

α -Chloralkylsulfide und -sulfoniumsalze

Horst Böhme *) und Walter Krack

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Marburg,
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg (Lahn)

Eingegangen am 17. Mai 1976

Aus α -Chloralkylsulfiden und Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (TOF) werden (α -Chloralkyl)dimethylsulfoniumsalze **4** gewonnen. α -Acyl- α -chlor-, α -Alkoxy-carbonyl- α -chlor-, α -Carbamoyl- α -chlor- und α -Chlor- α -cyan-alkylsulfide **5** sind durch Chlorierung der halogenfreien Verbindungen zugänglich; sie bilden mit TOF Sulfoniumsalze **6** und reagieren mit Nucleophilen unter Austausch ihres Halogenatoms. Aus dem mit Methanthiol gebildeten substituierten Thioacetal **7** wird mit TOF das Mono- und das Bissulfoniumsalz **8** bzw. **9** dargestellt und durch Deprotonierung von **9** das Ylid **10** erhalten. Mit tertiären Aminen reagieren die α -Chloralkylsulfide **5** zu (α -Thioalkyl)ammoniumchloriden wie **11** und **12**, die mit TOF in die (α -Sulfonioalkyl)ammonium-bis(tetrafluoroborate) **13** bzw. **14** zu überführen sind. Durch weitere Chlorierung der α -Chloralkylsulfide **5** werden α,α -Dichloralkylsulfide **15** gewonnen.

α -Chloroalkyl Sulfides and Sulfonium Salts

The (α -chloroalkyl)dialkylsulfonium salts **4** have been prepared from α -chloroalkyl sulfides with trimethyloxonium tetrafluoroborate (TOF). α -Acyl- α -chloro-, α -alkoxycarbonyl- α -chloro-, α -carbamoyl- α -chloro- and α -chloro- α -cyano-alkylsulfides **5** are accessible by chlorination of the halogen-free components. They are alkylated with TOF to give sulfonium salts **6**, and undergo halogen displacement reactions with nucleophiles. Reaction with methanethiol, for example, gives the substituted thioacetal **7** which can be converted by means of TOF into the mono- and bissulfonium salt **8** or **9**. Deprotonation of **9** leads to the ylide **10**. With tertiary amines the α -chloroalkyl sulfides **5** form α -thioalkylammonium chlorides such as **11** and **12**, the alkylation of which with TOF affords the (α -sulfonioalkyl)ammonium bis(tetrafluoroborates) **13** and **14**. Further chlorination of the α -chloroalkyl sulfides **5** yields α,α -dichloroalkyl sulfides **15**.

Obwohl α -Halogenthioether seit geraumer Zeit bekannt sind^{1, 2)} und ihr Reaktionsverhalten häufig untersucht wurde, weiß man über die zugehörigen Sulfoniumsalze nur sehr wenig. Als erste Vertreter dieses Verbindungstyps wurden Dialkyl(brommethyl)sulfoniumbromide durch Einwirkung von Diazomethan auf Thioether-Brom-Additionsprodukte gewonnen³⁾. Versuche aus (Brommethyl)methylsulfid²⁾ durch tagelanges Erhitzen mit Methyljodid oder Dimethylsulfat sowie durch Umsetzung mit Dimethoxycarbonium-tetrafluoroborat zu Sulfoniumsalzen zu gelangen, schlugen

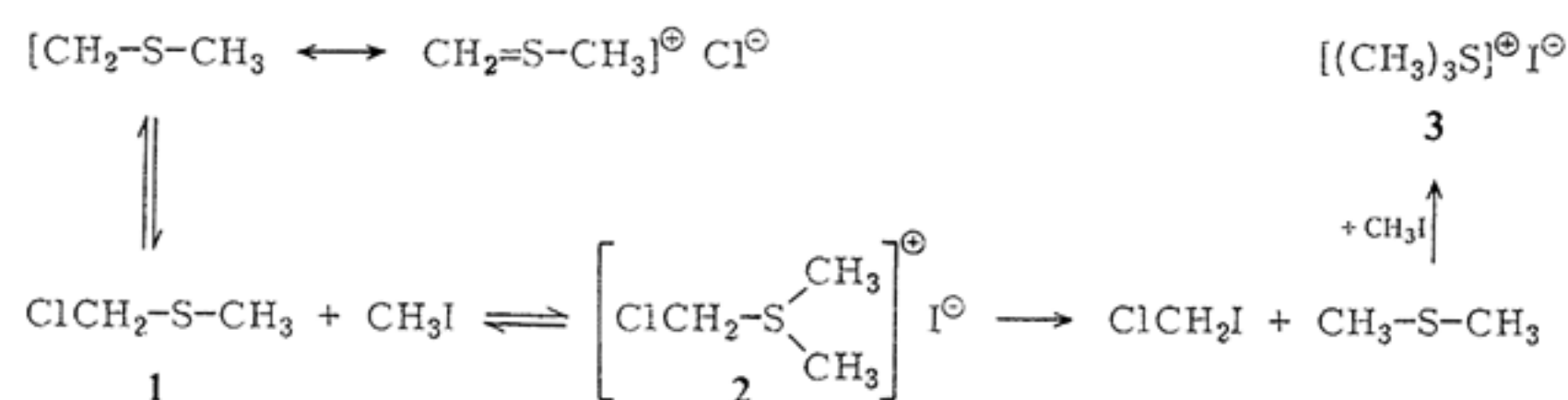
*) Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

1) H. Böhme, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 1610 (1936).

2) H. Böhme, H. Fischer und R. Frank, Liebigs Ann. Chem. **563**, 54 (1949).

3) H. Böhme und E. Boll, Chem. Ber. **90**, 2013 (1957).

fehl und führten lediglich zur Zersetzung der Ausgangsstoffe⁴⁾. Ließen wir dagegen bei Raumtemperatur (Chlormethyl)methylsulfid²⁾ (**1**) und äquimolare Mengen Methyljodid in Aceton, Acetonitril, Ether, Dichlormethan oder ohne Lösungsmittel unter trockenem Stickstoff und Lichtausschluß miteinander reagieren, so schieden sich nach mehr oder weniger langem Stehenlassen in allen Fällen kristalline Niederschläge ab, die, wie Elementaranalysen, Spektren und Schmelzverhalten zeigten, aus nahezu reinem Trimethylsulfoniumiodid (**3**) bestanden. Offenbar bildet sich somit primär (Chlormethyl)dimethylsulfoniumiodid (**2**). Das nucleophile Iodidion vermag jedoch rückläufig das Sulfoniumion anzugreifen. Dadurch wird nicht nur die Bildungsreaktion umkehrbar, sondern es wird auch bevorzugt die elektrophilere Chlormethylgruppe abgespalten. Es entsteht Dimethylsulfid und daraus mit Methyljodid Trimethylsulfoniumiodid (**3**), das seiner Schwerlöslichkeit wegen ausfällt.



Nach diesen Erfahrungen sollten Dialkyl(chlormethyl)sulfoniumsalze mit Anionen geringerer Nucleophilie darstellbar sein. Tatsächlich erhielten wir aus (Chlormethyl)methylsulfid (**1**) und Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (TOF)⁵⁾ in hoher Ausbeute das kristalline und beständige (Chlormethyl)dimethylsulfonium-tetrafluoroborat (**4a**), das sich durch Anionenaustausch auch in andere beständige Salze, beispielsweise das Pikrat **4b** oder das Perchlorat **4c** überführen ließ.

Aufschlußreich ist ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren dieser Salze **4** mit dem des entsprechenden Sulfids **1**. Beim Trimethylsulfoniumion beobachtet man gegenüber Dimethylsulfid eine Verschiebung der Signale um etwa 1 ppm zu niederem Feld ($\tau = 7.0$ bzw. 8.0). (Chlormethyl)methylsulfid (**1**) weist in Kohlenstofftetrachlorid Singuletts bei $\tau = 7.7$ (CH_3) und 5.3 (CH_2Cl) auf, (Chlormethyl)dimethylsulfoniumion in D_2O Singuletts bei $\tau = 7.0$ (CH_3) und 4.7 (CH_2Cl). Diese gegenüber den halogenfreien Verbindungen geringere paramagnetische Verschiebung dürfte auf einen gewissen Sulfoniumcharakter von **1** im Sinne des formulierten Gleichgewichtes hinweisen.

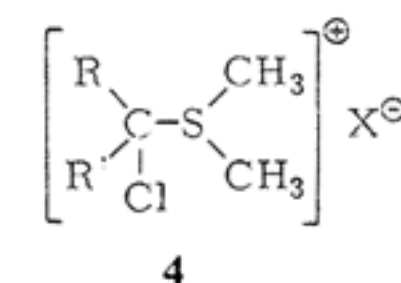
Mit TOF waren auch aus (α -Chlorbenzyl)- und (α -Chloretyl)methylsulfid²⁾ die erwarteten Sulfoniumsalze **4d** und **4e** zu gewinnen. In den ¹H-NMR-Spektren dieser Salze findet man getrennte Singuletts für die beiden Methylgruppen, die durch das α -ständige chirale Kohlenstoffatom am Sulfoniumschwefel diastereotop sind. Auch mehrfach in α -Stellung chlorierte Thioether waren in analoger Weise in Sulfoniumsalze zu überführen, beispielsweise (Dichlormethyl)- und (Trichlormethyl)methylsulfid in die Tetrafluoroborate **4f** und **4g**. (Dichlormethyl)- und (Dibrommethyl)dimethylsulfoniumsalze sind schon seit langer Zeit bekannt und auf verschiedenen Wegen zugänglich^{6,4)}.

⁴⁾ T. Laird und H. Williams, J. Chem. Soc. C, **1971**, 3471.

⁵⁾ T. J. Curphey, Org. Syn. **51**, 142 (1971).

⁶⁾ D. Strömholm, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 2892 (1899).

Das ¹H-NMR-Spektrum von **4f** ist durch ein Singulett des Methinprotons bei $\tau = 2.65$ und ein weiteres der beiden Methylgruppen bei $\tau = 6.78$ charakterisiert, die beiden Methylgruppen von **4g** sind durch ein Singulett bei $\tau = 6.51$ ausgewiesen; der induktive Einfluß zusätzlicher Chlorsubstituenten führt somit zu weiteren paramagnetischen Verschiebungen.



	R	R'	X		R	R'	X
a	H	H	BF ₄	e	CH ₃	H	BF ₄
b	H	H	(O ₂ N) ₃ C ₆ H ₂ O	f	Cl	H	BF ₄
c	H	H	ClO ₄	g	Cl	Cl	BF ₄
d	C ₆ H ₅	H	BF ₄				

Wir untersuchten anschließend Sulfide, die in α -Stellung außer dem Halogenatom noch andere elektronenanziehende Substituenten wie Acyl-, Alkoxy-carbonyl-, Carbamoyl- oder Nitrilgruppen tragen. Als Ausgangsmaterial dienten die halogenfreien Verbindungen, die mit *N*-Chlorsuccinimid^{7,8)} oder Dichloriodiden⁹⁾ halogeniert wurden. Von den so erhaltenen Verbindungen des Typs **5** war lediglich das auf anderem Wege gewonnene Acetophenonderivat **5d** bereits bekannt^{10,11)}. Mit TOF gelang uns die Überführung dieser Sulfide in die Sulfonium-tetrafluoroborate **6**.

Aber auch Umsetzungen dieser α -Chlorsulfide **5** mit Nucleophilen, bei denen das Halogenatom ausgetauscht wird, sind zu erwähnen. Mit Methanthiol entstehen beispielsweise substituierte Thioacetale wie **7**, das auch durch Einwirkung von Alkalisulfid auf Dichloressigsäureester zugänglich ist^{12,13)}. Die Umsetzung von **7** mit 1 mol TOF in Nitromethan lieferte das Monosulfoniumsalz **8**, während mit 2 mol TOF unter den gleichen Bedingungen ein Gemisch von Mono- und Bissulfoniumsalz **8** bzw. **9** gebildet wurde, das durch Behandeln mit Aceton zu trennen war. Das Dibromid des entsprechenden Ethylesters hatten wir früher bereits aus Dimethylsulfiddibromid und Diazoessigester sowie aus Dibromessigester und 2 mol Dimethylsulfid gewonnen³⁾. In dem Bis(tetrafluoroborat) **9** war das Einzelproton am Kohlenstoff zwischen den Sulfoniumgruppen sehr acide, wie man nach Erfahrungen mit unsubstituierten Methylene-bissulfoniumsalzen erwarten konnte¹⁴⁾. Es gelang auch durch Behandeln mit der äquivalenten Menge Kaliumhydroxid in Methanol das farblose, kristalline Ylid **10** zu isolieren, das mit Tetrafluoroborsäure in Ether das Bissulfoniumsalz **9** zurücklieferte.

⁷⁾ D. L. Tuleen und T. B. Stephens, J. Org. Chem. **34**, 31 (1969).

⁸⁾ E. Vilsmeier und W. Sprügel, Liebigs Ann. Chem. **747**, 151 (1971).

⁹⁾ E. Vilsmeier und W. Sprügel, Liebigs Ann. Chem. **749**, 62 (1971).

¹⁰⁾ R. Oda und Y. Hayashi, Tetrahedr. Lett. **1967**, 2181.

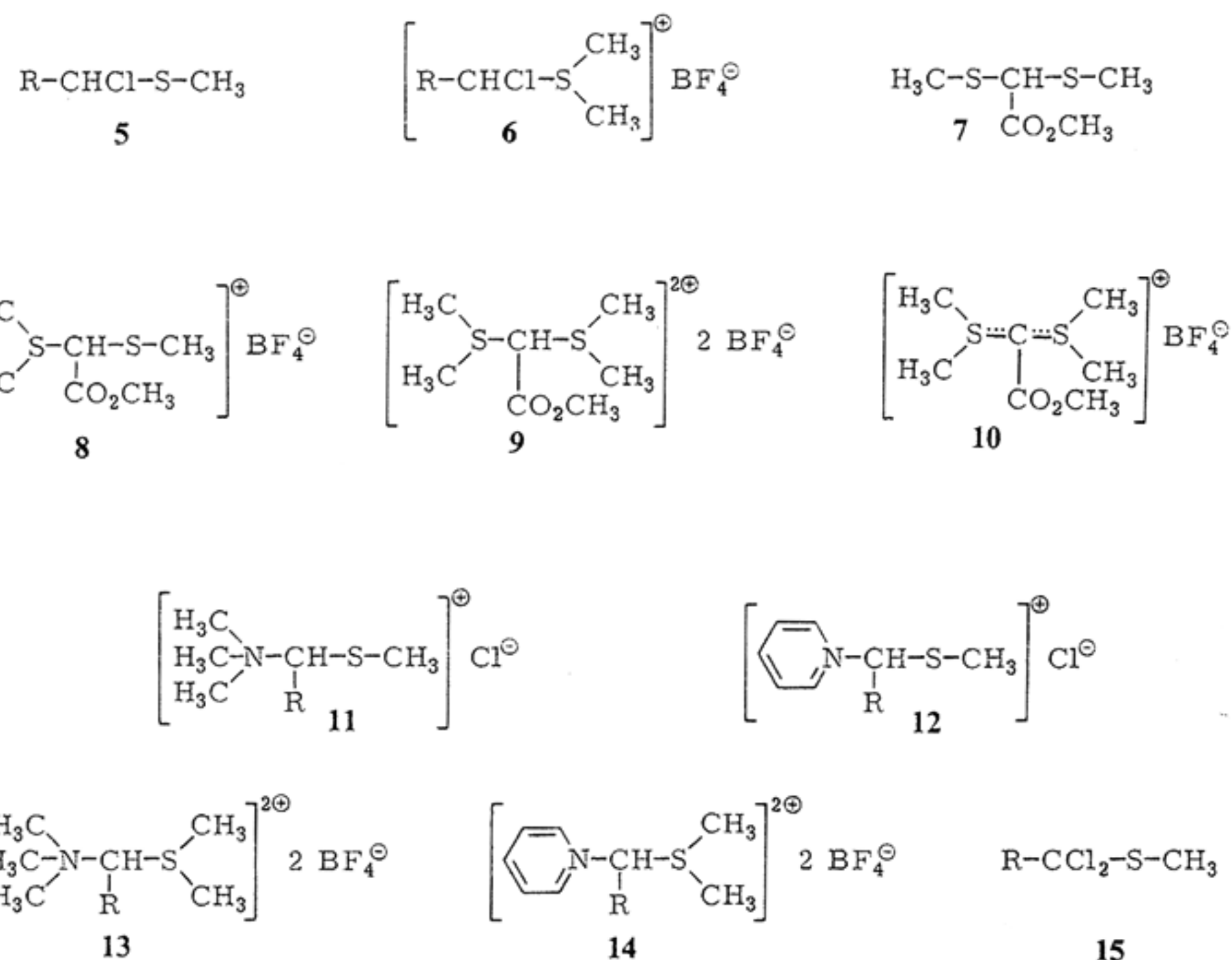
¹¹⁾ G. A. Russell und L. A. Ochrymowycz, J. Org. Chem. **34**, 3618 (1969).

¹²⁾ H. Böhme und H.-D. Huang, Arch. Pharm. (Weinheim), **282**, 16 (1944).

¹³⁾ H. Böhme und M. Junga, Liebigs Ann. Chem. **758**, 132 (1972).

¹⁴⁾ C. P. Lillya, E. F. Miller, P. Miller und R. A. Sahatjian, Int. J. Sulfur Chem. A, **1**, 79 (1971).

Mit tertiären Aminen wie Trimethylamin oder Pyridin reagierten die α -Chlorsulfide **5** zu Ammonium- bzw. Pyridiniumsalze **11** bzw. **12**. Ließ man auf diese Chloride 2 mol TOF einwirken, so entstanden die Bis(tetrafluoroborate) **13** bzw. **14**. (Sulfonio-methyl)ammoniumsalze dieses Typs haben wir kürzlich erstmals beschrieben¹⁵⁾.



a: R = CH₃O-CO; b: R = (CH₃)₂N-CO; c: R = CH₃-CO; d: R = C₆H₅-CO; e: R = NC

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch die zweifache Chlorierung der durch Acyl-, Alkoxy-carbonyl-, Carbamoyl- oder Nitrilgruppen in α -Stellung substituierten Sulfide gelang. Schwierigkeiten machte allerdings die destillative Trennung nebeneinander vorliegender Mono- und Dihalogenverbindungen. Das Chlorierungsmittel wurde deshalb meist in geringem Überschuß eingesetzt; dann enthielt das Reaktionsgemisch kein Monochlorderivat mehr und von höher chlorierten Produkten war die Dichlorverbindung durch Destillation glatt zu trennen. Von den so erhaltenen α,α -Dichlorsulfiden des Typs **15** war bisher anscheinend nur Dichlor(methylthio)essigsäuremethylester (**15a**) bekannt¹⁶⁾.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Hoechst AG* danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

¹⁵⁾ H. Böhme, G. Dähler und W. Krack, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1686.

¹⁶⁾ H. Böhme und H.-J. Gran, Liebigs Ann. Chem. **581**, 133 (1953).

Experimenteller Teil

Die zu Sulfoniumsalzen führenden Umsetzungen wurden in sorgfältig getrockneten Schlifflgeräten durchgeführt, die es erlaubten, die Reaktionsprodukte unter Reinststickstoff abzutrennen, gegebenenfalls umzukristallisieren oder zu waschen und zu trocknen. Ausgangsstoffe und Lösungsmittel wurden jeweils vor der Verwendung sorgfältig gereinigt, frisch destilliert und getrocknet. — Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit Varian-Geräten A-60A und T-60 (Tetramethylsilan als innerer Standard) aufgenommen.

(Chlormethyl)dimethylsulfonium-tetrafluoroborat (**4a**): Zu einer Lösung von 4.0 g (27 mmol) TOF⁵⁾ in 50 ml Nitromethan tropfte man bei -10°C unter Rühren 2.5 g (27 mmol) (Chlormethyl)methylsulfid²⁾ in 10 ml Nitromethan und ließ innerhalb 20 h auf Raumtemp. erwärmen. Nach erneutem Abkühlen auf -20°C wurde durch allmählichen Etherzusatz eine teilweise kristalline Masse abgeschieden, die — mehrfach mit gekühltem Ether gewaschen und sorgfältig bei 10^{-2} Torr getrocknet — aus farblosen an der Luft sofort zerfließenden Kristallen mit Schmp. 42°C bestand.

Pikrat **4b**: Es wurde aus 1.2 g **4a** und 60 ml 0.1 M Natriumpikrat-Lösung erhalten.

Perchlorat **4c**: Es wurde aus 4.0 g **4a** und 2.9 g Perchlorsäure (70%) in Methanol erhalten. Ausbeuten, Analysendaten und Eigenschaften dieser Salze stehen in Tabelle 1, wo auch die Daten der übrigen in analoger Weise dargestellten (α -Chloralkyl)sulfoniumsalze des Typs **4** aufgeführt sind.

Chlor(methylthio)essigsäure-methylester (**5a**): Zu 36.0 g (0.3 mol) (Methylthio)essigsäuremethylester in 180 ml Tetrachlormethan gab man bei 0°C unter Rühren 40.0 g (0.3 mol) *N*-Chlorsuccinimid in kleinen Anteilen und rührte weitere 6 h. Das Ende der schwach exothermen Reaktion war daran zu erkennen, daß gebildetes Succinimid im Gegensatz zum *N*-Chlorsuccinimid auf der Reaktionslösung schwamm. Es wurde über eine Fritte getrennt und das Filtrat i. Vak. eingengt. Der so erhaltene Rückstand wurde destilliert. Analysendaten und spektroskopische Eigenschaften stehen in Tabelle 2, wo auch die Daten der übrigen in analoger Weise dargestellten Verbindungen des Typs **5** aufgeführt sind. — Analog der Vorschrift für **4a** erhielt man aus den Verbindungen **5** mit TOF die Sulfoniumsalze **6**, deren Daten ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt sind.

Bis(methylthio)essigsäure-methylester (**7**): Zu einer Lösung von 4.6 g (0.2 mol) Natrium in 150 ml Methanol wurden bei 0°C unter Rühren zunächst 11.0 g (0.33 mol) Methanthiol und anschließend 31.0 g (0.2 mol) **5a** getropft. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen und erhitze anschließend noch 1 h unter Rückfluß, engte ein, wusch mit Wasser und destillierte. Ausb. 23.6 g (71%); Sdp. $103-104^{\circ}\text{C}/12$ Torr (Lit.^{12,13}) $102-106^{\circ}\text{C}/12.5$ Torr). — ¹H-NMR (CD₃NO₂): $\tau = 5.64$ (s; CH), 6.23 (s; CH₃), 7.81 (s; 2 CH₃).

[Methoxycarbonyl(methylthio)methyl]dimethylsulfonium-tetrafluoroborat (**8**): Es wird analog **4a** aus 8.4 g (50 mmol) **7** und 7.4 g (50 mmol) TOF in Nitromethan dargestellt. Die auf Etherzusatz bei -20°C abgeschiedene, ölige Phase kristallisierte nach mehrtägiger Aufbewahrung im Kühlschrank. Nach dem Waschen mit Ether wurde bei 10^{-2} Torr von flüchtigen Anteilen befreit. Ausb. 10.5 g (78%); Schmp. $75-76^{\circ}\text{C}$. — ¹H-NMR (CD₃NO₂): $\tau = 4.44$ (s; CH), 5.98 (s; CH₃), 6.89 (s; 2 CH₃), 7.64 (s; CH₃).

C₆H₁₃BF₄O₂S₂ (268.1) Ber. C 26.88 H 4.89 S 23.92 BF₄ 32.38
Gef. C 26.16 H 4.87 S 23.47 BF₄ 32.97

Methoxycarbonylmethylenbis(dimethylsulfonium)-bis(tetrafluoroborat) (**9**): Es wurde analog **4a** aus 5.0 g (30 mmol) **7** und 8.9 g (60 mmol) TOF in Nitromethan dargestellt. Auf Ether-

Tabelle 1. Mono-, Di- und Trichloralkylsulfoniumsalze 4

Tabelle 1 a

Nr.	Name	% Ausb.	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H Cl S N	BF ₄ bzw. N
4a	(Chlormethyl)dimethylsulfonium-tetrafluoroborat	89	42	C ₃ H ₈ BClF ₄ S (198.4)	Ber. 18.16 4.06 17.87 16.16 43.75 Gef. 18.42 4.08 18.25 16.34 43.62	
4b	(Chlormethyl)dimethylsulfonium-pikrat	92	150—151 (Zers.)	C ₉ H ₁₀ ClN ₃ O ₇ S (339.7)	Ber. 31.82 2.96 — — 12.36 Gef. 32.15 2.79 — — 12.15	
4c	(Chlormethyl)dimethylsulfonium-perchlorat	94	131	C ₃ H ₈ Cl ₂ O ₄ S (211.1)	Ber. 17.07 3.82 — — — Gef. 17.32 3.87 — — —	
4d	(α -Chlorbenzyl)dimethylsulfonium-tetrafluoroborat	85	farbloses Öl	C ₉ H ₁₂ BClF ₄ S (274.5)	Ber. — — — — — Gef. — — — — —	31.62 30.17
4e	(α -Chlorethyl)dimethylsulfonium-tetrafluoroborat	81	farbloses Öl	C ₄ H ₁₀ BClF ₄ S (212.4)	Ber. — — — — — Gef. — — — — —	40.86 41.97
4f	(Dichlormethyl)dimethylsulfonium-tetrafluoroborat	80	54—55	C ₃ H ₇ BCl ₂ F ₄ S (232.9)	Ber. 15.47 3.03 — — 13.77 37.28 Gef. 15.53 3.23 — — 13.96 36.51	
4g	(Trichlormethyl)dimethylsulfonium-tetrafluoroborat	73	170—176 (Zers.)	C ₃ H ₆ BCl ₃ F ₄ S (267.3)	Ber. 13.48 2.26 — — 12.00 32.47 Gef. 13.36 2.30 — — 12.43 32.08	

Tabelle 1 b

Nr.	Lösungsmittel	¹ H-NMR τ -Werte (Multiplizität, Kopplungskonstante J; Zuordnung)
4a	D ₂ O	4.71 (s; CH ₂), 7.00 (s; 2 CH ₃)
4d	CF ₃ CO ₂ H	2.1—2.5 (m; 5 Aromaten-H), 3.41 (s; CH), 6.92, 7.07 (2 s; 2 CH ₃)
4e	CF ₃ CO ₂ H	4.34 (q, J = 7 Hz; CH), 6.95, 7.00 (2 s; 2 CH ₃), 7.94 (d; CH ₃)
4f	CF ₃ CO ₂ H	2.65 (s; CH), 6.78 (s; 2 CH ₃)
4g	CF ₃ CO ₂ H	6.51 (s; 2 CH ₃)

Tabelle 2. α -Chlorsulfide mit elektronenanziehenden Substituenten und deren Umsetzungsprodukte

Tabelle 2 a

Nr.	Name	% Ausb.	Schmp. [°C] (Umkrist. aus)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H Cl N S BF ₄
5a	Chlor(methylthio)essigsäure-methylester	78	82—83/14 1.4900	C ₄ H ₇ ClO ₂ S (154.6)	Ber. 31.07 4.56 22.92 — — 20.73 — Gef. 30.63 4.23 22.74 — — 20.74 —
5b	Chlor(methylthio)essigsäure-N,N-dimethylamid	61	112—114/0.2 1.5339	C ₅ H ₁₀ ClNOS (167.7)	Ber. 35.82 6.01 — — 8.35 19.12 — Gef. 35.69 5.97 — — 8.21 18.95 —
5c	1-Chlor-1-(methylthio)acetone	69	76—77/15 1.5053	C ₄ H ₇ ClOS (138.6)	Ber. 34.66 5.09 25.58 — — 23.13 — Gef. 34.29 4.70 25.22 — — 22.82 —
5d	1-Chlor-1-(methylthio)acetophenon	65	107—108/0.1 1.5966	C ₉ H ₉ ClOS (200.7)	Ber. 53.86 4.52 17.67 — — 15.98 — Gef. 53.62 4.45 17.82 — — 15.98 —
5e	1-Chlor-1-(methylthio)acetoneitril	82	65.5/12 1.5051	C ₃ H ₄ CINS (121.6)	Ber. 29.64 3.32 29.16 — — 26.37 — Gef. 29.60 3.16 28.83 — — 26.36 —
6a	[Chlor(methoxycarbonyl)methyl]-dimethylsulfonium-tetrafluoroborat	83	farbloses Öl	C ₅ H ₁₀ BClF ₄ O ₂ S (256.5)	Ber. 23.40 3.93 13.82 — — 12.50 33.85 Gef. 23.21 3.82 13.46 — — 12.11 33.39
6b	[Chlor(N,N-dimethylcarbamoyl)-methyl]dimethylsulfonium-tetrafluoroborat	73	103 (Aceton/Ether)	C ₆ H ₁₃ BClF ₄ NOS (269.5)	Ber. 26.74 4.86 13.16 5.20 11.90 32.21 Gef. 26.84 4.91 12.93 5.11 12.26 31.89
6d	[Benzoyl(chlor)methyl]dimethylsulfonium-tetrafluoroborat	93	141 (Nitromethan/ Ether)	C ₁₀ H ₁₂ BClF ₄ OS (302.5)	Ber. 39.70 4.00 11.72 — — 10.60 28.69 Gef. 39.84 3.93 11.69 — — 10.44 28.21
6e	[Chlor(cyan)methyl]dimethylsulfonium-tetrafluoroborat	85	81—82 (Nitromethan/ Ether)	C ₄ H ₇ BClF ₄ NS (223.4)	Ber. 21.50 3.16 15.87 6.27 14.35 38.85 Gef. 21.56 3.15 15.84 6.12 14.23 39.31
11a	[Methoxycarbonyl(methylthio)-methyl]trimethylammoniumchlorid	83	138—139 (Acetonitril)	C ₇ H ₁₆ ClNO ₂ S (213.7)	Ber. 39.34 7.55 16.59 6.55 15.00 — Gef. 39.56 7.55 16.90 6.66 15.27 —

Tabelle 2a (Fortsetzung)

Nr.	Name	% Ausb.	Schmp. [°C] (Umkryst. aus) Sdp. [°C/Torr] n_D^{20}	Summenformel (Molmasse)	Analyse					
					C	H	Cl	N	S	BF ₄
11e	[Cyan(methylthio)methyl]tri- methylammoniumchlorid	71	157° (Zers.) (Acetonitril)	C ₆ H ₁₃ ClN ₂ S (180.7)	Ber. 39.88 Gef. 39.95	7.25 7.27	19.62 19.58	15.50 15.75	17.74 17.28	—
12a	1-[Methoxycarbonyl(methylthio)- methyl]pyridiniumchlorid	65	119—120 (Aceton/Ether)	C ₉ H ₁₂ ClNO ₂ S (233.7)	Ber. 46.25 Gef. 46.45	5.18 5.24	—	5.99 6.06	—	—
12b	1-[<i>N,N</i> -Dimethylcarbamoyl(methyl- thio)methyl]pyridiniumchlorid	60	95—96 (Aceton/Ether)	C ₁₀ H ₁₅ ClN ₂ OS (246.8)	Ber. 48.76 Gef. 48.73	6.13 6.12	—	11.35 11.26	—	—
13a	[Methoxycarbonyl(dimethylsul- fonio)methyl]trimethylammonium- bis(tetrafluoroborat)	55	153—154 (Aceton/Ether)	C ₈ H ₁₉ B ₂ F ₈ NO ₂ S (366.9)	Ber. 26.19 Gef. 25.86	5.22 5.56	—	3.82 3.77	—	47.32 46.93
14a	1-[Methoxycarbonyl(dimethyl- sulfonio)methyl]pyridinium- bis(tetrafluoroborat)	78	155—156 (Nitromethan/ Ether)	C ₁₀ H ₁₅ B ₂ F ₈ NO ₂ S (386.9)	Ber. 31.04 Gef. 31.23	3.91 3.76	—	3.62 3.81	8.29 8.54	44.87 44.21
14b	1-[<i>N,N</i> -Dimethylcarbamoyl- (dimethylsulfonio)methyl]- pyridinium-bis(tetrafluoroborat)	71	175—176 (Aceton/Ether)	C ₁₁ H ₁₈ B ₂ F ₈ N ₂ OS (400.0)	Ber. 33.03 Gef. 33.21	4.54 4.61	—	7.00 6.85	8.02 8.34	43.41 42.98
15b	Dichlor(methylthio)essigsäure- <i>N,N</i> -dimethylamid	73	36—37 (Ether)	C ₅ H ₉ Cl ₂ NOS (202.1)	Ber. 29.71 Gef. 29.32	4.49 4.47	—	6.93 7.15	—	—
15c	1,1-Dichlor-1-(methylthio)aceton	81	76—77/15 1.5053	C ₄ H ₆ Cl ₂ OS (173.1)	Ber. 27.76 Gef. 27.52	3.49 3.28	40.97 39.81	—	18.53 18.63	—
15e	1,1-Dichlor-1-(methylthio)acetonitril	78	59/18 1.5000	C ₃ H ₃ Cl ₂ NS (156.0)	Ber. 23.09 Gef. 23.07	1.94 1.60	—	—	20.55 20.53	—

Tabelle 2b

Nr.	Lösungsmittel	¹ H-NMR τ-Werte (Multiplizität, Kopplungskonstante <i>J</i> ; Zuordnung)
5b	CCl ₄	4.06 (s; CH), 6.74 (s; CH ₃), 7.03 (s; CH ₃), 7.71 (s; CH ₃)
5c	CCl ₄	4.57 (s; CH), 7.64 (s; CH ₃), 7.80 (s; CH ₃)
5d	CCl ₄	1.9—2.8 (m; 5 Aromaten-H), 3.67 (s; CH), 7.80 (s; CH ₃)
5e	CCl ₄	4.36 (s; CH), 7.50 (s; CH ₃)
6a	CD ₃ NO ₂	3.64 (s; CH), 5.96 (s; CH ₃), 6.86, 6.89 (2 s; 2 CH ₃)
6b	CD ₃ NO ₂	3.49 (s; CH), 6.79, 6.86, 6.96, 7.00 (4 s; 4 CH ₃)
6d	CD ₃ NO ₂	1.7—2.5 (m; 5 Aromaten-H), 2.75 (s; CH), 6.82, 6.86 (2 s; 2 CH ₃)
6e	CD ₃ NO ₂	3.40 (s; CH), 6.67 (s; 2 CH ₃)
11a	CD ₃ NO ₂	2.97 (s; CH), 6.06 (s; CH ₃), 6.43 (s; 3 CH ₃), 7.42 (s; CH ₃)
11e	CD ₃ NO ₂	1.41 (s; CH), 6.42 (s; 3 CH ₃), 7.25 (s; CH ₃)
12a	CD ₃ NO ₂	0.1—1.9 (m; 5 Pyridin-H), 1.45 (s; CH), 6.10 (s; CH ₃), 7.60 (s; CH ₃)
12b	CD ₃ NO ₂	0.0—2.0 (m; 5 Pyridin-H), 1.40 (s; CH), 6.50 (s; CH ₃), 7.01, 7.60 (2 s; 2 CH ₃)
13a	CD ₃ NO ₂	3.87 (s; CH), 5.75 (s; CH ₃), 6.26 (s; 3 CH ₃), 6.42, 6.65 (2 s; 2 CH ₃)
14a	CD ₃ NO ₂	0.7—1.7 (m; 5 Pyridin-H), 2.73 (s; CH), 5.89 (s; CH ₃), 6.46, 6.82 (2 s; 2 CH ₃)
14b	CD ₃ NO ₂	0.6—1.7 (m; 5 Pyridin-H), 2.44 (s; CH), 6.65, 6.87 (2 s; 2 CH ₃), 6.92 (s; 2 CH ₃)
15b	CCl ₄	6.75 (s; 2 CH ₃), 7.51 (s; CH ₃)
15c	CCl ₄	7.43 (s; CH ₃), 7.62 (s; CH ₃)
15e	CCl ₄	7.35 (s; CH ₃)

zusatz bei -25°C fiel ein gelbstichiger, fester Niederschlag aus, der zunächst mit Aceton von **8** befreit und dann mit Ether gewaschen sowie bei 10^{-2} Torr getrocknet wurde. Ausb. 6.1 g (55%); Schmp. $117-118^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\tau = 3.7$ (s, breit; CH), 5.78 (s; CH_3), 6.6 (s, breit; 4 CH_3).

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_2\text{S}_2$ (369.9) Ber. C 22.73 H 4.36 S 17.33 BF_4 46.93
Gef. C 22.16 H 4.45 S 17.86 BF_4 46.42

Bis(dimethylsulfonio)methoxycarbonylmethanid-tetrafluoroborat (**10**): 1.85 g (5 mmol) **9** suspendierte man bei Raumtemp. in 50 ml absol. Methanol, fügte unter Rühren 0.28 g (5 mmol) Kaliumhydroxid hinzu, trennte über eine Fritte und versetzte das Filtrat vorsichtig mit Ether. Es schieden sich 0.7 g (50%) farblose Kristalle ab, die mit Ether gewaschen und bei 10^{-2} Torr getrocknet wurden. Schmp. $81-82^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\tau = 6.18$ (s; CH_3), 6.98 (s; 4 CH_3).

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{O}_2\text{S}_2$ (282.1) Ber. C 29.80 H 5.36 S 22.73 BF_4 30.77
Gef. C 29.50 H 5.61 S 22.45 BF_4 31.25

[Methoxycarbonyl(methylthio)methyl]trimethylammoniumchlorid (**11a**): Zu 15.5 g (0.1 mol) **5a** kondensierte man bei -15°C etwa 10 ml (0.12 mol) Trimethylamin, wobei Umsetzung durch eintretende Trübung zu erkennen war. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen, wobei der Ansatz innerhalb von 2 h durchkristallisierte. Eigenschaften und Analysendaten stehen in Tabelle 2, wo auch die Daten der übrigen in analoger Weise dargestellten (Thiomethyl)-ammoniumsalze **11** und **12** aufgeführt sind.

[Methoxycarbonyl(dimethylsulfonio)methyl]trimethylammonium-bis(tetrafluoroborat) (**13a**): Bei -20°C gab man unter Rühren zu 6.4 g (30 mmol) **11a** in 30 ml Nitromethan 8.9 g (60 mmol) TOF in 60 ml Nitromethan. Man hielt noch 1 h im Kältebad, ließ dann über Nacht auf Raumtemp. erwärmen und versetzte mit Ether bis Trennung in 2 Phasen eintrat. Die untere wurde zunächst mehrmals mit Ether gewaschen, dann in Aceton gelöst und im Eisbad tropfenweise mit Ether versetzt, bis sich farblose Kristalle abschieden, die nach dem Waschen mit Ether bei 10^{-2} Torr getrocknet wurden. Eigenschaften und Analysendaten stehen in Tabelle 2, wo auch die Daten der übrigen in analoger Weise dargestellten (Sulfoniomethyl)-ammoniumsalze **14** aufgeführt sind.

Dichlor(methylthio)essigsäure-N,N-dimethylamid (**15b**): 8.5 g (0.12 mol) Chlor in 100 ml Tetrachlormethan wurden bei -20°C unter Rühren zur Lösung von 20.1 g (0.12 mol) **5b** in 50 ml Tetrachlormethan getropft. Nach 15 min erwärmte man 1 h auf 60°C und engte dann ein. Eigenschaften und Analysendaten stehen in Tabelle 2, wo auch die Daten der übrigen α,α -Dichlorsulfide **15** aufgeführt sind.