

## 68. Hellmut Bredereck, Gerhard Brod und Günther Höschele: Die Struktur der Sulfinssäuren (V. Mitteil. über Polymerisationen und Polymerisationskatalysatoren<sup>1)</sup>)

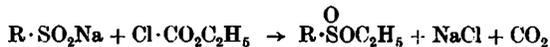
[Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 13. Januar 1955)

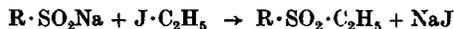
Mit Hilfe von UV-Spektren wird gezeigt, daß den Sulfinssäuren  
in polaren und nichtpolaren Lösungsmitteln die Struktur R·SO(OH)  
zukommt.

Nachdem die polymerisationsauslösende Wirkung von Sulfinssäuren bereits 1944 festgestellt worden war<sup>2)</sup>, konnten wir in den vergangenen Jahren u. a. in den  $\alpha$ -Oxy- und  $\alpha$ -Amino-sulfonen wirksame Polymerisationskatalysatoren auffinden<sup>3)</sup>. Voraussetzung für das Verständnis des Mechanismus der Polymerisationsauslösung dieser Katalysatoren war die genaue Kenntnis ihrer Struktur. In einer früheren Mitteilung haben wir mit Hilfe von chemischen Umsetzungen und UV-Spektren die Struktur der  $\alpha$ -Oxy- und  $\alpha$ -Amino-sulfone bewiesen<sup>4)</sup>. Die vorliegende Mitteilung befaßt sich mit der Struktur der Sulfinssäuren.

Die zahlreichen bekannten Umsetzungen von Sulfinssäuren lassen klar erkennen, daß es nicht möglich ist, aus dem Verlauf der chemischen Umsetzungen auf ihre Struktur zu schließen. Wie einige Beispiele zeigen sollen, scheint die Sulfinssäure je nach den Versuchsbedingungen in zwei tautomeren Formen aufzutreten: Behandelt man z. B. festes Natriumsulfinat mit Chlorameisensäureester (ohne zusätzliches Lösungsmittel), so erhält man Sulfinssäureester<sup>5)</sup>:



Hingegen entstehen bei der Umsetzung von Natriumsulfinat mit Jodalkyl in alkoholischer Lösung Sulfone<sup>6)</sup>:



Behandelt man Sulfinssäuren in ätherischer Lösung mit Diazomethan, so entsteht allein der Ester<sup>7)</sup>. Hieraus schließt F. Arndt<sup>7)</sup>, daß in der Lösung zumindest auch Molekeln  $\overset{\text{O}}{\text{RSOH}}$  vorhanden sind. Der Versuch schließt zwar eine -SH-Struktur nicht aus, Arndt hält aber diese Struktur für unwahrscheinlich.

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: E. Bäder u. H. D. Hermann, Chem. Ber. 88, 41 [1955].

<sup>2)</sup> Farbwerke Hoechst, Dtsch. Bundes-Pat. 861156 v. 9. 9. 1944; C. 1953, 124, 8219.

<sup>3)</sup> II. Mitteil.: H. Bredereck, E. Bäder u. A. Wohnhas, Makromolekulare Chem. 12, 100 [1954].

<sup>4)</sup> III. Mitteil.: H. Bredereck, E. Bäder u. G. Höschele, Chem. Ber. 87, 784 [1954]. <sup>5)</sup> R. Otto u. A. Rössing, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 2493 [1885].

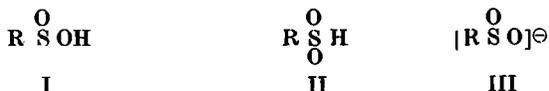
<sup>6)</sup> R. Otto, Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 1272 [1880].

<sup>7)</sup> F. Arndt u. H. Scholz, Liebigs Ann. Chem. 510, 62 [1934].

Bei der Addition von Sulfinsäure an Carbonylverbindungen, z. B. Chinon<sup>8)</sup>, Chalkon<sup>9)</sup>, Aceton<sup>10)</sup>, Formaldehyd<sup>4)</sup>, entstehen wieder ausschließlich Sulfone:



Auf Grund dieser Beispiele hat man früher<sup>5)</sup> angenommen, daß die Sulfinsäure in den beiden tautomeren Formen I und II vorliegt:



Nun besteht die Primär-Reaktion aller Umsetzungen in dem Austritt eines Protons (bzw. eines Natriumkations) aus dem Sulfinsäuremolekül. Dabei bleibt das Sulfination III zurück, das entweder mit dem freien Elektronenpaar am Schwefel zu Sulfonen oder mit dem Elektronenpaar am Sauerstoff zu Sulfinsäureestern weiterreagieren kann. Somit ist es durchaus nicht notwendig, tautomere Formen der Sulfinsäure anzunehmen; die Sulfinsäure kann vielmehr entweder in der Esterstruktur I oder in der Sulfonstruktur II vorliegen.

Da es unmöglich ist, mit Hilfe chemischer Umsetzungen die Struktur der Sulfinsäuren zu klären, ist es notwendig, physikalische Methoden heranzuziehen.

In den Sulfinsäurestrukturen I und II tritt der Schwefel in einem Falle (I) formal als  $\ominus 4$ wertig, im anderen Fall (II) formal als  $\ominus 6$ wertig auf. Eine Entscheidung über die Wertigkeit läßt sich mit Hilfe von Röntgenspektren treffen. Über diese Untersuchungen wird Herr Professor Dr. A. Fässler (Freiburg) an anderer Stelle berichten.

Über Raman-Spektren von Sulfinsäuren liegt eine Untersuchung von J. N. Gurjanowa und J. K. Sasyrkin<sup>11)</sup> vor. Danach soll auf Grund einer Bande bei 2550–2560  $\text{cm}^{-1}$  eine SH-Bindung vorliegen. Für die Aufnahmen wurden 10–15-proz. Lösungen in Dioxan und Aceton und 5–7-proz. Lösungen in Kohlenstofftetrachlorid und Wasser verwendet. Als Schmelzpunkt der verwendeten *p*-Toluolsulfinsäure wird 86° (korr.) angegeben. Nun ist aber der Schmelzpunkt der reinen Toluolsulfinsäure, wie wir fanden, 92–93°, und Lösungen der genannten Konzentration lassen sich nur bei höherer Temperatur erreichen, wobei bereits ein Zerfall eintritt, u. a. zu Stoffen mit SH-Bindung.

Unsere in Zusammenarbeit mit Hrn. Prof. Goubeau (Stuttgart)<sup>12)</sup> durchgeführten Versuche, Raman-Spektren aufzunehmen, scheiterten an der Instabilität der Substanz. Bereits nach kurzer Bestrahlungsdauer (30 Min.) trat Verfärbung der Lösung auf. Wir werden in anderem Zusammenhang über die Empfindlichkeit der Sulfinsäuren gegenüber kurzwelligem Licht berichten. Einen Beweis für das Vorliegen von SH-Bindungen in Sulfinsäuren können wir daher in den Ergebnissen der russischen Autoren nicht sehen.

Bei Infrarot-Aufnahmen fester *p*-Toluolsulfinsäure fanden J. N. Gurjanowa und J. K. Sasyrkin<sup>11)</sup> ebenfalls eine für eine SH-Bindung charakteristische Bande bei 3.9–4  $\mu$ . Damit sehen sie für Sulfinsäure in festem Zustand die Struktur II als erwiesen an, während sie in Lösung das tautomere Gleichgewicht  $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$  nicht ausschließen.

<sup>8)</sup> O. Hinsberg, Ber. dtach. chem. Ges. 27, 3259 [1894]; 28, 1315 [1895]; 30, 2803 [1897]; 36, 107 [1903]; O. Hinsberg u. A. Himmelschein, ebenda 29, 2019, 2023 [1896]; S. Pickholz, J. chem. Soc. [London] 1946, 685.

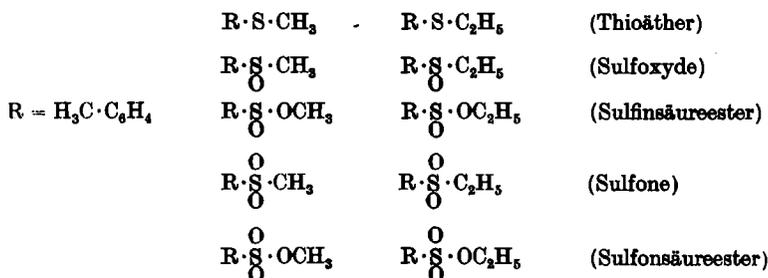
<sup>9)</sup> Z. B. H. Gilman u. L. F. Cason, J. Amer. chem. Soc. 72, 3469 [1950].

<sup>10)</sup> C. L. Arcus u. J. Kenyon, J. chem. Soc. [London] 1938, 684.

<sup>11)</sup> C. A. 1949, 5245; C. 1950 I, 690.

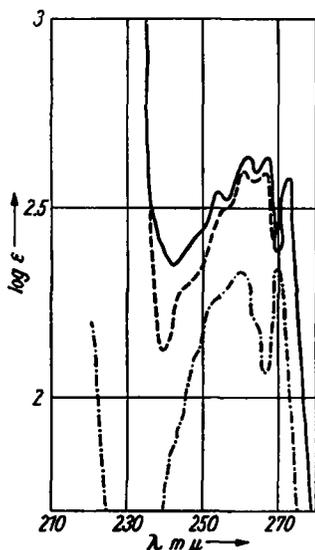
<sup>12)</sup> Für die Durchführung der Versuche danken wir Frl. Dr. Jahn.

Wir haben versucht, eine Entscheidung über die Struktur mit Hilfe von UV-Spektren herbeizuführen. Da in den Sulfonen die Elektronen fest gebunden sind, besitzen die Sulfone kein charakteristisches Maximum oberhalb von 200  $m\mu$ . Das Maximum für Dimethylsulfon liegt unterhalb von 180  $m\mu$  im Vakuum-UV<sup>13</sup>). Wir haben nunmehr im Toluol, das als aromatische Verbindung ein charakteristisches UV-Spektrum besitzt, die *p*-Stellung mit den verschiedensten S-haltigen Gruppierungen besetzt und die Spektren der folgenden Substanzpaare in Heptan aufgenommen:

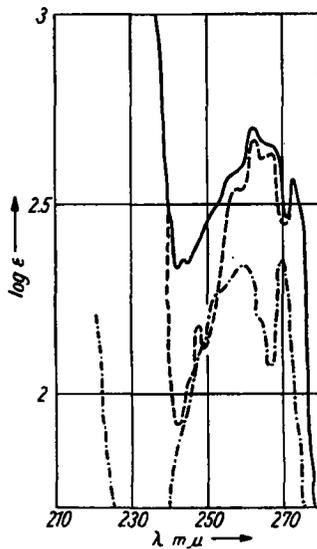


Vergleicht man die erhaltenen Spektren (Abbild. 1–5), so erkennt man zwei Substanzgruppen:

- A. Toluol, Sulfone, Sulfonsäureester (Abbild. 1 und 2)  
 B. Thioäther, Sulfoxyde, Sulfinsäureester (Abbild. 3, 4 und 5).



Abbild. 1. UV-Spektren von Toluol -----, Methyl-*p*-tolyl-sulfon ——— und Äthyl-*p*-tolyl-sulfon ..... in Heptan

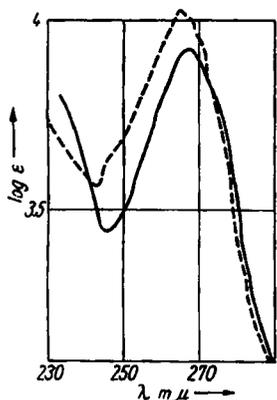


Abbild. 2. UV-Spektren von Toluol -----, *p*-Toluolsulfonsäure-methylester ——— und *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester ..... in Heptan

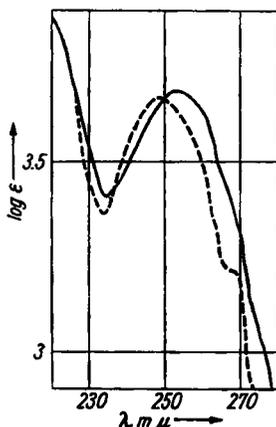
<sup>13</sup>) H. P. Koch, J. chem. Soc. [London] 1949, 408; E. A. Fehnel u. M. Carmack, J. Amer. chem. Soc. 71, 84, 231 [1949].

Die Spektren der Substanzen der Gruppe A zeigen untereinander große Ähnlichkeit. Die Extinktion an den Maxima ist von  $\log \epsilon = 2.35$  bei Toluol auf 2.65 und 2.7 bei den Sulfonen und Sulfonsäureestern gestiegen. Die Konjugation zwischen  $-\text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{R}$  bzw.  $-\text{SO}_2 \cdot \text{R}$  und dem aromatischen Kern ist gering.

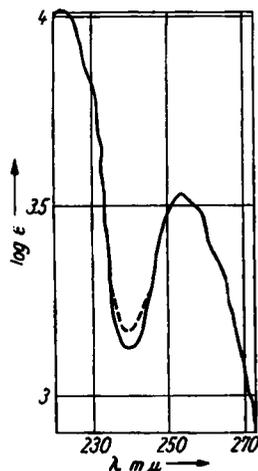
Nach E. A. Fehnel und M. Carmack<sup>12)</sup> sowie nach H. P. Koch<sup>13)</sup> zeigt Methyltolylsulfon in Alkohol gewisse Konjugationseffekte. Diese Effekte sollen sich im Spektrum gegenüber dem des Toluols, abgesehen von einem Ansteigen der Extinktion am Maximum und einer Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen, in einer Verschmierung der Feinstruktur zeigen. Bei unseren Aufnahmen ist die Feinstruktur jedoch völlig erhalten geblieben.



Abbild. 3. UV-Spektren von Methyl-*p*-tolyl-sulfid ——— und Äthyl-*p*-tolyl-sulfid ---- in Heptan



Abbild. 4. UV-Spektren von Methyl-*p*-tolyl-sulfoxyd ——— und Äthyl-*p*-tolyl-sulfoxyd ----- in Heptan

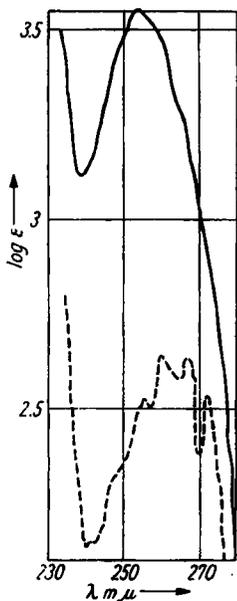


Abbild. 5. UV-Spektren von *p*-Toluolsulfinsäure-methylester ——— und *p*-Toluolsulfinsäure-äthylester ----- in Heptan

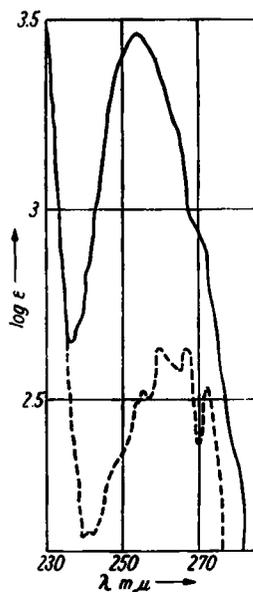
Die Verbindungen der Gruppe B enthalten am Schwefel ein oder zwei freie Elektronenpaare. Hier treten starke Konjugationseffekte auf. Die Maxima zeigen Extinktionen von  $\log \epsilon = 3.5$  bis  $\log \epsilon = 4.0$  und sind stark verbreitert. Die Feinstruktur des Toluols ist weitgehend verschwunden.

Die bisherigen Spektren sollten als Vergleichspektren für das Spektrum der Sulfinsäure dienen. Da jedoch Sulfinsäure in Heptan völlig unlöslich war, lösten wir sie in wenig Äther (1 ccm) und versetzten mit einem großen Überschuß von Heptan (49 ccm), ohne daß dabei die Sulfinsäure wieder ausfiel. Die in dem gleichen Gemisch Heptan/Äther (49:1) nochmals aufgenommenen Spektren von Sulfinsäure-methylester und Methyltolylsulfon (Abbild. 6) zeigten kaum Änderungen gegenüber den Spektren in reinem Heptan, so daß auch die übrigen in Heptan aufgenommenen Spektren zum Vergleich herangezogen werden können. Die Spektren von Sulfinsäure (Abbild. 7) und Sulfinsäure-methylester (Abbild. 6) in Heptan/Äther stimmen untereinander weitgehend

überein. Es besteht daher kein Zweifel, daß der Schwefel in der Sulfinsäure ebenso wie in den Sulfinsäure-estern ein freies Elektronenpaar trägt. In unpolaren Lösungsmitteln liegt die Sulfinsäure mithin in der Esterstruktur I vor.



Abbild. 6. UV-Spektren von *p*-Toluolsulfinsäure-methylester ——— und Methyl-*p*-tolylsulfon ······ in Heptan + Äther

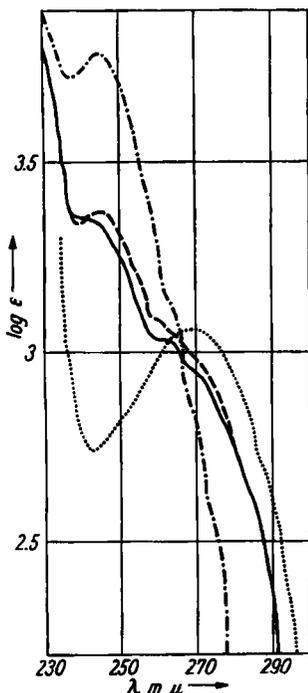


Abbild. 7. UV-Spektren von *p*-Toluolsulfinsäure ——— und Methyl-*p*-tolylsulfon ······ in Heptan + Äther

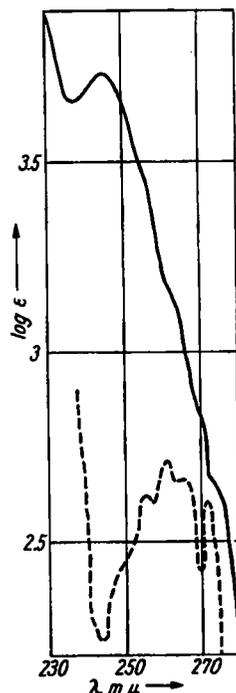
Da die Umsetzungen von Sulfinsäuren in alkoholischer Lösung zu Sulfonen führen, war es möglich, daß die Sulfinsäure in Alkohol in der Sulfonstruktur II vorliegt. Wir haben daher die Spektren von Sulfinsäure (Abbild. 8), Sulfinsäure-methylester und Methyltolylsulfon (Abbild. 9) in Methanol aufgenommen. Das Spektrum der Sulfinsäure in Methanol ist grundverschieden von dem des Methyltolylsulfons. Es besitzt die gleiche Lage des Maximums wie der Ester bei 245  $m\mu$ , allerdings ist die Extinktion von  $\log 3.75$  auf  $3.35$  abgesunken. Daneben tritt ein schwaches Maximum bei 263  $m\mu$  und ein noch schwächeres bei 270  $m\mu$  auf.

In dem polaren Lösungsmittel Methanol liegt die Sulfinsäure sicher z. Tl. dissoziiert vor. Wir haben daher, um das Sulfinat-Spektrum zu erhalten, auch das Spektrum des sulfinsäuren Natriums (Abbild. 8) in Methanol aufgenommen. Hier zeigt sich ein breites Maximum bei 265–273  $m\mu$ . Wir haben weiterhin, um das Spektrum der undissoziierten Sulfinsäure zu bekommen, das Spektrum der Sulfinsäure in Methanol, das kleine Mengen Chlorwasserstoff enthielt, aufgenommen (Abbild. 8). Bei der bekannten schweren Veresterung der Sulfinsäure<sup>5)</sup> war unter diesen Bedingungen eine Esterbildung nicht zu erwarten. Das so erhaltene Spektrum stimmt weitgehend mit dem des Sulfinsäure-methylesters (Abbild. 9) überein, wobei lediglich die Extinktion am

Maximum geringfügig höher liegt. Man darf daher annehmen, daß das Sulfinsäure-Spektrum in Methanol eine Kombination von Sulfinat- und Sulfinsäure-Spektrum darstellt. Den Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme haben



Abbild. 8. UV-Spektren. *p*-Toluolsulfinsäure in Methanol: — gefundene Kurve, - - - - - berechnete Kurve; *p*-Toluolsulfinsäure in methanolischer Salzsäure ( $n/2$  und  $2n$ ) - - - - -; *p*-toluolsulfinsaures Natrium in Methanol ······

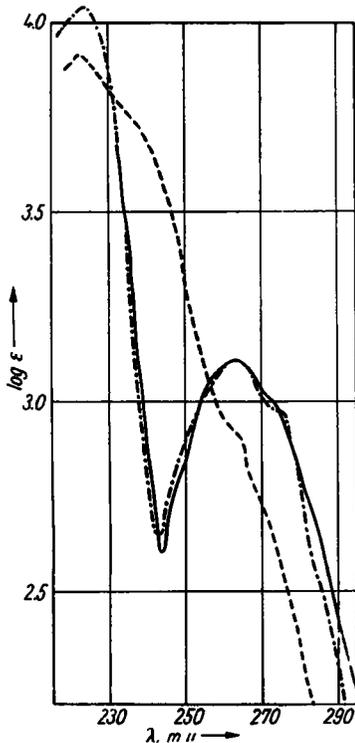


Abbild. 9. UV-Spektren von *p*-Toluolsulfinsäure-methylester — und Methyl-*p*-tolyl-sulfon - - - - - in Methanol

wir auf zweierlei Weisen erbracht: Zunächst haben wir rein rechnerisch ein Sulfinsäure-Spektrum (Abbild. 8) aufgestellt. Durch Vergleich der Extinktionen der drei Kurven (Sulfinsäure in neutralem Methanol, Sulfinsäure in Methanol/Chlorwasserstoff, Natriumsulfinat in Methanol) bei zwei Wellenlängen (243 und 270  $m\mu$ ) ergab sich das Verhältnis der Anteile der dissoziierten und der undissoziierten Form an der aufgenommenen Sulfinsäurekurve zu 0.682:0.318. Durch Addition von 68.2% der Extinktion des Sulfinat-Spektrums und 31.8% der des Sulfinsäure-Spektrums in Methanol/Chlorwasserstoff wurden die Extinktionen der berechneten Kurve erhalten. Diese Kurve entspricht weitgehend dem Sulfinsäure-Spektrum in Methanol.

Um dem möglichen Einwand zu begegnen, daß in Methanol/Chlorwasserstoff eine weitgehende Veresterung der Sulfinsäure stattgefunden hat und das gemessene Spektrum im wesentlichen das des Sulfinsäure-methylesters darstellt, haben wir noch die Spektren von Sulfinsäure in Wasser und in  $n/2$  HCl

und von Natriumsulfinat in Wasser (Abbild. 10) aufgenommen. Wie zu erwarten, stimmen infolge der weitgehenden Dissoziation der Sulfinsäure in der verdünnten wäßrigen Lösung die Spektren von Sulfinsäure und Natriumsulfinat praktisch überein. Andererseits entspricht der Kurvenverlauf der



Abbild. 10. UV-Spektren von *p*-Toluolsulfinsäure in Wasser ———, *p*-Toluolsulfinsäure in  $n/2$  HCl - - - und *p*-toluolsulfinsaurem Natrium in Wasser - · - · -

Professor Mecke (Freiburg) sowie Herr Dr. Becher (Stuttgart) sowohl in fester Form als auch in Kohlenstofftetrachlorid die gleiche, an und für sich für eine SH-Bindung charakteristische Bande von 3.9–4  $\mu$  festgestellt. Wir haben daher begonnen, auf breiter Basis Infrarot-Aufnahmen an geeigneten organischen Schwefel-Verbindungen durchzuführen. Insbesondere interessiert uns die Frage, wie die bereits von W. G. Wright<sup>14)</sup> durch Molekulargewichtsbestimmungen festgestellte starke Assoziation der Sulfinsäuren zu deuten ist.

<sup>14)</sup> J. chem. Soc. [London] 1949, 683.

undissoziierten Sulfinsäure (in  $n/2$  HCl) dem des Sulfinsäure-methylesters und zeigt keinerlei Beziehung zu dem des Toluylmethylsulfons. Eine leichte Schulter bei 260–265  $m\mu$  deutet wohl auf einen kleinen Anteil an dissoziierter Form hin. Der flachere Kurvenverlauf ab 240  $m\mu$  dürfte mit dem Minimum des Sulfinsäure-methylesters in Methanol bzw. der Sulfinsäure in Methanol-Chlorwasserstoff bei 245–235  $m\mu$  im Zusammenhang stehen.

Die in Methanol bzw. Wasser aufgenommenen Spektren zeigen jedenfalls, daß die Sulfinsäure auch in den polaren Lösungsmitteln nur in der Esterstruktur I vorliegt. Diese Struktur kommt somit der Sulfinsäure ganz allgemein zu, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels.

Diesem eindeutigen Befund über die Struktur der Sulfinsäure in stark verdünnter Lösung steht das Ergebnis des Infrarot-Spektrums fester Sulfinsäure (mit einer Bande bei 3.9–4  $\mu$ ) gegenüber, für die Gurjanowa und Ssyrcin<sup>11)</sup>, wie schon dargelegt, die Struktur II annehmen. Inzwischen haben Herr