

Ekkehard Lindner und Helmut Weber

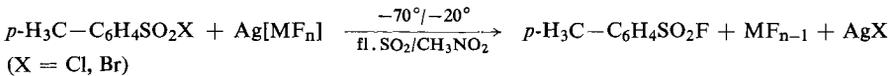
Zur Frage der Stabilisierung von Sulfonylium-Kationen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

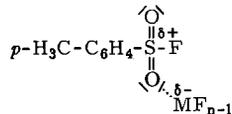
(Eingegangen am 8. März 1968)

Organosulfonylium-Kationen lassen sich selbst durch starke Lewis-Säuren nur dann stabilisieren, wenn der Schwefel, bei aromatischen Systemen unter Beteiligung von chinoiden Grenzformen, seine positive Ladung auf den Organorest übertragen kann. So gelingt gemäß Gl. (1) aus p -(CH₃)₂N–C₆H₄SO₂Cl (1) (mit dem als starkem Elektronendonator fungierenden (CH₃)₂N-Rest) und den wasserfreien Silberhexafluorokomplexen Ag[MF₆] (M = Sb (2), As (3), P (4)) in flüssigem SO₂ die Darstellung der (für M = Sb (2) bis Raumtemperatur) beständigen, aber sehr hygroskopischen Verbindungen 5, 6 und 7. Leitfähigkeitsmessungen sowie IR- und elektronenspektroskopische Untersuchungen ergaben, daß insbesondere 5 und 6 ionogen gebaut und damit als Sulfonylium-Komplexe aufzufassen sind.

Klages und Mitarbb.^{1,2)} weisen darauf hin, daß p -Toluolsulfonylium-Kationen vermutlich nur in Lösung (fl. SO₂) bei tiefen Temperaturen (< –60°) existieren. Nachdem jedoch [SbF₆][–]-Anionen unterhalb des Siedepunktes von CF₃COF (–57°) sogar Trifluoracetylum-Kationen stabilisieren³⁾, nahmen wir diese Versuche wieder auf und setzten p -Toluolsulfonylhalogenide in flüssigem SO₂ oder Nitromethan mit den wasserfreien Silberkomplexen Ag[MF_n] (M = B, n = 4; M = Sb, n = 6) um⁴⁾. Unter quantitativer Abscheidung des betreffenden Silberhalogenids gemäß



erhielten wir aber stets nur p -H₃C–C₆H₄SO₂F und die entsprechende Lewis-Säure MF_{n–1}. Bemerkenswerterweise ließen sich auch keine Donor-Acceptor-Komplexe des Typs



isolieren. Der Grund für die Instabilität dieser p -Toluolsulfonylium-Kationen liegt darin, daß der Schwefel offenbar seine positive Ladung nicht auf den p -Tolylrest übertragen kann um damit seine Elektronenlücke aufzufüllen.

1) F. Klages und K. Hoheisel, Chem. Ber. 96, 2057 (1963).

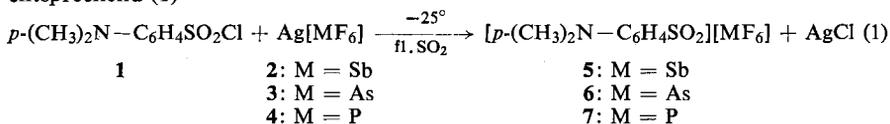
2) F. Klages und F. E. Malecki, Liebigs Ann. Chem. 691, 15 (1966).

3) E. Lindner und H. Kranz, Z. Naturforsch. 20b, 1305 (1965); Chem. Ber. 99, 3800 (1966).

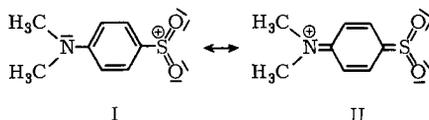
4) E. Lindner und H. Weber, Z. Naturforsch. 22b, 1243 (1967).

I) Das Verhalten von *p*-Dimethylamino-benzolsulfonylchlorid (1) gegenüber verschiedenen Lewis-Säuren

Nach bisherigen Ergebnissen wären jedoch stabile Sulfonylium-Kationen von solchen Sulfonylhalogeniden zu erwarten, die in *p*- oder *o*-Stellung zur Sulfonylgruppe einen als Elektronendonator fungierenden Substituenten besitzen. Tatsächlich erhält man bei der Umsetzung von *p*-(CH₃)₂N-C₆H₄SO₂Cl (1)⁵⁾ mit den Silberhexafluorokomplexen des Antimons, Arsens und Phosphors, Ag[MF₆] (2–4), in flüssigem SO₂ entsprechend (1)

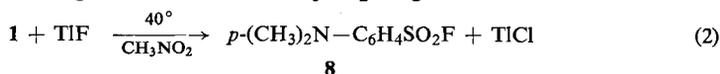


bei –25° zunächst relativ beständige Sulfonylium-Verbindungen, von denen sich insbesondere der Antimon-Komplex (5) selbst bei Raumtemperatur noch nicht zersetzt und salzartigen Charakter aufweist. Ihre gegenüber den *p*-Toluolsulfonylium-Kationen viel größere Beständigkeit läßt sich auf die Teilnahme des freien Elektronenpaares am Stickstoff an der Mesomerie des Benzolkernes zurückführen. Dadurch hat der Schwefel die Möglichkeit, seine positive Ladung dem Stickstoff zu übertragen, womit die chinoide Grenzform II begünstigt wird:



Das aus der Ladungsverschiebung resultierende konjugierte System bedingt eine Farbvertiefung der Komplexe, wobei dieser Effekt besonders deutlich bei dem äußerst hygroskopischen, in polaren Mitteln leicht löslichen *p*-Dimethylamino-benzolsulfonylium-hexafluoroantimonat(V) (5) auftritt, dessen tieforange Farbe im Vergleich zum zitronengelben 1 charakteristisch ist und sicherlich für die chinoide Form II spricht. Die ionogene Struktur von 5 geht auch aus Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan und IR- bzw. elektronenspektroskopischen Daten hervor.

Die im Gegensatz zu 5 wesentlich temperaturempfindlicheren, ebenfalls hygroskopischen und wesentlich heller farbigen Arsen- und Phosphor-Komplexe 6 und 7 zeigen nur geringe Leitfähigkeit in Nitromethan (siehe Tab. 1) und lassen sich wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit spektroskopisch nicht mehr einwandfrei untersuchen. Eigenartigerweise gehen 6 und 7 oberhalb 100° nicht in das zunächst erwartete *p*-(CH₃)₂N-C₆H₄SO₂F (8) über, obwohl bei der Pyrolyse AsF₅ und PF₅ entweichen und nach der Hydrolyse als Arsenat(V) und Phosphat(V) identifiziert werden. 8 kann aber durch Fluorierung von 1 mit TIF in CH₃NO₂ dargestellt werden:



Das beigefarbene 8 schmilzt bei 100° und löst sich im Gegensatz zu 1 auch in Diäthyläther.

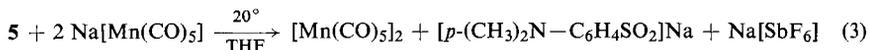
⁵⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 9, S. 570, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

Versuche, das *p*-Dimethylamino-benzolsulfonylium-tetrafluorborat(III) aus **1** und $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ zugänglich zu machen, waren erfolglos; mit abnehmender Lewis-Säurestärke nimmt also auch die Stabilität der gebildeten Komplexe rasch ab. In Tab. 1 sind die Eigenschaften der hier diskutierten Verbindungen miteinander verglichen.

Tab. 1. Eigenschaften von Verbindungen des Typs RSO_2X und $[\text{RSO}_2][\text{X}]$, $\text{R} = p\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4$

X	Farbe	Beständigkeit	Leitfähigkeit $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$
Cl (1)	gelb	beständig	—
F (8)	beige	beständig	—
SbF_6 (5)	orange	bis 30°	74.64
AsF_6 (6)	oliv	bis -20°	8.26
PF_6 (7)	hellgrün	bis -25°	10.58
BF_4	—	nicht isolierbar	—

Bei der Einwirkung von **5** auf die starke Lewis-Base $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$ wird diese quantitativ zum zweikernigen $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ oxydiert und das $[p\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]^\ominus$ -Kation zum entsprechenden Sulfinat, $[p\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]^\ominus$, reduziert:



Die Reaktion läßt sich in jeder Beziehung den Umsetzungen der Alkan- und Perfluoralkansulfonsäureanhydride mit Lewis-Basen an die Seite stellen^{4,6)} und eignet sich damit nicht zur Darstellung metallorganischer Sulfonyl-Derivate.

II) IR-Spektren und Bindungsfragen

Durch den als starken Elektronendonator fungierenden $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Rest sind die symmetrischen und antisymmetrischen SO_2 -Valenzschwingungen in den Spektren von **1** und **8** im Vergleich zu denjenigen des *p*-Toluolsulfonylchlorids und -fluorids langwellig verschoben. Wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist, gilt dies im gleichen Sinne auch für die $\nu(\text{S-Cl})$ -, $\nu(\text{S-F})$ - und $\nu(\text{C-S})$ -Valenz- sowie für die $\delta(\text{O-S-O})$ -bending- und rocking-Deformationsschwingungen. Das Absinken der genannten Frequenzen ist jedoch keineswegs so auffallend wie in den betreffenden metallorganischen Sulfonyl-Derivaten^{4,6)}.

Infolge des Konjugationseffektes (vgl. Grenzform II, S. 2833) beobachtet man dagegen in den kationischen Komplexen **5** und **6** ein erhebliches Ansteigen von $\nu_s(\text{SO}_2)$ und $\nu_{as}(\text{SO}_2)$. Der verstärkte Doppelbindungscharakter der $p_\pi\text{-d}_\pi\text{-O} \rightarrow \text{S}$ -Bindung sowie das Auftreten einer intensiven Absorptionsbande bei $662/\text{cm}$, die auf die 3fach entartete IR-aktive SbF_6^\ominus -Valenzschwingung der Rasse T_{1u} zurückzuführen ist, sprechen eindeutig für den ionogenen Bau von $[p\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2][\text{SbF}_6]$ (**5**). Auf Grund des IR-Spektrums muß man annehmen, daß auch **6**, zumindest unterhalb 0° , weitgehend salzartig vorliegt, was für **7** nicht mehr ohne wesentliche Einschränkung gilt.

⁶⁾ E. Lindner, H. Weber und G. Vitzthum, J. organomet. Chem., im Erscheinen.

Tab. 2. IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von Derivaten der *p*-Dimethylamino-benzolsulfonsäure

Verbindung R = $p\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4$	$\nu(\text{S-F})$ $\nu(\text{S-Cl})$ νMF_6^\ominus	$\delta(\text{O-S-O})$ (rock.)	$\delta(\text{O-S-O})$ (bend.)	$\nu(\text{C-S})$	$\nu_s(\text{SO}_2)$	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$	Phase
RSO_2F (8)	731 st 742 st	—	—	—	1188 st—sst	1393 sst	fest/KBr
RSO_2Cl (1)	494 m	542 s, sch	557 st	655 st	—	—	Lsg. CS_2
	505 s	533 m—st	556 st	641 st	1160 st	1367 st 1388 sch	fest/KBr
		534 m	565 st	640 m—st	—	—	Lsg. CS_2
$[\text{RSO}_2][\text{SbF}_6]$ (5)	662 sst	—	576 m, b	—	1195 st	1418 st	Nujol
$[\text{RSO}_2][\text{AsF}_6]$ (6)	—	—	—	—	1191 st	1398 sst	Nujol

III) Elektronenspektren

Während man im Spektrum von **8** im wesentlichen vier recht schwache Banden bei 14085, 18348, 19531 und 25381/cm (in Nitromethan, vgl. Tab. 3) beobachtet, erscheint in demjenigen von **1** nur ein kurzwelliges Maximum bei 24509/cm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 74 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. **5** wurde wegen seiner Instabilität innerhalb dreier verschiedener Zeiträume ebenfalls in Nitromethan vermessen. Das beste Spektrum konnte unmittelbar nach der Einwaage erhalten werden und zeigte ein für das Kation charakteristisches Maximum bei 21413/cm. Die als Schultern auftretenden kürzer- bzw. längerwelligen Satelliten sind bereits auf eine geringfügige Zersetzung von **5** zurückzuführen. Daß die mittlere Bande tatsächlich für das Kation verantwortlich ist, geht, abgesehen von ihrer Lage, vor allem auch daraus hervor, daß ihre Intensität schon nach 5 Minuten zugunsten der beiden Satelliten stark abnimmt. Nach einer halben Stunde erscheint diese schließlich nur mehr als schwache Schulter. Als selbständige Banden ausgeprägt mit hohen ϵ -Werten sind diese Satelliten schließlich bei den noch viel instabileren Verbindungen **6** und **7** (~ 14100 bzw. ~ 14300 und ~ 24300 bzw. $\sim 24500/\text{cm}$), während das bei **5** erwähnte, zwischen den Satelliten liegende, primär intensive Maximum hier bemerkenswerterweise fehlt.

Tab. 3. Elektronenspektren (in cm^{-1}) von Derivaten der *p*-Dimethylamino-benzolsulfonsäure (in Klammern Extinktion in $\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; Nitromethan-Lösungen)
R = $p\text{-(C}_6\text{H}_3)_2\text{N-CH}_3$

8 RSO_2F	1 RSO_2Cl	5 $[\text{RSO}_2][\text{SbF}_6]$	6 $[\text{RSO}_2][\text{AsF}_6]$	7 $[\text{RSO}_2][\text{PF}_6]$
14085 (1.4)	24509 (74)	nach Einwaage	14084 (116)	14285 (50)
18348 (5.8)		vermessen:	24272 (180)	24510 (229)
19531 (6.0)		16666 (5.9)		
25381 (6.4)		21413 (58.5)		
		25641 (31.7)		
		nach 5 Min.		
		vermessen:		
		16666 (12.1)		
		21413 (24.3)		
		25510 (33.4)		
		nach 30 Min.		
		vermessen:		
		16666 (43.0)		
		21413 (sch)		
		25510 (71.0)		

Vergleicht man schließlich die Spektren von **1** und **5**, so läßt sich erwartungsgemäß eine bathochrome Verschiebung der jeweils in Frage kommenden charakteristischen intensiven Bande feststellen. Die auch schon äußerlich leicht erkennbare Farbvertiefung von **5** gegenüber **1** weist eindeutig auf eine erhebliche Beteiligung der chinoiden Grenzstruktur II (vgl. S. 2833) am Grundzustand des Kations hin.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Behrens danken wir sehr herzlich für die großzügige Förderung unserer Arbeiten. Unser Dank gilt außerdem der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Überlassung des IR-Gerätes und der *Stiftung Volkswagenwerk* für die Bereitstellung des Beckman DK-2A Spektrophotometers.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luft- und Feuchtigkeit in N₂-Atmosphäre oder i. Vak. durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel, auch flüssiges SO₂, wurden getrocknet. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-7 Gitterspektrographen mit NaCl-Vorzerlegungsprisma aufgenommen; für den langwelligen Bereich (unter 600/cm) diente eine CsJ-Austauschoptik. Zur Aufnahme der Elektronenspektren wurde ein Beckman DK-2A Spektrophotometer verwendet.

Darstellung der Verbindungen 5, 6 und 7: Zur Lösung von *p*-Dimethylamino-benzolsulfonylchlorid (**1**) in 150 ccm flüss. SO₂ gibt man die äquimolare Menge des entsprechenden Silber-salzes Ag[MF₆] (M = Sb (**2**), As (**3**), P (**4**)) und rührt bei -20 bis -30° so lange, bis sich die Farbe der Lösung nicht mehr ändert. Anschließend wird filtriert (G 4) und das flüss. SO₂ bei -30° i. Hochvak. entfernt. Die Ausb. betragen ca. 90%.

1) *p*-Dimethylamino-benzolsulfonylium-hexafluoroantimonat, [*p*-(CH₃)₂N-C₆H₄SO₂][SbF₆] (**5**): Aus 5.71 g (16.6 mMol) Silberhexafluoroantimonat (**2**) und 3.65 g (16.6 mMol) **1** in 2 Stdn.

C₈H₁₀NO₂S]SbF₆ (420.0) Ber. C 22.86 H 2.40 N 3.33 S 7.63 Sb 28.99
Gef. C 21.91 H 2.93 N 3.29 S 7.51 Sb 29.33

2) *p*-Dimethylamino-benzolsulfonylium-hexafluoroarsenat, [*p*-(CH₃)₂N-C₆H₄SO₂][AsF₆] (**6**): Aus 3.4 g (11.45 mMol) Silberhexafluoroarsenat (**3**) und 1.8 g (8.19 mMol) **1** in 72 Stdn. Infolge der Schwerlöslichkeit von **3** wird dieses im Überschuß verwendet.

C₈H₁₀NO₂S]AsF₆ (373.1) Ber. As 20.08 S 8.57 Gef. As 19.31 S 9.09

3) *p*-Dimethylamino-benzolsulfonylium-hexafluorophosphat, [*p*-(CH₃)₂N-C₆H₄SO₂][PF₆] (**7**): Aus 2.06 g (8.15 mMol) Silberhexafluorophosphat (**4**) und 1.79 g (8.15 mMol) **1** in 5 Stdn.

C₈H₁₀NO₂S]PF₆ (329.2) Ber. C 29.18 H 3.04 Gef. C 26.46 H 3.40

4) *p*-Dimethylamino-benzolsulfonylfluorid (**8**): 3.5 g (15.95 mMol) **1** werden mit der 5fachen Menge TIF in 50 ccm Nitromethan mehrere Stdn. bei 40° gerührt. Nach dem Filtrieren (G 4) entfernt man das Lösungsmittel i. Hochvak., nimmt den Rückstand mit Äther auf und fällt **8** mit Petroläther aus. Nach mehrmaligem Umfällen Schmp. 100°; Ausb. ca. 95%.

C₈H₁₀FNO₂S (203.2) Ber. C 47.29 H 4.93 N 6.89 Gef. C 47.78 H 5.40 N 6.46

5) Umsetzung von *p*-Dimethylamino-benzolsulfonylium-hexafluoroantimonat(V) (**5**) mit Natrium-pentacarbonylmanganat(-I): In 50 ccm THF läßt man 800 mg (1.9 mMol) **5** mit 415 mg (1.9 mMol) Na[Mn(CO)₅] bei Raumtemp. 2 Stdn. reagieren. Nach Filtrieren (G 4) und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein Rückstand, aus dem eine orangegelbe Substanz sublimiert werden kann, die sich auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen als reines [Mn(CO)₅]₂ erwies. Ausb. ca. 80%. Der nicht sublimierbare Rückstand konnte nach dem IR-Spektrum als Natrium-*p*-dimethylamino-benzolsulfinat erkannt werden. [93/68]