

Über die Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{SSSH}^+\text{SbF}_6^-$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$ [1]

On the Preparation of $(\text{CH}_3)_2\text{SSSH}^+\text{SbF}_6^-$ and $(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$ [1]

Rolf Minkwitz*, Andreas Kornath

Universität Dortmund, Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie, Postfach 500500,
D-44221 Dortmund

Z. Naturforsch. **49b**, 729–732 (1994); eingegangen am 1. Dezember 1993

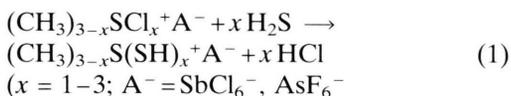
Thiosulfonium Salts, NMR Spectra, Raman Spectra

The preparation of the thiosulfonium salts $(\text{CH}_3)_2\text{SSSH}^+\text{SbF}_6^-$ and $(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$ from $(\text{CH}_3)_2\text{SSCl}^+\text{SbF}_6^-$ and $(\text{CH}_3)_2\text{SSH}^+\text{SbCl}_6^-$, resp., at 195 K is reported. $(\text{CH}_3)_2\text{SSSH}^+\text{SbF}_6^-$ is transformed into $(\text{CH}_3)_2\text{SSCl}^+\text{SbF}_6^-$ by reaction with Cl_2 at low temperatures. The salts have been characterized by their Raman spectra.

Einleitung

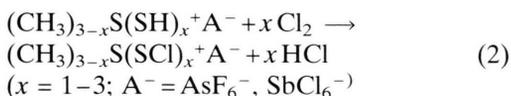
Kürzlich haben wir über die Kondensationsreaktionen von Chlorsulfoniumsalzen

$(\text{CH}_3)_{3-x}\text{SCl}_x^+\text{A}^-$ ($x = 1-3$; $\text{A}^- = \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-, \text{SbCl}_6^-$) mit H_2S berichtet [2–4]. Sie ergeben nach Gl. (1) Mercaptosulfoniumsalze in nahezu quantitativer Ausbeute.



Die thermische Instabilität dieser Salze und das Fehlen eines geeigneten Lösungsmittels beschränken ihr Synthesepotential auf heterogene Reaktionen.

Die Mercaptosulfoniumsalze reagieren mit Chlor unter Bildung von Chlorthiosulfoniumsalzen und Chlorwasserstoff (Gl. (2)). Eine Spaltung der S–S-Bindung erfolgt bei genauer Einhaltung der Stöchiometrie nicht [3, 4].



Eine Kondensation der Chlorthiosulfoniumsalze mit H_2S sollte zu bisher nicht bekannten Mercaptothiosulfoniumsalzen führen. Wir haben diese Reaktionen untersucht und berichten im Folgenden hierüber.

Experimentelles

$(\text{CH}_3)_2\text{SSH}^+\text{SbCl}_6^-$ [2], $(\text{CH}_3)_2\text{SSCl}^+\text{SbCl}_6^-$ [5], $\text{CH}_3\text{S}(\text{SCl})_2^+\text{SbCl}_6^-$ [3] und $\text{S}(\text{SCl})_3^+\text{SbF}_6^-$ [4] werden nach Literaturvorschrift hergestellt. H_2S wird durch fraktionierende Kondensation gereinigt. D_2S wird aus Al_2S_3 und D_2O erhalten [6], Chlor wird über CaO getrocknet. CH_3SCl wird aus $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ und SO_2Cl_2 hergestellt [7]. Die Synthesen werden an einer Standardvakuumapparatur durchgeführt. Die Handhabung nichtflüchtiger Substanzen erfolgt unter Schutzgas (N_2) mit Schlenk-Technik.

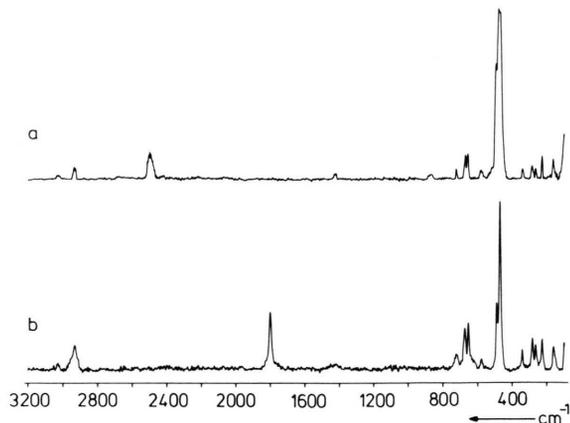


Abb. 1. Raman-Spektren von a) $(\text{CH}_3)_2\text{SSSH}^+\text{SbF}_6^-$ und b) $(\text{CH}_3)_2\text{SSSD}^+\text{SbF}_6^-$.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Rolf Minkwitz.

0932–0776/94/0600–0729 \$06.00

© Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-72072 Tübingen

Raman-Spektren: (Coderg T800, Ar^+ -Laser von Spectra-Physics, $\lambda = 514 \text{ nm}$) in kühlerer Glasküvette.

NMR-Spektren: (Bruker AM 300) in SO_2 mit TMS als externem Standard.

Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{SSSX}^+\text{SbF}_6^-$ ($x = \text{H}, \text{D}$)

In einer 10 cm³ Glasampulle werden unter Schutzgas 365 mg (1 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{SSCl}^+\text{SbF}_6^-$ vorgelegt und ca. 0,5 g H₂S oder D₂S bei 77 K hinzukondensiert. Das Gemisch wird auf 195 K gebracht und über Nacht gerührt. Entstandenes HCl (DCl) und überschüssiges H₂S (D₂S) werden bei 195 K abgepumpt. Das zurückbleibende Salz ist bis 213 K beständig. Es ist in SO₂, CH₂Cl₂ und Diethylether unlöslich.

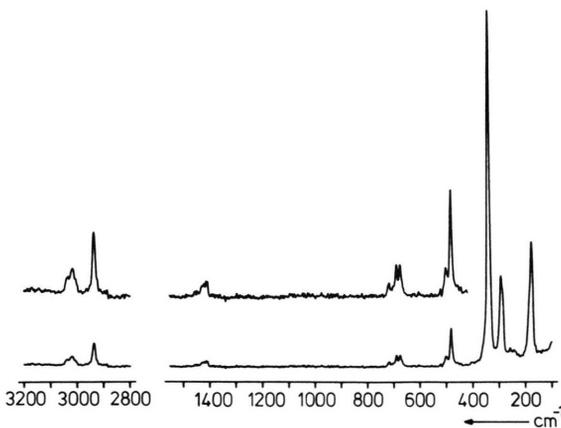


Abb. 2. Raman-Spektren von $(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$. Bereich der Kationenschwingungen verstärkt dargestellt.

Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+_6^-$

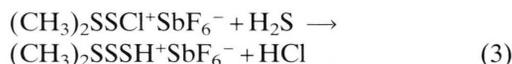
In einem 20 cm³ Glasgefäß mit fettfreiem Hahn werden 860 mg (2 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{SSH}^+\text{SbCl}_6^-$ vorgelegt und bei 767 K 0,5 g CH₃SCI hinzukondensiert. Das Gemisch wird auf 195 K gebracht und über Nacht gerührt. Anschließend werden entstandenes HCl und überschüssiges CH₃SCI bei 243 K abgepumpt. Man erhält $(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$ in nahezu quantitativer Ausbeute als hellgelben, hydrolyseempfindlichen Feststoff, der bis 258 K beständig ist. Das Salz ist in SO₂ gut löslich.

Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{SSSH}^+\text{SbF}_6^-$ mit Chlor

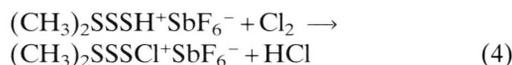
1 mmol $(\text{CH}_3)_2\text{SSSH}^+\text{SbF}_6^-$ wird in einer Glasampulle bei 195 K mit der äquimolaren Menge an Chlor ca. 2 h gerührt. Die Reaktion ist beendet, wenn die Entwicklung von Chlorwasserstoffgas nicht mehr beobachtet wird. Nach Abpumpen von HCl bleibt $(\text{CH}_3)_2\text{SSCl}^+\text{SbF}_6^-$ in quantitativer Ausbeute zurück.

Diskussion

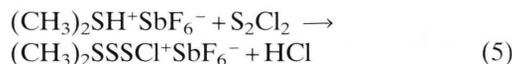
Durch Kondensation von Chlorthiosulfoniumsalzen mit H₂S können unter schonenden Bedingungen die eingangs erwähnten Mercaptosulfoniumsalze hergestellt werden (Gl. (1)). Die Chlorthiosulfoniumsalze $\text{S}(\text{SCl})_3^+\text{SbCl}_6^-$ und $\text{CH}_3\text{S}(\text{SCl})_2^+\text{SbCl}_6^-$ sind mit Zersetzungspunkten von 203 K bzw. 220 K wesentlich thermolabiler als die entsprechenden Chlorsulfoniumsalze. Sie reagieren mit H₂S bei 188 K (Schmp. von H₂S) unter Chlorwasserstoffentwicklung. Es werden jedoch keine einheitlichen Produkte, sondern Gemische erhalten, die aus elementarem Schwefel, Antimonsulfid und weiteren, nicht identifizierten organischen Zersetzungsprodukten bestehen. Ein einheitliches Produkt wird dagegen bei der Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{SSCl}^+\text{SbF}_6^-$ mit H₂S erhalten (Gl. (3)).



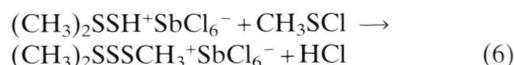
Das hellgelbe Mercaptothiosulfoniumsalz ist bei 213 K beständig. Es ist in SO₂, CH₂Cl₂, nicht und in H₂S wenig löslich. Das Mercaptothiosulfoniumsalz reagiert mit Chlor zum Chlorthiosulfoniumsalz gemäß Gl. (4).



Die Schwingungsspektren des auf diese Weise erhaltenen $(\text{CH}_3)_2\text{SSCl}^+\text{SbF}_6^-$ stimmen mit bereits bekannten Spektren dieses Salzes überein, das wir ursprünglich in einer Kondensationsreaktion aus $(\text{CH}_3)_2\text{SH}^+\text{SbF}_6^-$ mit S₂Cl₂ erhalten hatten (Gl. (5)) [5].



Durch Kondensation von $(\text{CH}_3)_2\text{SH}^+$ -Salzen mit CH₃SCI sind $(\text{CH}_3)_2\text{SSCH}_3^+$ -Salze zugänglich, welche auch durch Methylierung von $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ hergestellt werden können [8]. Die homologen $(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+$ -Salze waren bislang unbekannt. Sie können durch Kondensation von $(\text{CH}_3)_2\text{SSH}^+$ -Salzen mit CH₃SCI bei 195 K ohne Lösungsmittel erhalten werden. (Gl. (6)).



Tab. I. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten [ppm] von $(\text{CH}_3)_2\text{SS}_x\text{CH}_3^+\text{A}^-$ ($x = 0-2$).

	^1H -NMR		^{13}C -NMR	
	$(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$	SCH_3	$(\text{CH}_3)_2\text{S}^+$	SCH_3
$(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3^+\text{AsF}_6^-$ [8]	2,9	–	28,0	–
$(\text{CH}_3)_2\text{SSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$ [8]	3,4	3,1	31,6	17,1
$(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+\text{AsF}_6^-$ [8]	3,3	2,9	–	–
$(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$	3,2	2,1	31,1	17,0

Der hellgelbe Feststoff ist bis 258 K beständig und in SO_2 gut löslich. Im ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$ werden Singulets bei 3,2 und 2,1 ppm im Intensitätsverhältnis 2:1 registriert. Das Resonanzsignal der Methylthiogruppe im $(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+$ -Kation ist im Vergleich zum $(\text{CH}_3)_2\text{SSCH}_3^+$ -Kation infolge der längeren Schwefelkette um 0,8 ppm hochfeldverschoben. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Unterschiede nur gering (Tab. I).

Raman-Spektren

In Tab. II sind die Raman-Frequenzen von $(\text{CH}_3)_2\text{SSSH}^+\text{SbF}_6^-$ und den Homologen $(\text{CH}_3)_2\text{SSH}^+\text{SbCl}_6^-$ [2] und $(\text{CH}_3)_2\text{SH}^+\text{AsF}_6^-$ [5], sowie der deuterierten Verbindungen zusammengestellt.

Im Spektrum der Mercaptothiosulfoniumsalze werden die Schwingungen der Methylgruppe und die C–S-Valenzschwingungen in ihren typischen

Tab. III. Raman-Frequenzen [cm^{-1}] von $(\text{CH}_3)_2\text{SS}_x\text{CH}_3^+\text{A}^-$ ($x = 0-2$).

$(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$	$(\text{CH}_3)_2\text{SSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$ [8]	$(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3^+\text{AsF}_6^-$ [8]	Zuordnung
3037(1)	3035(1)	3043(26)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2936(8)	2943(10)	2953(77)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1425(1)	–	1440(21)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1412(1)	–	–	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
718(1)	716(1)	740(36)	$\nu_{\text{as}}(\text{CS})$
691(2)	686(2)	–	$\nu(\text{CS})$
676(3)	673(2)	660(61)	$\nu_{\text{s}}(\text{CS})$
500(3)	–	–	$\nu(\text{SS})$
482(9)	477(13)	–	$\nu(\text{SS})$
(a)	(a)	314(10)	$\delta_{\text{as}}(\text{CSC})$
280 sh	282(16)	285(33)	$\delta_{\text{s}}(\text{CSC})$
257(1)	240(2)	–	$\delta(\text{CSS})$
243(1)	–	–	$\delta(\text{CSS})$
338(100)	333(100)	683(100)	$\nu_1(\text{A}^-)$
292(30)	291(29)	580(43)	$\nu_2(\text{A}^-)$
175(40)	173(45)	373(56)	$\nu_5(\text{A}^-)$

(a) durch das Anion verdeckt.

Bereichen registriert. Im H–S- oder D–S-Valenzbereich wird bei 2501 bzw. 1801 cm^{-1} eine Linie beobachtet. Im Bereich der H–S–S-Deformationsschwingungen wird bei 869 cm^{-1} eine breite, wenig intensive Linie registriert, die für Polysulfane typisch ist [9]. Eine entsprechende D–S–S-Deformationsschwingung der deuterierten Verbindung im Bereich von 620 bis 680 cm^{-1} wird durch die ν_1 -Anionenschwingung bei 655 cm^{-1} verdeckt. Charakterisiert wird das Raman-Spektrum durch die relativ intensiven S–S-Valenz-

$(\text{CH}_3)_2\text{SSSH}^+\text{SbF}_6^-$	$(\text{CH}_3)_2\text{SSSD}^+\text{SbF}_6^-$	$(\text{CH}_3)_2\text{SSH}^+\text{SbCl}_6^-$ [2]	$(\text{CH}_3)_2\text{SSD}^+\text{SbCl}_6^-$ [2]	$(\text{CH}_3)_2\text{SH}^+\text{AsF}_6^-$ [10]	Zuordnung
3031(1)	3032(2)	3030(3)	3030(3)	3052(10)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2937(3)	2947(4)	2945(8)	2940(4)	2963(34)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2501(13)	1801(16)	2475(5)	1809(4)	2550(16)	$\nu(\text{SX})$
1426(2)	1425(1)	1415(2)	1418(1)	1431(13)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
869(2)	(a)	825(2)	–	–	$\delta(\text{SSX})$
–	–	–	–	821(5)	$\delta(\text{CSH})$
–	–	–	–	770(9)	$\delta(\text{CSH})$
724(6)	734(7)	727(4)	724(3)	732(18)	$\nu(\text{CS})$
671(9)	671(11)	662(7)	667(5)	670(50)	$\nu(\text{CS})$
494(37)	493(60)	–	–	–	$\nu(\text{SS})$
472(100)	467(100)	466(30)	465(7)	–	$\nu(\text{SS})$
341(2)	339(5)	(a)	(a)	290(18)	$\delta(\text{CSC})$
265(2)	264(5)	(a)	(a)	–	$\delta(\text{CSS})$
228(3)	230(5)	–	–	–	$\delta(\text{CSS})$
162(5)	163(9)	–	–	–	$\delta(\text{SSS})$
656(10)	655(9)	333(100)	334(100)	690(100)	$\nu_1(\text{A}^-)$
582(2)	580(2)	288(24)	286(18)	577(20)	$\nu_2(\text{A}^-)$
285(3)	283(6)	177(29)	175(19)	375(28)	$\nu_5(\text{A}^-)$

Tab. II. Raman-Frequenzen [cm^{-1}] von $(\text{CH}_3)_2\text{SS}_x\text{H}^+\text{A}^-$ ($x = 0-2$).

a) durch Anionenschwingungen verdeckt.

schwingungen bei 493 und 472 cm^{-1} . Im Bereich der S–S–S-Deformationsschwingungen wird erwartungsgemäß eine Linie registriert.

Die Raman-Frequenzen von $(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$ sind in Tab. III zusammengefaßt. Als Zuordnungshilfe sind die Raman-Frequenzen von $(\text{CH}_3)_3\text{S}^+\text{AsF}_6^-$ [8] und $(\text{CH}_3)_2\text{SSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$ [8] angegeben.

Das Raman-Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{SSSCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$ wird durch die zwei S–S-

Valenzschwingungen charakterisiert. Darüber hinaus weist es im Vergleich zum $(\text{CH}_3)_2\text{SSCH}_3^+$ -Kation nur geringe Unterschiede auf. Die zu erwartende S–S–S-Deformationsschwingung im Bereich von 150 bis 180 cm^{-1} wird wahrscheinlich durch die ν_5 -Schwingung des SbCl_6^- -Anions bei 175 cm^{-1} überlagert.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] Beiträge zur Chemie der Schwefelhalogenide 64. Beiträge zur Chemie der Schwefelhalogenide 63: R. Minkwitz, B. Bäck, H. Preut, Z. Naturforsch., zur Publikation eingesandt.
- [2] R. Minkwitz, R. Krause, Z. Anorg. Allg. Chem. **587**, 193 (1990).
- [3] R. Minkwitz, A. Kornath, Z. Anorg. Allg. Chem. **605**, 101 (1991).
- [4] R. Minkwitz, R. Krause, W. Sawodny, H. Härtner, Z. Anorg. Allg. Chem. **593**, 137 (1991).
- [5] R. Minkwitz, A. Kornath, R. Krause, H. Preut, Z. Naturforsch. **45b**, 1637 (1990).
- [6] G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. 1 F. Enke Verlag, Stuttgart (1975).
- [7] H. Brintzinger, K. Pfannstiel, H. Koddenbusch, K. E. Kling, Chem. Ber. **83**, 87 (1950).
- [8] H. Prenzel, Dissertation, Universität Dortmund (1986).
- [9] H. Wieser, P. Krüger, E. Müller, J. Hyne, Can. J. Chem. **47**, 1633 (1969).
- [10] R. Minkwitz, V. Gerhard, T. Norkat, Z. Naturforsch. **44b**, 1337 (1989).