

Fritz Knoll, Michael-Frank Müller-Kalben und Rolf Appel

## Notiz zur Synthese von (Alkylamino)dialkylsulfoniumsalzen<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

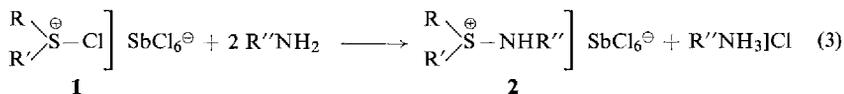
(Eingegangen am 24. Juni 1971)

Aminodiorganylsulfoniumsalze (Diorganylsulfimidiums Salze) können vorteilhaft durch Umsetzung von Thioäthern mit *N*-Halogenaminen<sup>2,3)</sup> entsprechend Gl. (1) oder durch Kondensation der Thioäther-Halogen-Addukte mit einer Aminkomponente nach Gl. (2) gewonnen werden, z. B.



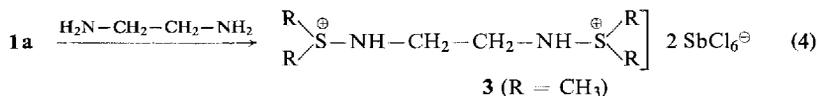
Der zweite Reaktionsweg blieb bisher auf ein Beispiel ( $R = C_6H_4-OCH_3$ -*p*) beschränkt<sup>4)</sup>, da die Halogen-Addukte der aliphatischen Thioäther instabil sind und leicht unter Seitenkettenhalogenierung weiterreagieren<sup>5)</sup>.

Nachdem das Chlordimethylsulfonium-hexachloroantimonat (**1a**) von Meerwein<sup>6)</sup> als eine unter Normalbedingungen stabile und bequem zugängliche Substanz beschrieben wurde, bot sich an, die Verbindungen **1a, b** mit primären Aminen umzusetzen. Dabei sollten die noch unbekanntenen (Alkylamino)dialkylsulfoniumsalze **2a, b** entstehen.



	R	R'	R''	
<b>1a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>2a</b>
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>b</b>

Wir fanden, daß neben den Verbindungen **2a, b** auf diesem Weg auch das Bis-amino-sulfoniumsalz **3** in guter Ausbeute erhältlich ist.



Als Lösungsmittel dient Acetonitril. Die Abtrennung der Sulfonium-hexachloroantimonate von den Ammoniums Salzen erfolgt durch Umfällen aus Methanol/Wasser.

Über die Eigenschaften und <sup>1</sup>H-NMR-Daten der neuen Verbindungen informiert die Tabelle.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

<sup>1)</sup> 46. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 45. Mitteil.: R. Appel und J. Kohnke, Chem. Ber. 104, 2648 (1971).

<sup>2)</sup> R. Appel und W. Büchner, Chem. Ber. 95, 855 (1962).

<sup>3)</sup> R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänsgen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. 99, 3198 (1966).

<sup>4)</sup> R. Appel und W. Büchner, Chem. Ber. 95, 2220 (1962).

<sup>5)</sup> H. Böhme, H. Fischer und R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 (1949).

<sup>6)</sup> H. Meerwein, K. F. Zenner und R. Gipp, Liebigs Ann. Chem. 688, 77 (1965).

Tab. Schmelzpunkte, Löslichkeitsverhalten und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $\tau$ -Werte) der Verbindungen **1a**, **b**, **2a**, **b** und **3**

Ver- bindung	Schmp.	Löslichkeit (ll = leicht löslich) (sl = schwer löslich)	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{S}$	$J_{\text{HH}}$	$\text{CH}_3\text{S}$	HN	NCH	$(\text{CH}_3)_2$	$J_{\text{HH}}$	$[\text{CH}_2]_2$
<b>1a</b>	188—189°	ll in $\text{CH}_3\text{CN}$ , $\text{CH}_3\text{NO}_2$ sl in $\text{CCl}_4$ , $\text{CH}_2\text{Cl}_2$				6.72					
<b>1b</b>	130—132° (Zers.)	ll in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ sl in $\text{CCl}_4$	8.45	6.15	(7 Hz)	6.55					
<b>2a</b>	135—137° (Zers.)	ll in $\text{CH}_3\text{OH}$ sl in $\text{H}_2\text{O}$				7.05	5.45	6.61	8.89	(6.6 Hz)	
<b>2b</b>	138—139° (Zers.)	ll in $\text{CH}_3\text{OH}$ sl in $\text{H}_2\text{O}$	8.60	6.72	(7 Hz)	7.05	5.50	6.45	8.78	(6.7 Hz)	
<b>3</b>	149—150° (Zers.)	ll in $\text{CH}_3\text{OH}$ sl in $\text{H}_2\text{O}$				7.00	5.45				6.75

## Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: Die Thioäther wurden von der Fa. Fluka AG/Buchs (Schweiz), Antimonpentachlorid von der Fa. Riedel-deHaën AG/Hannover, Isopropylamin und 1,2-Diamino-äthan von der Fa. Merck/Darmstadt bezogen. Chlordimethylsulfonium-hexachloroantimonat (**1a**) stellten wir nach Literaturangaben<sup>6)</sup> her. Alle anderen Chemikalien waren Handelsware, die nach gebräuchlichen Verfahren wasserfrei gemacht und vor Gebrauch frisch destilliert wurden. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät der Fa. Büchi/Flawil (Schweiz) bestimmt, sie sind nicht korrigiert.

*Chlor-methyl-äthyl-sulfonium-hexachloroantimonat (1b)*: Zu einer auf  $-35^{\circ}$  gekühlten Lösung von 46.5 g (0.156 Mol)  $SbCl_5$  in 40 ccm Dichlormethan läßt man innerhalb von 35 Min. unter Rühren 5.05 g (0.066 Mol) *Methyläthylsulfid*, gelöst in 20 ccm Dichlormethan, tropfen. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Reaktion noch 2 Stdn. bei  $-35^{\circ}$  gerührt, anschließend läßt man auf Raumtemp. kommen. Das größtenteils noch in Lösung befindliche Produkt wird durch Zugabe von wenig  $CCl_4$  ausgefällt, unter Feuchtigkeitsausschluß abgefrittet und getrocknet. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Tetrachlorkohlenstoff erhält man nach Trocknen i. Hochvak. 20.15 g (68%) des äußerst hygroskopischen *Sulfoniumsalzes 1b*. Schmp.  $130-132^{\circ}$  (Zers.).

$C_3H_8ClS]SbCl_6$  (446.1) Ber. C 8.08 H 1.81 S 7.19 Sb 27.29  
Gef. C 8.45 H 2.04 S 6.95 Sb 26.09

*(Isopropylamino)dialkylsulfonium-hexachloroantimonate 2a und 2b*

*Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Zur Lösung der *Chlor-dialkylsulfonium-hexachloroantimonate 1a, b* in 50 ccm Acetonitril wird unter Rühren bei  $-35^{\circ}$  die Lösung der zweifach molaren Menge *Isopropylamin* in 50 ccm Acetonitril getropft. Man hält das Reaktionsgemisch noch mehrere Stunden bei  $-35^{\circ}$ , läßt dann auf Raumtemp. erwärmen und filtriert. Der nach Einengen des Filtrats verbleibende Rückstand wird in Methanol aufgenommen und mit Wasser gefällt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser und Trocknen i. Hochvak. erhält man analysenreine Substanzen.

*(Isopropylamino)dimethylsulfonium-hexachloroantimonat (2a)*: 20-mMol-Ansatz, Reaktionsdauer bei  $-35^{\circ}$  2–3 Stdn., Ausb. 7.5 g (82.5%).

$C_5H_{14}NS]SbCl_6$  (454.7) Ber. C 13.21 H 3.11 N 3.08 S 7.05  
Gef. C 13.24 H 3.14 N 3.35 S 7.11

*(Isopropylamino)-methyl-äthyl-sulfonium-hexachloroantimonat (2b)*: 30-mMol-Ansatz, Reaktionsdauer bei  $-35^{\circ}$  8 Stdn., Ausb. 8.2 g (55%).

$C_6H_{16}NS]SbCl_6$  (468.7) Ber. C 15.37 H 3.44 N 2.98 S 6.84  
Gef. C 15.27 H 3.48 N 3.48 S 6.51

*1,2-Bis(dimethylsulfonioamino)-äthan-bis-hexachloroantimonat (3)*: Zur Lösung von 8.9 g **1a** in 60 ccm Acetonitril werden bei  $-35^{\circ}$  unter Rühren 3 g (0.05 Mol) *1,2-Diamino-äthan*, gelöst in 50 ccm Acetonitril, getropft. Man hält noch 3 Stdn. auf  $-35^{\circ}$ , läßt auf Raumtemp. kommen, filtriert von etwaigen Niederschlägen ab und engt das Filtrat ein. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser und Trocknen i. Hochvak. werden 8.4 g (98%) **3** erhalten.

$C_6H_{18}N_2S_2]2SbCl_6$  (851.4) Ber. C 8.46 H 2.13 N 3.29 S 7.53  
Gef. C 8.18 H 2.24 N 3.33 S 6.95