

## Darstellung und spektroskopische Charakterisierung von Methoxysulfoniumsalzen.

$R_2SOCH_3^+X^-$  ( $R = F, Cl, CF_3, CH_3$ ;  $X^- = AsF_6^-, SbF_6^-, Sb_2F_{11}^-$ ) [1]

Preparation and Spectroscopic Characterization of Methoxysulfonium Salts.

$R_2SOCH_3^+X^-$  ( $R = F, Cl, CF_3, CH_3$ ;  $X^- = AsF_6^-, SbF_6^-, Sb_2F_{11}^-$ ) [1]

Rolf Minkwitz\* und Walter Molsbeck

Universität Dortmund, Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie,  
Postfach 500500, W-4600 Dortmund 50, BRD

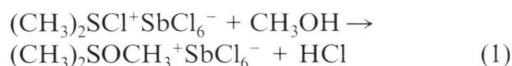
Z. Naturforsch. **47b**, 22–26 (1992); eingegangen am 13. Mai 1991

Preparation, Raman Spectra, NMR Spectra

The preparation of the sulfonium salts  $R_2SOCH_3^+X^-$  ( $R = F, Cl, CF_3, CH_3$ ;  $X^- = AsF_6^-, SbF_6^-, Sb_2F_{11}^-$ ) is reported. The compounds have been obtained from the sulfuranes  $R_2SO$  with reagents  $CH_3OSO^+MF_6^-$  ( $M = As, Sb$ ) in liquid  $SO_2$  and characterized by Raman and  $^1H$ ,  $^{13}C$ , and  $^{19}F$  NMR spectroscopy.

### Einleitung

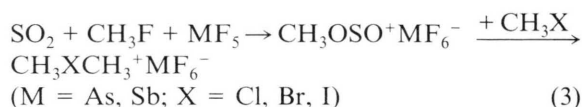
Sulfoniumsalze der allgemeinen Form  $SR_3^+X^-$  sind aufgrund der großen Variationsbreite der Liganden  $R$  in hinreichender Zahl bekannt [2–4]. Das bisher einzige Methoxysulfoniumsalz ist durch eine Kondensationsreaktion vom Dimethyl-chlorsulfoniumhexachloroantimonat mit Methanol hergestellt und charakterisiert worden [5–7] (Gl. (1)).



Die Methylierung von Dimethylsulfoxid mit Methyljodid führt zu einem Oxotrimethylsulfonium(VI)iodid [8] (Gl. (2)).



Allgemein ist deshalb nicht zu erwarten, daß Alkoxysulfoniumsalze vom Typ  $R_2SOR^+X^-$  durch Methylierung von Oxosulfuranen  $R_2SO$  mit  $CH_3I$  zu erhalten sind. Erfolgversprechender ist vielmehr die Reaktion mit  $CH_3OSO^+MF_6^-$  ( $M = As, Sb$ ). Dieses Kation hat sich als hervorragendes Methylierungsmittel erwiesen, das mit Halogenalkanen sogar bei tiefen Temperaturen nach Gl. (3) reagiert [9–15].



### Experimentelles

Die Darstellung und Reinigung der Sulfurane  $CF_3S(O)F$  und  $(CF_3)_2SO$  erfolgt nach Literaturangaben [16, 17].  $Cl_2SO$  und  $(CH_3)_2SO$  (Riedel de Haën) werden vor Verwendung destilliert.  $AsF_5$  wird durch Direktfluorierung von Arsen dargestellt [18] und durch fraktionierte Kondensation gereinigt.  $SbF_5$  (Merck) wird zur Reinigung zweifach destilliert;  $CH_3F$  (Fluorochem Limited) wird ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.  $SO_2$  (Bayer AG) wird zur Trocknung über  $CaH_2$  gelagert. Die Ramanspektren werden in einer Glasküvette bei 195 K an einem Spektrometer Coderg T 800 registriert. Die Anregung erfolgt durch einen  $Ar^+$ -Laser ( $\lambda = 514,5$  nm). Die Tieftemperatur-NMR-Spektren der in  $SO_2$  gelösten Salze werden bei 233 K an einem Spektrometer AM 300 der Fa. Bruker gegen TMS bzw. F11 als externe Standards registriert.

### Darstellung der Sulfoniumsalze

In einem Duranglasgefäß mit fettfreiem Hahn (Fa. Young) werden 2,5 mmol  $AsF_5$  bzw.  $SbF_5$  und 3,0 mmol  $CH_3F$  auf ca. 10 ml  $SO_2$  kondensiert und innerhalb von 15 min bei 233 K zur Reaktion gebracht. Das dabei gebildete  $CH_3OSO^+MF_6^-$  ( $M = As, Sb$ ) wird ohne es zu isolieren zur Methylierung der Sulfurane eingesetzt. Dazu werden bei 77 K 3,0 mmol des jeweiligen Sulfurans kondensiert. Im Falle des Dimethylsulfoxids werden, auf-

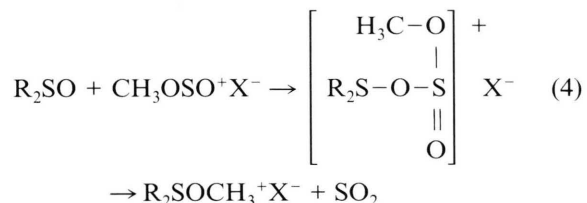
\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Rolf Minkwitz.

grund seines geringen Dampfdruckes bei R.T., nur 2,5 mmol pipettiert. Die Methylierung erfolgt innerhalb von 15 h bei 213 K. Anschließend werden das Lösungsmittel, überschüssiges Methylfluorid und Sulfuran im dynamischen Vakuum bei 213 bis 243 K abgepumpt. Die zurückbleibenden Salze sind weiße Feststoffe. Beim Erwärmen in geschlossenen Glasröhrchen zersetzen sich  $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})\text{OCH}_3^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{SOCH}_3^+\text{SbF}_6^-$  bei 255 K,  $(\text{CH}_3)_2\text{SOCH}_3^+\text{SbF}_6^-$  bei 270 K.  $\text{Cl}_2\text{SOCH}_3^+\text{AsF}_6^-$  ist kurzzeitig bis 310 K stabil.

## Ergebnisse und Diskussion

### Bildung

Bei der Methylierung der Sulfurane  $\text{Cl}_2\text{SO}$ ,  $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{F}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{SO}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  greift das  $\text{CH}_3\text{OSO}^+$ -Kation vermutlich mit dem Schwefel am härtesten Zentrum des Moleküls, dem Sauerstoff, an, unter Bildung der instabilen Zwischenstufe  $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{OSR}_2^+\text{X}^-$ . Eine Stabilisierung erfolgt durch Wanderung der Methylgruppe an den Sulfuransauerstoff unter gleichzeitiger Abspaltung von  $\text{SO}_2$  (Gl. (4)).



Im obigen Fall konnte eine Zwischenstufe zwar weder isoliert noch nachgewiesen werden, doch gelang Mews *et al.* bei der Methylierung von Bis(trifluormethyl)methylaminosulfuran mit  $\text{CH}_3\text{OSO}^+\text{AsF}_6^-$  die Isolierung einer analogen Verbindung [19] (Gl. (5)).



Die Reaktion von Dimethylsulfoxid mit Methyljodid läuft erst bei Raumtemperatur innerhalb von mehreren Tagen ab. Hierfür wird ein  $\text{S}_\text{N}2$ -Mechanismus mit einer  $\psi$ -trigonal-bipyramidalen Umgebung am Methylkohlenstoff formuliert.

Die Methylierung der Sulfurane  $\text{CF}_3\text{SF}_3$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{SF}_2$  mit  $\text{CH}_3\text{OSO}^+\text{SbF}_6^-$  erfolgt am Schwefelatom unter Bildung von Persulfoniumsalzen  $(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_n\text{SF}_{4-n}^+\text{SbF}_6^-$  ( $n = 1, 2$ ) [20].

### Schwingungs- und NMR-Spektren

Die Ramanfrequenzen der Methoxysulfoniumsalze sind in Tab. I zusammengefaßt. Um ihre Zuordnung zu erleichtern, werden sie den Daten für die isoelektronischen Phosphane  $(\text{CF}_3)_3\text{POCH}_3$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{POCH}_3$  gegenübergestellt [21, 22]. Wegen der  $\text{C}_\infty$ -Symmetrie der Moleküle sind alle Schwingungen Raman- und IR-aktiv. Es konnte deshalb auch auf die Auswertung der IR-Spektren, die von schlechterer Qualität sind, verzichtet werden. Für die Schwingungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen wird lokale  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie angenommen, ebenso wie für die  $\text{CF}_3$ -Gruppen, von denen nur die Deformationsschwingungen beobachtet werden. Die C–F-Valenzschwingungen werden wegen zu geringer Intensität nicht registriert. Die  $\text{CH}_3$ –S-Valenzschwingungen liegen mit 688 und 740  $\text{cm}^{-1}$  und die  $\text{CF}_3$ –S-Valenzschwingungen mit 464 und 488  $\text{cm}^{-1}$  im Erwartungsbereich. Eine S–O-Doppelbindung, wie in den Edukten vorhanden, kann in keinem der Salze beobachtet werden. Dafür tritt zwischen 761 und 800  $\text{cm}^{-1}$  die S–O-Valenzschwingung auf. Für die zum Vergleich herangezogenen Phosphane liegt sie bei 714 bzw. 780  $\text{cm}^{-1}$ , und für  $(\text{CH}_3)_2\text{SOCH}_3^+\text{SbCl}_6^-$  bei 758  $\text{cm}^{-1}$ , was gut mit den hier gemessenen Werten korreliert [7]. Die C–O-Valenzschwingung wird ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Daten für die Phosphane (1044, 1068  $\text{cm}^{-1}$ ) und das bereits bekannte Dimethylmethoxysulfoniumhexachloroantimonat (948  $\text{cm}^{-1}$  [7]) bei 965 bis 1038  $\text{cm}^{-1}$  registriert. Abbildung 1 und 2 zeigen die Raman-Spektren von  $\text{Cl}_2\text{SOCH}_3^+\text{AsF}_6^-$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{SOCH}_3^+\text{SbF}_6^-$ .

In Tab. II sind die NMR-spektroskopischen Daten der Salze zusammengestellt. Die Signale der chemischen Verschiebungen in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren liegen im typischen Bereich für Methylgruppen am Sauerstoff ( $\text{CH}_3\text{OSO}^+\text{SbF}_6^-$ :  $^1\text{H} = 5,56$  ppm;  $^{13}\text{C} = 74,80$  ppm [23]). Für das Dimethylmethoxysulfoniumsalz treten jeweils zwei Signale auf, je eins für die Methylgruppe am Sauerstoff bei 4,21 ppm in den  $^1\text{H}$ -Spektren und bei 64,35 ppm in den  $^{13}\text{C}$ -Spektren, und bei 3,95 bzw. 35,40 ppm für die Methylgruppen am Schwefel. Für  $(\text{CH}_3)_3\text{SO}^+\text{I}^-$  findet man das Signal für die Protonen bei 3,93 ppm und das Kohlenstoffsignal bei 42,30 ppm [24].

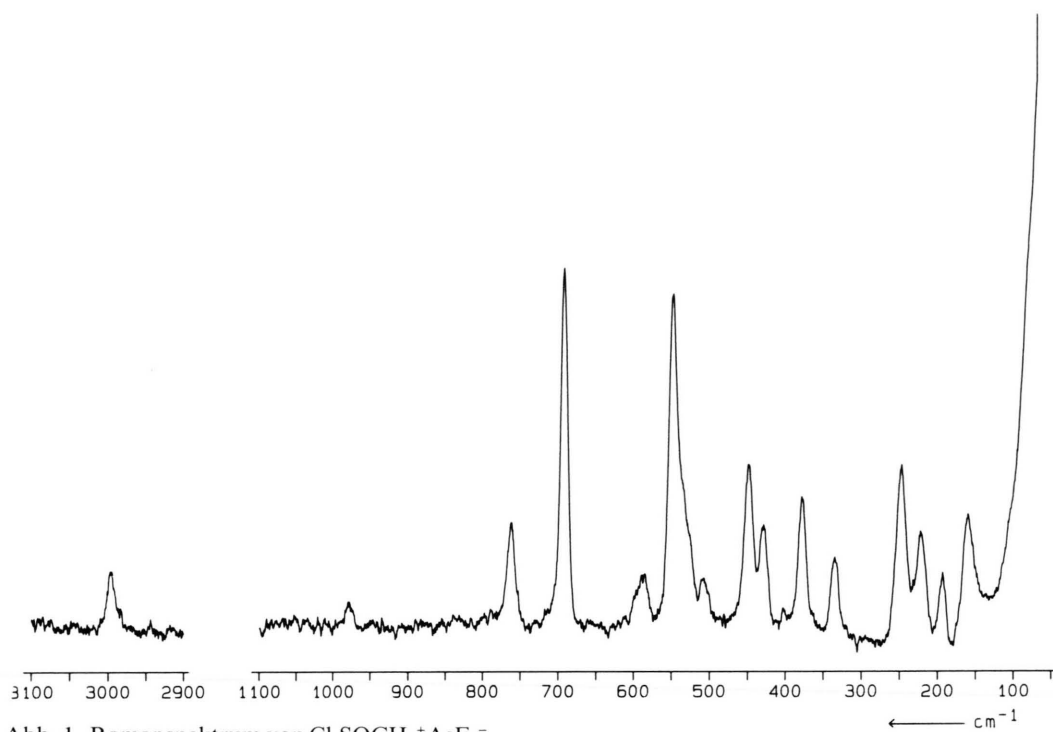
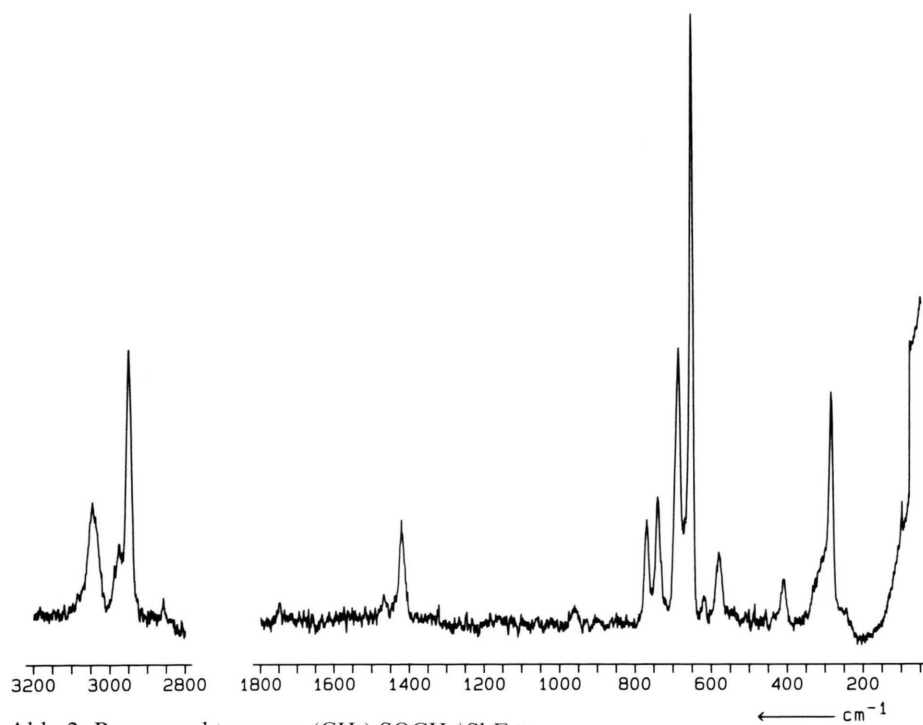
Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt für das  $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})\text{OCH}_3^+$ -Kation wie erwartet zwei Signale,

Tab. I. Ramanfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Methoxysulfoniumsalze im Vergleich zu den isoelektronischen Phosphanen (Intensitäten in Klammern).

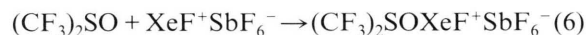
$\text{Cl}_2\text{SOCH}_3^+ \text{AsF}_6^-$	$\text{CF}_3\text{S(F)OCH}_3^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$	$(\text{CF}_3)_2\text{SOCH}_3^+ \text{SbF}_6^-$	$(\text{CF}_3)_2\text{POCH}_3 \text{IR [21]}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SOCH}_3^+ \text{SbF}_6^-$	$(\text{CH}_3)_2\text{POCH}_3 \text{IR [22]}$	Zuordnung (E = P, S)
2996(17)	2994(34)	3000(15)	2935 m	3046(52) 2976(14) 2950(63) 1468(5) 1422(27) 965(8)	2982 sst 2918 s 2845 sst 1464 s 1410 sh 1068 sst	$\nu_{\text{as}}(\text{E}-\text{CH}_3)$ $\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$ $\nu_s(\text{E}-\text{CH}_3)$ $\delta(\text{O}-\text{CH}_3)$ $\delta(\text{E}-\text{CH}_3)$ $\nu(\text{CO})$
979(5)	1003(12) 848(18)	1038(23)	1044 vs			$\nu(\text{EF})$
761(22)	800(27) 772(18)	794(16) 778(48)	780 s 745 m	770(19)	714 st	$\nu(\text{EO})$ $\delta_s(\text{CF}_3)$ $\nu(\text{E}-\text{CH}_3)$ $\nu(\text{E}-\text{CH}_3)$
<sup>a</sup>	602(15) 574(25)	646(18) 594(13)	574 m	740(23) 688(64) 618(4)	668 sh	$\delta(\text{EOC})$ $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ $\nu(\text{ECl})$ $\nu(\text{ECl})$ $\nu(\text{E}-\text{CF}_3)$ $\nu(\text{E}-\text{CF}_3)$ ?
547(100) 507(7)	488(11)	488(8) 464(22)	459 s 407 vw			$\delta(\text{CEO})$ $\delta(\text{CIEO})$ $\delta(\text{CIEO})$
448(41)	404(21)	364(8)		410(13)		$\delta(\text{CEO})$ $\delta(\text{CIEO})$ $\delta(\text{CIEO})$
428(22) 334(15)	338(15) 282(19)	332(10) 288(100)* 260(26)				$\varrho(\text{CF}_3)$ $\delta(\text{CH}_3\text{ECH}_3)$ $\delta(\text{ECl}_2)$ ?
247(43) 222(23) 192(11)		180(6)				$\tau(\text{CIEOC})$ $\delta(\text{CF}_3\text{ECF}_3)$ Gitter $\tau(\text{CEOC})$
159(32)	694(50) 656(100)	114(6)				$\nu(\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-)$ $\nu(\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-)$ $\nu_1(\text{MF}_6^-)$ $\nu_2(\text{MF}_6^-)$ $\nu_3(\text{MF}_6^-)$ $\nu(\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-)$ $\nu(\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-)$
691(69) 587(14) 378(28)	302(76) 232(20)	660(55) 570(22) 288(100)*		652(100) 580(16) 284(89)*		

\*  $\varrho(\text{CF}_3)$  bzw.  $\delta(\text{CH}_3\text{ECH}_3)$  fällt mit  $\nu_3(\text{MF}_6^-)$  zusammen; <sup>a</sup> verdeckt durch  $\nu_2(\text{MF}_6^-)$ .Tab. II. Chemische Verschiebungen (ppm) in den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Methoxysulfoniumsalze (Lösungsmittel:  $\text{SO}_2$ ; T = 233 K; ext. Standards: TMS bzw. F 11; A<sup>-</sup> =  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ ).

	$^1\text{H}$ -NMR $\delta(\text{OCH}_3)/\delta(\text{SCH}_3)$	$^{13}\text{C}$ -NMR $\delta(\text{OCH}_3)/\delta(\text{SCH}_3)$	$\delta(\text{CF}_3)$	$^{19}\text{F}$ -NMR $\delta(\text{CF}_3)$	$\delta(\text{F})$	$\delta(\text{A}^-)$
$(\text{CH}_3)_3\text{SO}^+\text{I}^-$ [24]	3,93	42,30				
$(\text{CH}_3)_2\text{SOCH}_3^+\text{SbF}_6^-$	4,21/3,95	64,35/35,40				
$(\text{CF}_3)_2\text{SOCH}_3^+\text{SbF}_6^-$	5,18	76,09	123,61	-49,55 -54,52		-107
$\text{CF}_3\text{S(F)OCH}_3^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$	5,05	66,88		-62,57	-58,07	-90 -110 -132
$\text{Cl}_2\text{SOCH}_3^+\text{AsF}_6^-$	5,21	69,65				

Abb. 1. Ramanspektrum von  $\text{Cl}_2\text{SOCH}_3^+\text{AsF}_6^-$ .Abb. 2. Ramanspektrum von  $(\text{CH}_3)_2\text{SOCH}_3^+\text{SbF}_6^-$ .

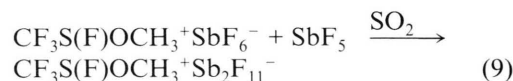
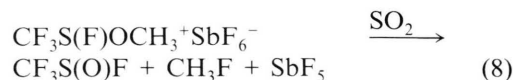
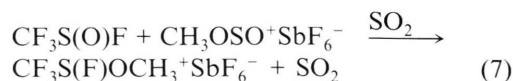
bei  $-62,57$  ppm für die  $\text{CF}_3$ -Gruppe und bei  $-58,07$  ppm für das an Schwefel gebundene Fluor. Für das  $(\text{CF}_3)_2\text{SOCH}_3^+$ -Kation werden zwei Signale für die  $\text{CF}_3$ -Gruppen beobachtet, was auf ihre Nichtäquivalenz bezüglich ihrer Stellung zur Methoxygruppe am Schwefel hinweist. Gleiches haben wir bei dem Produkt der Reaktion nach Gl. (6) gefunden [25].



Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von  $(\text{CF}_3)_2\text{SOCH}_3^+\text{SbF}_6^-$  sind die unterschiedlichen Signallagen der  $\text{CF}_3$ -Gruppen nicht zu erkennen. Aufgrund der zu geringen Konzentration der Probelösung können die Signale der  $\text{CF}_3$ -Gruppen nicht aufgelöst werden, da sie sich erfahrungsgemäß in der chemischen Verschiebung nur geringfügig unterscheiden [25]. Es wird daher nur ein Quartett bei  $123,61$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $328$  Hz registriert. Außerdem sind in allen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren die Signale der Anionen zu erkennen.

Das Fluor(methoxy)(trifluormethyl)sulfoniumkation ist nur in einem Salz mit einem  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -

Anion existent. Vermutlich bildet sich zuerst das Hexafluoroantimonat, welches aber zerfällt, wodurch  $\text{SbF}_5$  frei wird, das sich an noch verbliebenes  $\text{CF}_3\text{S}(\text{F})\text{OCH}_3^+\text{SbF}_6^-$  anlagert und dieses zum  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Salz stabilisiert.



Überschüssiges  $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{F}$  und  $\text{CH}_3\text{F}$  sind flüchtig und werden beim Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum abgepumpt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die Unterstützung dieser Arbeit.

- 
- [1] Beiträge zur Chemie der Schwefelhalogenide 48. Beiträge zur Chemie der Schwefelhalogenide 47: R. Minkwitz, G. Nowicki: Inorg. Chem., im Druck.
- [2] C. J. M. Stirling: The Chemistry of the Sulfonium Group in S. Patai, The Chemistry of Functional Groups, John Wiley & Sons, New York (1981).
- [3] F. Bernardi, A. Csizmadia und A. Mangini, Studies in Organic Chemistry 19, Organic Sulfur Chemistry, Elsevier, Amsterdam (1985).
- [4] J. P. Marino, in A. Senning (ed.): Sulfur Containing Cations, Topics in Sulfur Chemistry Vol. 1, Thieme, Stuttgart (1976).
- [5] H. Meerwein, K. F. Zenner und R. Gipp: Liebigs Ann. Chem. **688**, 67 (1965).
- [6] S. G. Smith und S. Winstein, Tetrahedron **3**, 317 (1958).
- [7] W. Warthmann und A. Schmidt, Chem. Ber. **108**, 520 (1975).
- [8] R. Kuhn und H. Trischmann, Justus Liebigs Ann. Chem. **611**, 117 (1958).
- [9] G. A. Olah und J. R. DeMember, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2113 (1969).
- [10] G. A. Olah, J. R. DeMember, R. H. Schlosberg und Y. Halpern, J. Am. Chem. Soc. **94**, 156 (1972).
- [11] G. A. Olah, J. R. DeMember, Y. K. Mo, J. J. Svoboda, P. Schilling und J. A. Olah, J. Am. Chem. Soc. **96**, 884 (1974).
- [12] R. Minkwitz und V. Gerhard, Z. Naturforsch. **46b**, 561 (1991).
- [13] G. A. Olah, D. J. Donovan und H. C. Lin, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2661 (1976).
- [14] R. J. Gillespie, F. G. Riddell und D. R. Slim, J. Am. Chem. Soc. **98**, 8069 (1976).
- [15] R. Minkwitz, W. Sawodny, H. Härtner, D. Bernstein und H. Preut, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [16] C. T. Ratcliffe und J. M. Shreeve, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5403 (1968).
- [17] D. T. Sauer und J. M. Shreeve, J. Fluorine Chem. **1**, 1 (1971).
- [18] G. Brauer (Herausg.): Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, Band 1, F. Enke Verlag, Stuttgart (1975).
- [19] M. Erhart, R. Mews, F. Pauer, D. Stalke und G. M. Sheldrick, Chem. Ber. **124**, 31 (1991).
- [20] R. Minkwitz und W. Molsbeck, Publikation in Vorbereitung.
- [21] J. E. Griffiths und A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3442 (1962).
- [22] F. Seel und K. D. Velleman, Chem. Ber. **105**, 406 (1972).
- [23] P. E. Peterson, R. Brockington und D. W. Vidrine, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2660 (1976).
- [24] J. S. Carle und C. Christophersen, J. Am. Chem. Soc. **102**, 5108 (1980).
- [25] R. Minkwitz und W. Molsbeck, Z. Anorg. Allg. Chem., zur Publikation eingereicht.