

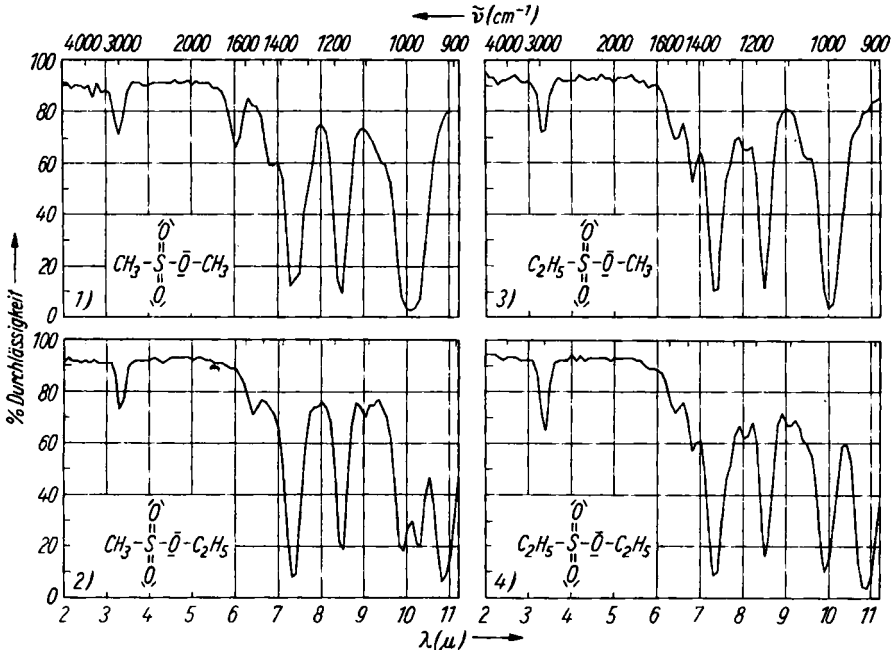
336. Arthur Simon, Heinrich Kriegsmann und Hubert Dutz: Schwingungsspektren von Alkylderivaten der Schwefligen Säure, IV. Mitteil.¹⁾: Die Raman- und IR-Spektren einiger Alkansulfonsäure-alkylester

[Aus dem Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden]

(Eingegangen am 2. Juli 1956)

Die Raman- und IR-Spektren von Methansulfonsäure-methyl- (MSM) und -äthylester (MSÄ), Äthansulfonsäure-methyl- (ÄSM) und -äthylester (ÄSÄ) werden mitgeteilt. Insbesondere wird die Zuordnung der Frequenzen zu der Gruppe $\equiv \text{CSO}_2\text{O}$ - diskutiert.

In den vorangehenden Mitteilungen¹⁾ haben wir die Spektren der Verbindungen RSO_2Cl und RSO_3^\ominus mit $\text{R} = \text{CH}_3$ und C_2H_5 diskutiert und so weit wie möglich die Frequenzen des am Sulfonatschwefel gebundenen Alkylrestes von denen des Gerüsts $\equiv \text{CSO}_2\text{Cl}$ bzw. $\equiv \text{CSO}_3^\ominus$ getrennt. In der vorliegenden Arbeit soll an Hand der Spektren der in der voranstehenden Zusammenfassung genannten Verbindungen vor allem versucht werden, die dem Gerüst $\equiv \text{CSO}_2\text{O}$ -



Abbild. 1. IR-Spektrum des Methansulfonsäure-methylesters (Schichtdicke nicht bestimmt)

Abbild. 2. IR-Spektrum des Methansulfonsäure-äthylesters (1 m in CCl_4 , Schichtdicke 0.125 mm)

Abbild. 3. IR-Spektrum des Äthansulfonsäure-methylesters (1 m in CCl_4 , Schichtdicke 0.125 mm)

Abbild. 4. IR-Spektrum des Äthansulfonsäure-äthylesters (1 m in CCl_4 , Schichtdicke 0.125 mm)

¹⁾ a) I. Mitteil.: A. Simon u. H. Kriegsmann, Chem. Ber. 89, 1718 [1956]; b) II. Mitteil.: A. Simon, H. Kriegsmann u. H. Dutz, ebenda 89, 1883 [1956]; c) III. Mitteil.: ebenda 89, 1990 [1956].

zugehörigen Frequenzen zu isolieren und sie soweit wie möglich einzelnen Schwingungsformen zuzuordnen. Messungen anderer Autoren sind bis jetzt nicht bekannt. Abbild. 1–4 zeigt die IR-Spektren der Ester. In Tafel 1–4 sind die vermessenen Frequenzwerte und ihre Zuordnungen eingetragen. Frequenzen die, besonders in den IR-Spektren, eindeutig Ober- und Kombinationstönen zuzuordnen sind, wurden nicht in die Tafeln aufgenommen.

Tafel 1. Raman- und IR-Spektrum des $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OCH}_3$

Raman	IR	Zuordnung
271 (2b)		δ -Gerüst
328 (4b)		δ -Gerüst
345 (5)		OCH_3
469 (6)		δ -Gerüst
530 (7)		δ SO
555 (2)		δ SO
727 (12b)		$\nu_s\text{S}-\text{OC}$ und $\nu_s\text{CS}$?
817 (4)		$\nu_s\text{CS}$ oder CH_3 ?
974 (3d)	971/1010 (s. st.)	CH_2 und OCH_3
1001 (2d)		OCH_3
1171 (9)	1176 (s. st.)	$\nu_s\text{SO}$
—	1333 (s. st.)	CH_3
1358 (2bd)	1370 (s. st.)	$\nu_{as}\text{SO}$
1420 (3b)	1449/1471 (schw.)	CH_3
1464 (2bd)		OCH_3
2849 (2d)	—	CH_3 und OCH_3
2944 (7)	—	CH_3
2969 (5)	—	OCH_3
3030 (5 b)	3030 (m.)	CH_3 und OCH_3

Tafel 2. Raman- und IR-Spektrum des $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$

Raman	IR	Zuordnung
340 (5)		δ -Gerüst und OC_2H_5
darunter (2ssb)		
467 (4)		δ -Gerüst
531 (8)		δ SO
553 (2)		δ SO
717 (4)		$\nu_s\text{S}-\text{OC}$ oder $\nu_s\text{CS}$
737 (8)		$\nu_s\text{S}-\text{OC}$ oder $\nu_s\text{CS}$
798 (3)		OC_2H_5
819 (3)		CH_3 oder OC_2H_5
919 (1d)	926 (st.)	OC_2H_5
974 (3)	971/980 (s. st.)	CH_3
1010 (3)	1010 (s. st.)	OC_2H_5
1106 (5)	1111 (schw.)	OC_2H_5
1172 (8)	1176 (s. st.)	$\nu_s\text{SO}$
1290 (1d)	1290 (s. st.)	OC_2H_5
1352 (2d)	1351/1371 (s. st.)	$\nu_{as}\text{SO}$
1420 (4)	—	CH_3
1456 (4d)	—	OC_2H_5
2942 (9)	—	CH_3 und OC_2H_5
2986 (5)	—	OC_2H_5
3028 (5)	3030 (m.)	CH_3

Tafel 3. Raman- und IR-Spektrum des $C_2H_5SO_2OCH_3$

Raman	IR	Zuordnung
221 (2d)		δ -Gerüst CCSO
271 (2d)		δ -Gerüst CSO
331 (2d)		δ -Gerüst CSO
366 (1d)		OCH_3
386 (4)		C_2H_5
486 (5)		δ -Gerüst CSO
517 (3)		δ SO
551 (3)		δ SO
694 (7)		ν_8S-OC' oder ν_8CS
714 (4)		ν_8S-OC' oder ν_8CS
771 (0)		C_2H_5
812 (2d)		C_2H_5
988 (3sd)	1000 (s. st.)	C_2H_5 und OCH_3
1062 (4)	1042/1053 (s. schw.)	C_2H_5 und OCH_3
1165 (8)	1176 (s. st.)	ν_8SO
1239 (1)	1235/1250 (schw.)	C_2H_5
1356 (2d)	1351/1370 (s. st.)	$\nu_{as}SO$
1420 (2)	—	C_2H_5
1464 (3)	1471 (m.)	C_2H_5 und OCH_3
2850 (1)	—	C_2H_5
2889 (1)	—	C_2H_5
2944 (7)	2941	C_2H_5 und OCH_3
2992 (4d)	3030 (m.)	C_2H_5 und OCH_3
3042 (1)		C_2H_5 und OCH_3

Tafel 4. Raman- und IR-Spektrum des $C_2H_5SO_2OC_2H_5$

Raman	IR	Zuordnung
221 (1d)		δ -Gerüst CCSO
333 (3b)		δ -Gerüst CSO und $OC_2H_5?$
382 (5)		C_2H_5
471 (5)		δ -Gerüst CSO
518 (3)		δ SO
550 (3)		δ SO
711 (10h)		ν_8S-OC und ν_8CS
820 (2)		C_2H_5 und OC_2H_5
922 (0)	917/926 (s. st.)	OC_2H_5
1002 (3b) wahrscheinl. 2 Linien	1010 (s. st.)	C_2H_5 und OC_2H_5
1063 (4)	1064 (s. schw.)	C_2H_5
1110 (4)	1099/1111 (schw.)	OC_2H_5
1170 (9)	1176 (s. st.)	ν_8SO
1243 (1)	1250 (schw.)	C_2H_5
1300 (1)	1299 (s. schw.)	C_2H_5 und OC_2H_5
1355 (2)	1351/1370 (s. st.)	$\nu_{as}SO$
1425 (1)	—	C_2H_5
1463 (4)	1471 (m.)	C_2H_5 und OC_2H_5
2890 (2b)	—	C_2H_5
2945 (9)	2941 (m.)	C_2H_5 und OC_2H_5
2990 (6)	—	C_2H_5 und OC_2H_5

Wir haben zunächst, unter Berücksichtigung der in den vorangehenden Mitteilungen¹⁾ diskutierten Ergebnisse, die Frequenzen der am Schwefel gebundenen Alkylgruppen und, unter Zuhilfenahme der von K. W. F. Kohlrausch²⁾ für die Gruppen OCH_3 und OC_2H_5 gegebenen Werte, die Frequenzen der Alkoxygruppen ausgesondert. Auf eine ins einzelne gehende Zuordnung der Frequenzen dieser Gruppen wurde verzichtet, da dies bereits anderweitig geschehen ist (vergl. u. a. l. c.^{1, 2)}).

Da die Alkylgruppen naturgemäß ähnliche Frequenzen aufweisen wie die Alkoxygruppen, ist eine eindeutige Trennung nicht immer möglich. Teilweise fallen die Linien beider Gruppen auch zusammen. Beim Zuordnen wurde immer außer der Frequenzlage auch die Intensität und die Linienform mit berücksichtigt. Trotzdem kann in einigen Fällen eine etwa der Gruppe C_2H_5 zugeordnete Linie der Gruppe OC_2H_5 angehören oder umgekehrt.

Die Abtrennung der Frequenzen des Gerüsts CSO_2O - von den anderen ist jedoch in den allermeisten Fällen einwandfrei möglich. Dies geht auch aus Abbild. 5 hervor. In ihr sind neben den Spektren der 4 genannten Ester die Raman-Frequenzen der Methansulfonsäure, des Methansulfonsäurechlorids und der Chlorsulfonsäure eingetragen. Die Linien des Gerüsts CSO_2X mit $\text{X} = \text{OC}, \text{OH}$ und Cl sind gestrichelt verbunden.

Die gestrichelten Linien stellen keine spektralen Übergänge dar, sondern sollen den genetischen Zusammenhang der Schwingungsformen wiedergeben. Bei spektralen Übergängen dürften sich selbstverständlich gleichrassige Schwingungen nicht kreuzen.

Das Spektrum der Chlorsulfonsäure (Abbild. 5) wurde aufgenommen, um zu prüfen, ob die CH -Frequenzen richtig ausgesondert worden sind. Es ist dabei zu beachten, daß bei 1213 cm^{-1} die OH -Deformationsschwingung auftritt und die Gerüstschwingung bei 300 cm^{-1} aus unbekanntem Gründen in 2 Komponenten aufspaltet (vergl. l. c.³⁾).

Unseres Erachtens bedarf lediglich das Gebiet der $\text{C}-\text{S}$ - bzw. $\text{S}-\text{O}$ -Valenzfrequenzen zwischen 700 und 800 cm^{-1} (900 bei den Verbindungen mit OH -Gruppe*) einer näheren Diskussion. Man kann sich das Spektrum des $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OCH}_3$ aus dem des $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ abgeleitet denken, indem man das Cl -Atom durch die zunächst als Einheit zu betrachtende Methoxylgruppe ersetzt. An größeren spektralen Veränderungen ist dann lediglich zu erwarten, daß die $\text{S}-\text{Cl}$ -Valenzschwingung verschwindet. Für sie sollte eine Frequenz auftreten, bei der hauptsächlich die Federkraft der $\text{S}-\text{OCH}_3$ -Bindung beansprucht wird.

Wir haben in einer früheren Mitteilung gezeigt, daß die Frequenzen der $\text{S}-\text{OC}$ -Gruppe im Gebiet zwischen 700 cm^{-1} und 800 cm^{-1} liegen. Sie sind ziemlich unabhängig von der Größe des Alkylrestes. In unseren Estern ist im gleichen Spektralbereich auch die $\text{C}-\text{S}$ -Valenzschwingung zu erwarten. Da beide Schwingungen sowohl bei Symmetrie C_s als natürlich auch bei gar keiner Symmetrie gleichrassig sind, ist mit Resonanzabstoßung zu rechnen. Dem würde die Zuordnung von 727 und 817 cm^{-1} im MSM zu je einer dieser Schwin-

²⁾ K. W. F. Kohlrausch, Ramanspektren, Akad. Verl.-Ges. Becker & Erler, K.-G., Leipzig 1943.

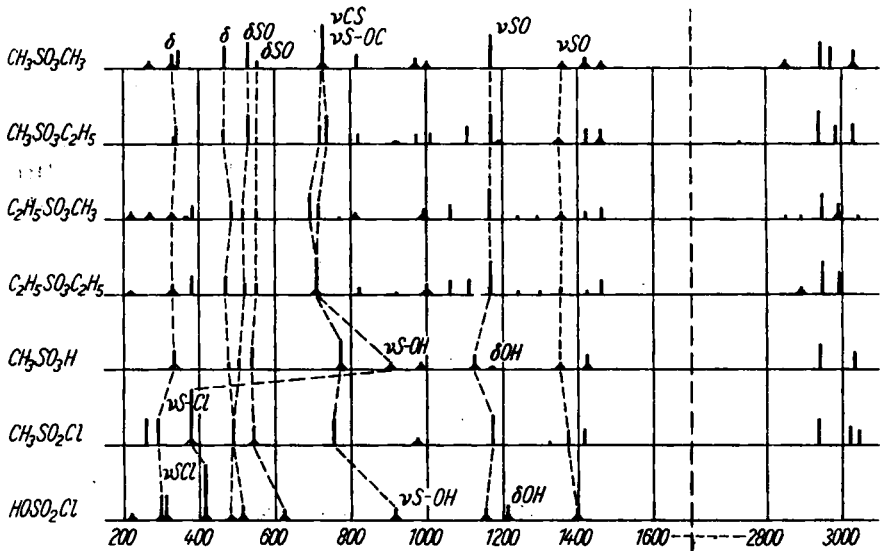
³⁾ R. Vogel-Högler, Acta physica austriaca 1, 323 [1948].

*) Auf das Ansteigen der betreffenden Frequenzen in den freien Säuren wird in der folgenden Mitteilung näher eingegangen.

gungen Rechnung tragen, wobei nicht zu entscheiden ist, welcher Schwingung die eine oder die andere Linie zuzuordnen ist. Man kann lediglich sagen, daß beide Schwingungen in das eingeschlossene Gebiet fallen.

Bei den Spektren der anderen drei Sulfonsäureester kann aber von einer Resonanzaufspaltung in der genannten Größe keine Rede sein. Sowohl beim MSÄ als auch beim ÄSM liegen die betreffenden Frequenzen je 20 cm^{-1} auseinander, und beim ÄSÄ muß man annehmen, daß beide Linien zusammenfallen, da die schwache Frequenz bei 820 cm^{-1} offensichtlich der Alkyl- bzw. der Alkoxygruppe zuzuordnen ist. Als zufällig entartete Frequenz von C_2H_5 und C-S- bzw. S-OC-Valenzschwingung erscheint diese Linie zu schwach. Theoretisch ist das Zusammenfallen der C-S- und S-OC-Schwingung in der sehr starken und breiten Linie bei 711 cm^{-1} durchaus möglich. Die Kopplung zwischen beiden müßte dann so gering sein, daß praktisch keine Auflösung mehr erfolgt.

Es ist nun naheliegend, die soeben für den ÄSÄ gezogene Folgerung auf den MSM zu übertragen. Hierfür spricht auch, daß im MSM die Linie bei 727 cm^{-1} ebenso breit und intensiv erscheint wie die Frequenz 711 cm^{-1} beim ÄSÄ, während bei beiden Estern, in deren Spektren eine Aufspaltung dieser Linien festzustellen ist, die beiden Komponenten auch mit etwas verminderten Intensitäten beobachtet wurden (vergl. Abbild. 5).



Abbild. 5. Spektren verschiedener Substanzen mit dem Gerüst CSO_2X

Die Linie bei 817 cm^{-1} im MSM-Spektrum müßte dann einer (erlaubten) CH_3 -Pendelschwingung zugeordnet werden. Allerdings tritt im Spektrum des $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ diese Frequenz, wenn überhaupt, dann nur sehr schwach auf^{1b)}, während sie im Esterspektrum zu den mittelstarken Linien zählt. Eine klare

Entscheidung ist hier nicht möglich. Wahrscheinlicher ist, daß beide Linien bei 727 cm^{-1} zusammenfallen, die Frequenz bei 817 cm^{-1} also eher als eine CH_3 -Schwingung anzusprechen ist.

Für die Ester ist die Symmetrie C_s möglich. Wie bei den Sulfochloriden^{1b,c)} bereits diskutiert, wird, zumindest in der Gruppe CSO_2X , infolge geringer Kopplung mit den Alkylresten diese Symmetrie erhalten bleiben, so daß man es innerhalb dieser Gruppe sicher stets mit Strukturen zu tun haben wird, die eine durch die C-S-Achse und den Substituenten X gehende Symmetrieebene besitzen.

Gestützt wird diese Auffassung – siehe dazu die Zusammenstellung der Schwingungen der Gruppe $-\text{OSO}_2\text{Cl}$ der Chlorsulfonsäure und ihres Methyl-esters mit den Frequenzen der Gruppen $\equiv\text{CSO}_2\text{O}-$ und $\equiv\text{CSO}_2\text{Cl}$ in Tafel 5 und den für die ersten beiden Substanzen von R. Vogel-Höglers³⁾ durchgeführten Polarisationsmessungen – dadurch, daß sowohl polarisierte als auch depolarisierte Linien auftreten, also auch ein Symmetrieelement, in diesem Falle eine Symmetrieebene, vorhanden sein muß. Als Frequenzen der Gruppen $-\text{CSO}_2\text{O}-$ und $\equiv\text{CSO}_2\text{Cl}$ haben wir die Werte des MSM und des Methansulfonsäurechlorids eingesetzt. Im letzten Falle wurde lediglich die Linie bei 592 cm^{-1} dem Spektrum des Äthylderivates entnommen, da, wie wir ausgeführt haben^{1b)}, in der Linie bei 544 cm^{-1} der Methylverbindung wahrscheinlich 2 Frequenzen zusammenfallen.

Tafel 5. Raman-Frequenzen verschiedener Gruppen des Typus YSO_2X

$(\text{H})\text{OSO}_2\text{Cl}$	$(\text{CH}_3)\text{OSO}_2\text{Cl}$	$(\text{H}_3)\text{CSO}_2\text{Cl}$	$(\text{H}_3)\text{CSO}_2\text{O}-$	Zuordnung
200 (2b)	212 (2) 249 (4,p)	259 (7)	271 (2b)	δ_s -Gerüst
298 (7b) (0.81)	312 (7, 0.83)	292 (7)	328 (4b)	δ_{as} -Gerüst
313 (7b) (0.81)				
416 (15b, 0.22)	400 (7) (0.28) 406 (7)	379 (15sb)	727 (12b)	$\nu_s\text{SX}$
482 (1b)	470 (7, 0.57)	493 (7)	469 (6)	$\delta_s\text{SY}$
513 (4b) (0.74)	541 (4, 0.85)	544 (4b)	530 (7)	$\delta_{as}\text{SO}$
623 (3b, 0.21)	598 (4, 0.18)	(592 (2))	555 (2)	$\delta_s\text{SO}$
916 (3ab, 0.21)	796 (5, 0.14)	754 (7)	727 (12b)	$\nu_s\text{SY}$
1153 (3ab, 0.16)	1191 (7, 0.15)	1175 (8)	1171 (9)	$\nu_s\text{SO}$
1396 (3b, 0.85)	1404 (5, 0.85)	1372 (4)	1358 (2b)	$\nu_{as}\text{SO}$

Alle Linien mit einem Depolarisationsgrad größer als 0.80 (theoretisch 0.87) sind als depolarisiert anzusprechen, alle anderen als polarisiert. Bei den Frequenzen 482 und 513 cm^{-1} im Spektrum der Chlorsulfonsäure ist offensichtlich die Linie 482 cm^{-1} polarisiert, die andere depolarisiert. Somit ergeben sich, wie zu erwarten war, in beiden durch Polarisationsmessungen untersuchten Substanzen 6 symmetrische und 3 antisymmetrische Schwingungen des Gerüsts.

Beschreibung der Versuche

A. Präparatives: Die Ester wurden durch Zutropfen einer äquimolaren Na-Alkoholatlösung zu den Alkansulfonsäurechloriden unter Kühlung hergestellt. Nach kurzem Stehenlassen wurde mit Eiswasser versetzt, ausgeäthert, über Na_2SO_4 getrocknet, destilliert und rektifiziert. Ausb. 60–70%.

$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$, Sdp.₆ 75°; n_D^{20} 1.4149; $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{CH}_3$, Sdp.₆ 78°; n_D^{20} 1.4201;

$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{C}_2\text{H}_5$, Sdp.₆ 78°; n_D^{20} 1.4180; $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{C}_2\text{H}_5$, Sdp.₆ 85°; n_D^{20} 1.4222.

B. Aufnahmetechnik: Die Raman-Aufnahmen wurden mit den in der I. Mitteil.^{1a}), die IR-Aufnahmen mit den in der II. Mitteil.^{1b}) (Eigenbau, NaCl-Prisma, Meßbereich 900–3200 cm^{-1}) beschriebenen Geräten durchgeführt.

337. Arthur Simon und Heinrich Kriegsmann: Schwingungsspektren von Alkylderivaten der Schwefligen Säure, V. Mitteil.¹⁾: Raman-Spektrum der Methansulfonsäure und des Methansulfonsäure-anhydrids

[Aus dem Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden]

(Eingegangen am 2. Juli 1956)

Die Raman-Spektren der Methansulfonsäure und des geschmolzenen Methansulfonsäure-anhydrids werden mitgeteilt. Von der Säure wurden außerdem wäßrige Lösungen spektroskopiert und so ermittelt, daß die ca. 70-proz. Säure vollständig dissoziiert ist. Die gefundenen Frequenzen werden den einzelnen Schwingungsformen zugeordnet. Insbesondere wird die Zuordnung der Frequenz bei 661 cm^{-1} im Anhydridspektrum zur S–O–S-Brückenschwingung diskutiert.

Die Spektren und ihre Diskussion

Im Rahmen unserer spektroskopischen Untersuchungen an den Alkylderivaten der Schwefligen Säure¹⁾ haben wir auch die Raman-Spektren der Methansulfonsäure und ihres Anhydrids aufgenommen.

Das Spektrum der undissoziierten Säure hat bereits I. Sandeman²⁾ gemessen, ohne aber nähere Zuordnungen zu geben. Außerdem scheint unser Spektrum zumindest im Gebiet der tiefen und mittleren Frequenzen intensiver zu sein, so daß wir einige Linien vermessen konnten, die Sandeman als Andeutungen oder gar nicht angibt. Das Spektrum des Anhydrids war bisher noch nicht bekannt.

a) Raman-Spektrum der Methansulfonsäure

Die vermessenen Frequenzwerte der undissoziierten Säure und die Zuordnung der einzelnen Linien zu den Schwingungsformen gibt Tafel 1 wieder.

¹⁾ a) I. Mitteil.: A. Simon u. H. Kriegsmann, Chem. Ber. 89, 1718; b) II. Mitteil.: A. Simon, H. Kriegsmann u. H. Dutz, ebenda 89, 1883 [1956]; c) III. Mitteil.: ebenda 89, 1990 [1956]; d) IV. Mitteil.: ebenda 89, 2378 [1956], vorstehend.

²⁾ J. chem. Soc. [Londou] 1953, 1135.