weiteres ermöglichen.

Allgemeine präparative Angaben. – a) *Umsetzung:* Eine Mischung von 0,1 Mol Alken und 0,11 Mol Thioäther⁸⁾ wird unter gutem Rühren innert etwa 30 Min. in 60 ml wässrige, 60–80

⁷⁾ Nach *Olah* [7] können bei allen praktisch verwendeten *Lewis*-Säuren Spuren von Wasser nicht ausgeschlossen werden, wodurch diese Körper in sehr starke Protonensäuren umgewandelt werden.

⁸⁾ Bei zu geringer gegenseitiger Löslichkeit der Komponenten kann auch die gesamte Menge des Thioäthers in der Säure vorgelegt werden.

Gew.-proz. Schwefelsäure getropft. Man lässt sodann ausreagieren (Reaktionstemperatur 20 bis 65°), bis eine mit Eiswasser verdünnte Probe praktisch klar löslich ist ($1/4$ bis 20 Std.). Die Konzentration der Schwefelsäure, die Reaktionstemperatur sowie die Reaktionsdauer hängen ab von der Reaktivität der verwendeten Komponenten. Reaktive Alkene mit aktivierter Doppelbindung sowie gut reagierende Thioäther, z. B. Thiophan, benötigen die oben angeführten unteren Werte dieser Grössen, während langkettige Alkene oder schwerer reagierende Thioäther die oberen Grenzwerte beanspruchen.

b) *Isolierung*: Das Gemisch wird in Eiswasser eingetragen und unter Rühren und Kühlung langsam mit einer wässrigen Suspension von Calciumhydroxid versetzt, bis ein pH-Wert von ca. 4 erreicht ist. Nach Zugabe von Salzsäure⁹⁾ bis zu einem pH von ca. 1,5 filtriert man vom ausgeschiedenen Calciumsulfat ab und dampft das Filtrat im Rotationsverdampfer ein, wobei man nochmals von etwas nachträglich ausgefallenem Calciumsulfat abtrennt. Die bis zur Gewichtskonstanz eingedampfte Lösung des *Sulfoniumchlorids* kristallisiert trotz guter Reinheit¹⁰⁾ in den meisten Fällen nicht. Zur Darstellung von Analysenpräparaten können die schwerlöslichen und meist gut umkristallisierbaren *Reineckate* (Salze mit dem Anion $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^{2-}$) sowie in vielen Fällen auch die *Pikrate* dienen.

Zur *Untersuchung der Kinetik* der Reaktion von Cyclohexen mit Diäthylsulfid wurden in einem geschlossenen Kolben mit Rührer (760 U/min) äquimolare Mengen der Edukte in Schwefelsäure-Wasser-Mischungen verschiedener Konzentration bei 45,0° ($\pm 0,1^\circ$) umgesetzt. Der wässrigen Phase des Gemisches wurden in bestimmten Zeitabständen Proben entnommen, in denen nach Verdünnen mit Eiswasser die Sulfoniumverbindung gravimetrisch als Reineckat bestimmt wurde¹¹⁾ (Resultate vgl. Kurven Fig. 1).

Kryoskopische Messung der Protonierung von Di-N-Butylsulfid [5]. Eine Lösung von 4,175 g Dibutylsulfid in 391,5 g 100-proz. Schwefelsäure zeigte einen gegenüber dem Lösungsmittel um 1,05° erniedrigten Smp. Daraus errechnet sich, unter Annahme einer molekularen Smp.-Depression von 6,12°, ein Faktor $\gamma = 2,3 \pm 5\%$ (vollständige Protonierung ohne Folgereaktionen würde einen Faktor $\gamma = 2,0$ ergeben).

NMR.-spektroskopische Daten von Verbindungen der Tabelle (δ -Werte in ppm, Tetramethylsilan als interner Standard). *Nr. 1* (Chlorid in D_2O): 1,05 (*t*, 3 H $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 1,48 (*s*, 6 H $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$); 1,86 (*m*, 2 H $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 2,25 (*m*, 4 H CH_2-CH_2); 3,51 (*m*, 4 H $\text{CH}_2-\text{S}^+-\text{CH}_2$). – *Nr. 2*: gleiche Werte wie *Nr. 1*. – *Nr. 7* (Pikrat in CDCl_3): 1,2–2,6 (*m*, 14 H, Ring $-\text{CH}_2-$); 3,6–3,8 (*m*, $-\text{CH}_2-\text{S}^+-\text{CH}_2-$ und $\text{>C}-\text{H}$); 8,7 (*s*, 2 H, aromat. Pikrat). *Nr. 10* (Pikrat in CDCl_3): 6,2 (*q*, H_a) $J(\text{H}_a, \text{H}_b) \simeq 10 \text{ Hz}$; 5,5 (*t*, H_b), $J(\text{H}_b, \text{H}_c) \simeq 9 \text{ Hz}$; 4,5 (*m*, H_c) (Kopplung durch Doppelresonanz nachgewiesen). – *Nr. 14* (Chlorid in D_2O): 2,2–2,5 (*m*, 4 H, CH_2-CH_2); 3,3 (2 H, $-\text{CH}_2-\text{COOH}$); $\text{>CH}-\text{S}^+$ nicht beobachtet, tauscht aus mit D_2O . *Nr. 22* (Pikrat in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 2,1–2,4 (*m*, 4 H CH_2-CH_2); 3,4–3,8 (*m*, 8 H $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}^+-\text{CH}_2-$); 7,7–9,0 (*m*, 8 H aromat.).

Herrn Dr. G. Schetty danke ich für die stetige Förderung dieser Arbeit, sowie für interessante Diskussionen.

Die Mikroanalysen verdanken wir unserer Abteilung für Elementaranalyse (Leitung Herr Dr. H. Wagner) und die NMR.-Spektren, sowie teilweise deren Interpretation, den Herren Dr. H. Sauter und Dr. K. von Bredow der Abteilung Spektroskopie (Leitung Herr Dr. H. Fritz).

⁹⁾ Bzw. einer anderen starken Säure, falls die Herstellung eines anderen Salzes wie die des Chlorids bezweckt wird.

¹⁰⁾ Reinheitsprüfung durch NMR.-Spektren der Chloride oder durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Methanol-Acetonitril-Eisessig 2:2:1 als Laufmittel. Entwicklung mit Jod- oder Brom-Dampf.

¹¹⁾ Die Bestimmung dieser Werte verdanke ich Herrn Dr. M. Eder.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Bosshard*, *Helv.* **55**, 37 (1972).
 [2] *Houben-Weyl*, «Methoden der Organischen Chemie», 4. Aufl., Bd. 9I, S. 175–194, Thieme Verlag, Stuttgart 1952; *J. Goerdeler*, «Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Sulfoniumverbindungen»; Deutsche Bundes-Pat. 1252695 (*Crown Zellerbach Corp., USA*); 1267216 (*BASF*).
 [3] Belg. Pat. 740312 vom 15. 4. 70 (*GEIGY*).
 [4] *D. Bethell & V. Gold*, «Carbenium Ions», Kap. 6.2, S. 168/169, Acad. Press, London, New York 1967.
 [5] *A. Hantzsch*, *Z. physik. Chem.* **61**, 257 (1907); *R. J. Gillespie*, in «Carbenium Ions», Vol. I, Kap. 3, herausgeg. von *G. A. Olah & P. von R. Schleyer*, Interscience Publ., New York 1968.
 [6] *H. Bosshard, M. E. Baumann & G. Schetty*, *Helv.* **53**, 1271 (1970).
 [7] *G. A. Olah*, «Friedel-Crafts and Related Reactions», Vol. I, Interscience Publ., New York 1963.
 [8] *A. Schöberl & G. Lange*, *Liebigs Ann. Chem.* **599**, 140 (1956).

7. Composés d'addition des chlorures de terres rares avec le méthanol, l'éthanol et le propanol-2. Préparations, solubilités et réactions de transsolvatation

par **A. Merbach, M.-N. Pitteloud**¹⁾ et **P. Jaccard**

Institut de chimie minérale et analytique, Université de Lausanne

(4 IX 71)

Summary. By reaction of hydrated rare earths chlorides ($M = \text{La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Y}$) with orthoformates, the following adducts have been prepared: $\text{MCl}_3 \cdot 4\text{MeOH}$, $\text{MCl}_3 \cdot 3\text{EtOH}$ ($M = \text{La, Nd, Sm, Gd, Yb}$), $\text{MCl}_4 \cdot 4\text{EtOH}$ ($M = \text{Dy, Er, Y}$); adducts $\text{MCl}_3 \cdot 3\text{iso-PrOH}$ have been prepared by successive action of methyl orthoformate and of 2-propanol. The solubilities of these adducts in the corresponding alcohols at 25° (for the lanthanum adducts equally at 0 and 50°) are given. Two examples of the transsolvation of these compounds, yielding adducts with weak ligands, are described.

1. Introduction. — Pour la synthèse des organométalliques de terres rares on part en général des chlorures anhydres. Ordinairement on prépare ces derniers par déshydratation des sels hydratés en présence de chlorure d'ammonium qu'on élimine à la fin par sublimation [2]. Cette méthode étant longue, délicate et limitée à de faibles quantités nous proposons une voie nouvelle basée sur l'emploi comme produit de départ de composés d'addition des chlorures anhydres de terres rares, plus faciles à obtenir. Dans ce but nous avons préparé des composés d'addition avec des alcools, et avons précisé les données contradictoires et incomplètes sur leurs solubilités [3] [4]; ces produits ont servi à la préparation, par transsolvatation, de composés d'addition avec des ligands à faible pouvoir donneur.

2. Solubilités des chlorures de terres rares dans le méthanol, l'éthanol et le propanol-2. — Les chlorures de terres rares sont des électrolytes faibles dans MeOH et EtOH [5] [6] [7]; la solvatation diminue en passant de H_2O à MeOH et EtOH [6] [8]: les molécules de solvant sont repoussées de la sphère interne de coordination du cation au détriment des anions chlorures.

¹⁾ Extrait de la thèse de *M.-N. Pitteloud* [1].