

## 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, destilliert und rektifiziert. Ausb. 60–70%.

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

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

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

### 337. Arthur Simon und Heinrich Kriegsmann: Schwingungsspektren von Alkylderivaten der Schwefligen Säure, V. Mitteil.<sup>1)</sup>: 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  $\text{cm}^{-1}$  im Anhydridspektrum zur S–O–S-Brückenschwingung diskutiert.

#### Die Spektren und ihre Diskussion

Im Rahmen unserer spektroskopischen Untersuchungen an den Alkylderivaten der Schwefligen Säure<sup>1)</sup> haben wir auch die Raman-Spektren der Methansulfonsäure und ihres Anhydrids aufgenommen.

Das Spektrum der undissoziierten Säure hat bereits I. Sandeman<sup>2)</sup> 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.

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> J. chem. Soc. [Londou] 1953, 1135.

Tafel 1. Raman-Spektrum der wasserfreien  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$ 

Frequenz	Zuordnung	Frequenz	Zuordnung
335 (5sb)	$\delta_{\text{S}+\text{as}}\text{Gerüst}$	1128 (4d)	$\nu_{\text{S}}\text{SO}\cdot$
479 (2)	$\delta_{\text{S}}\text{-Gerüst}$	1174 (1d)	$\delta_{\text{S}}\text{OH}$
505 (3)	$\delta_{\text{as}}\text{SO}$	1354 (2d)	$\nu_{\text{as}}\text{SO}$
538 (6)	$\delta_{\text{S}}\text{SO}$	1425 (4b)	$\delta_{\text{S}+\text{as}}\text{CH}_3$
774 (8b)	$\nu_{\text{S}}\text{CS}$	2944 (7)	$\nu_{\text{S}}\text{CH}_3$
905 (2d)	$\nu_{\text{S}}\text{S-OH}$	3033 (3)	$\nu_{\text{S}+\text{as}}\text{CH}_3$
986 (2bd)	$\rho_{\text{S}+\text{as}}\text{CH}_3$		

Die Zuordnung ergibt sich in den meisten Fällen ohne weiteres aus den Diskussionen in den vorangehenden Mitteilungen<sup>1)</sup>, vor allem aus Abbild. 5 der IV. Mitteil.<sup>1d)</sup>. Die schwache Linie bei  $1174\text{ cm}^{-1}$  wurde in Analogie zur Chlorsulfonsäure<sup>3)</sup> der OH-Deformationsschwingung zugeordnet. Die OH-Valenzschwingung ist wahrscheinlich infolge der starken Wasserstoffbrückenbindung zwischen den einzelnen Molekülen nicht mehr intensiv genug, um in unseren Spektren, die in diesem Frequenzbereich einen etwas stärkeren Untergrund zeigen, zur Beobachtung zu kommen. J. Sandeman<sup>2)</sup> gibt eine Frequenz bei  $3125\text{ cm}^{-1}$  an, die evtl. als OH-Valenzschwingung angesprochen werden kann. Ihr sehr niedriger Wert würde durch die Wasserstoffbrückenbindungen verständlich werden.

Die der S-O-Einfachbindung entsprechende Frequenz liegt hier bei  $905\text{ cm}^{-1}$  im Gegensatz zu den Estern, wo sie bei etwa  $700\text{--}750\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert ist<sup>1d)</sup>. Wir haben bereits an anderer Stelle ausgeführt<sup>4)</sup>, daß dieser Frequenzanstieg beim Übergang von den Estern zu den freien Säuren sehr wahrscheinlich auf die Wasserstoffbrückenbindung zurückzuführen ist, durch die ein mesomerer Bindungsausgleich zwischen den SO-Einfach- und -Doppelbindungen begünstigt wird. H. J. Hofmann und K. Andress<sup>5)</sup> kamen kürzlich zu derselben Folgerung. Gestützt wird diese Ansicht weiter dadurch, daß in der Perchlorsäure<sup>6)</sup>, die, wie Viscositätsmessungen, Lage und Intensität der OH-Bande zeigen, keine stärkeren Wasserstoffbrücken bildet, die entsprechende Cl-OH-Schwingung bei  $740\text{ cm}^{-1}$  liegt, während sie an sich eher etwas höher als die Frequenz für die S-OH-Schwingung zu erwarten wäre.

Geht man vom Anion  $\text{CH}_3\text{SO}_3^{\ominus 1a)}$  aus, so ist zu erwarten, daß durch Eintritt des H-Atoms in das Molekül die Symmetrie  $\text{C}_{3v}$  in  $\text{C}_s$  übergeht und damit die entarteten Schwingungen aufspalten. Dies trifft in der Gruppe  $\text{CSO}_2\text{O}$ -tatsächlich in 2 von 3 Fällen zu. Die sehr breite entartete Gerüstschwingung bei  $335\text{ cm}^{-1}$  erregt den Verdacht doppelt zu sein, jedoch ist uns die sichere Feststellung einer Aufspaltung nicht gelungen. Dagegen scheint die Symmetrie  $\text{C}_{3v}$  in der Gruppe  $\text{CH}_3\text{X}$  erhalten geblieben zu sein. Es konnten keinerlei Aufspaltungen der entarteten Frequenzen beobachtet werden, wenn auch  $986$  und  $1425\text{ cm}^{-1}$  sehr breit erscheinen.

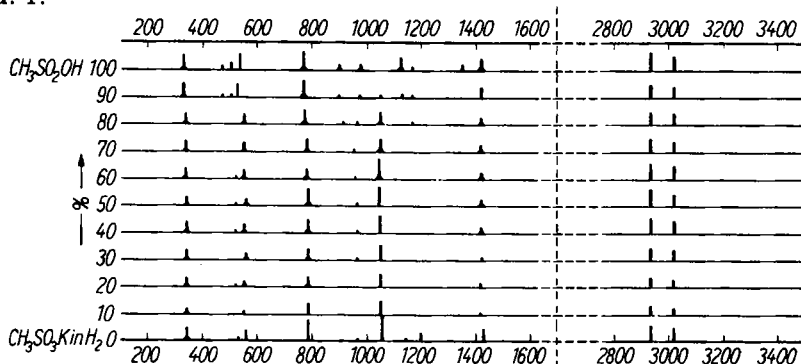
<sup>1)</sup> R. Vogel-Högler, Acta physica austriaca 1, 323 [1948].

<sup>4)</sup> A. Simon u. H. Kriegsmann, Z. physik. Chem. 204, 369 [1955].

<sup>5)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 284, 234 [1956].

<sup>6)</sup> A. Simon, Z. anorg. allg. Chem. 239, 329 [1938].

Von der Methansulfonsäure haben wir außerdem 10–90-proz. wäßrige Lösungen (Abstufung von 10 zu 10 %) aufgenommen. Das Ergebnis zeigt Abbild. 1.



Abbild. 1. Verdünnungsreihe der Methansulfonsäure

Die Linien sind in den Spektren der freien Säure zum Teil etwas breiter und diffuser als in den Spektren der Salzlösungen. Außerdem sind die Aufnahmen verhältnismäßig untergrundreich. Dadurch liegen die geschätzten Intensitäten niedriger als in den Salzlösungsspektren, besonders wenn man das K-Salz zum Vergleich heranzieht. Zum Beispiel ist die schwache bandenförmige, entartete SO-Valenzschwingung bei  $1200\text{ cm}^{-1}$ , die zum Anionenspektrum gehört, in keinem Spektrum der Säurelösungen einwandfrei vermessbar. Mit bloßem Auge ist die Linie aber in den meisten Spektren zu erkennen.

Man sieht, daß in der 90-proz. Säure undissoziierte Säure und Anion nebeneinander vorliegen. Wenn man die niedrigen Frequenzen betrachtet, erkennt man besonders gut, daß bei dieser Konzentration noch der Anteil der undissoziierten Säure überwiegt. Bei der 80-proz. Lösung sind nur noch schwache Anzeichen für die nicht in Ionen zerfallene Säure zu finden. Bei 70 % Säuregehalt treten dann im Spektrum keine Merkmale für das Säuremolekül mehr auf, so daß man annehmen darf, daß bei dieser Konzentration die Säure vollständig dissoziiert ist.

### b) Raman-Spektrum des Methansulfonsäure-anhydrids

Das Anhydrid wurde im geschmolzenen Zustande aufgenommen. Die vermessenen Frequenzen und ihre Zuordnung sind in Tafel 2 zusammengestellt.

Tafel 2. Raman-Spektrum des Methansulfonsäure-anhydrids

Frequenz	Zuordnung	Frequenz	Zuordnung
257 (3)	$\delta$ -Gerüst	770 (0)	$\nu_{as}$ CS
303 (4)	$\delta$ -Gerüst	799 (3)	$\nu_s$ CS
356 (2)	$\delta$ -Gerüst	989 (1)	$\rho_{s+as}$ CH <sub>3</sub>
470 (0)	$\delta$ -Gerüst	1197 (6)	$\nu_s$ SO
508 (3)	$\delta$ SO	1355 (2)	$\nu_{as}$ SO
535 (0)	$\delta$ SO	1420 (2)	$\delta_{s+as}$ CH <sub>3</sub>
617 (0)	$\nu_{as}$ S-O-S ?	2955 (6)	$\nu_s$ CH <sub>3</sub>
661 (5)	$\nu_s$ S-O-S	3036 (3)	$\nu_{s+as}$ CH <sub>3</sub>

Vom Standpunkt der Molekülspektroskopie aus ist das Methansulfonsäure-anhydrid bereits ein verhältnismäßig kompliziertes Molekül. Chemisch entsteht es durch Wasserabspaltung aus 2 Moll. Säure. Bei der Deutung des Spektrums erscheint es uns am geeignetsten, die Verbindung ebenfalls als aus 2 Moll. Säure aufgebaut zu betrachten. In der Tat zeigen die Spektren der Methansulfonsäure und des Anhydrids sehr viel Ähnlichkeit.

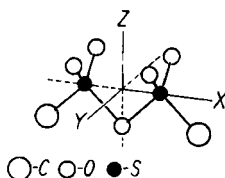
Die inneren Frequenzen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe stimmen in den Spektren beider Stoffe bis auf wenige  $\text{cm}^{-1}$  überein. Beim Anhydrid bleibt also die Symmetrie  $\text{C}_{3v}$  der  $\text{CH}_2\text{X}$ -Gruppe genau so erhalten wie bei der Säure. Da die beiden Methylgruppen im Molekül ziemlich weit auseinander stehen, koppeln ihre Frequenzen nicht miteinander.

Auch die Gerüstschwingungen beider Verbindungen sind sehr ähnlich. Die starke Frequenz im Anhydridspektrum bei 1197 und die schwächere bei 1355  $\text{cm}^{-1}$  lassen sich eindeutig den symmetrischen und antisymmetrischen SO-Valenzschwingungen der Sulfurylgruppen zuordnen. (In der Säure ist die symmetrische Schwingungsfrequenz durch Wasserstoffbrückenbildung erniedrigt; vergl. hierzu ihr Esterspektrum<sup>1d</sup>). Eine Aufspaltung der Schwingungen infolge des doppelten Auftretens der  $\text{SO}_2$ -Gruppe im Molekül bleibt ebenso aus wie bei den Frequenzen der Methylgruppe. Die CS-Valenzschwingung liegt in der Methansulfonsäure bei 774, im  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ -Anion bei 790  $\text{cm}^{-1}$ . Wir ordnen deshalb die mittelstarke Frequenz bei 799  $\text{cm}^{-1}$  im Anhydrid der symmetrischen CS-Valenzschwingung zu. Die sehr schwache Linie bei 770  $\text{cm}^{-1}$  dürfte dann als antisymmetrische CS-Valenzschwingung anzusprechen sein. Die Zuordnung der SO-Deformationsschwingungen und der Deformationsschwingungen des Gerüsts (siehe Tafel 2) ergibt sich klar aus Analogieschlüssen zu den Spektren aller bereits besprochener Verbindungen<sup>1,4</sup>). Durch Vergleich lassen sich nicht so ohne weiteres die sehr schwache Linie bei 617 und die starke Frequenz bei 661  $\text{cm}^{-1}$  deuten. Während die erste Linie evtl. noch als SO-Deformationsschwingung angesprochen werden könnte, ist diese Zuordnung für die zweite starke Linie auf Grund der Frequenzhöhe auszuschließen\*). Da wir bis jetzt keine Frequenz der symmetrischen Schwingung der beiden Schwefelatome (einschließlich der mit ihnen verbundenen anderen Atome) gegen das zentrale Sauerstoffatom zugeordnet haben, halten wir die Deutung der starken Linie bei 661  $\text{cm}^{-1}$  für diese Schwingung für gegeben. Für die schwache Frequenz bei 617  $\text{cm}^{-1}$  stellen wir die Zuordnung als entsprechende antisymmetrische Schwingung zur Diskussion.

Ehe wir die zuletzt getroffenen Frequenzzuordnungen weiter stützen, wollen wir kurz die Struktur des Gerüsts des Methansulfonsäure-anhydrids betrachten. Eine exakte Strukturbestimmung ist ohne Polarisationsmessungen oder ohne ein IR-Spektrum bis hinab zu den tiefen Frequenzen nicht möglich. Immerhin erlaubt unser Spektrum einige Aussagen. Ebene Strukturen erscheinen undiskutabel, da sie bis jetzt in noch keiner Verbindung mit vierbindigem Schwefel angetroffen worden sind. Außerdem sind in der für eine

\*) Der kürzlich von Hofmann und Andress<sup>5</sup>) geäußerten Ansicht, daß SO-Deformationsschwingungen bei 700 und 800  $\text{cm}^{-1}$  liegen, können wir uns nicht anschließen.

ebene Struktur wahrscheinlichen Punktgruppe  $D_{2h}$  nur 6 Schwingungen ramanaktiv, während wir 12 Linien finden. Die symmetrischste räumliche Struktur mit gerader, nicht gewinkelter S–O–S-Kette gehört zur Punktgruppe  $C_{2h}$ , für die im vorliegenden Fall 9 Schwingungen ramanaktiv sind. Auch diese Form kann auf Grund der Linienzahl ausgeschlossen werden. Überhaupt erscheinen uns Strukturen mit nicht gewinkelter S–O–S-Kette unwahrscheinlich. Bei einem S–O–S-Winkel von  $180^\circ$  wäre nämlich eine stärkere Kopplung der Frequenzen der beiden im Molekül vereinten  $CSO_2$ -Gruppen zu erwarten. Im Spektrum deutet aber lediglich das Auftreten zweier CS-Valenzfrequenzen auf eine geringfügige Kopplung hin. Weder bei den SO-Valenz- noch bei den SO-Deformationsschwingungen konnte die bei stärkerer Kopplung zu erwartende größere Anzahl von Frequenzen gefunden werden. Auch die Deformationsschwingungen des Gerüsts lassen kein Anzeichen für Kopplung erkennen. Demnach ist das Vorliegen einer gewinkelten S–O–S-Kette sehr wahrscheinlich. Die für diesen Fall höchstmögliche Symmetrie wäre die der Punktgruppe  $C_{2v}$ . Bei ihr ist die Kette C–S–O–S–C in Zickzackform in einer Ebene angeordnet. Die 4 Sulfonylsauerstoffe sitzen so an den Schwefel-



Abbild. 2. Zur Struktur des Gerüsts des Methansulfonsäure-anhydrids (vergl. I. c.<sup>7)</sup>)

atomen, daß sie sowohl zu der durch den Brückensauerstoff gehenden zweizähligen Achse und zu der durch diese Achse gehende Ebene als auch zur Kettenebene symmetrisch liegen (Abbild. 2). Wir halten eine solche Struktur für das Gerüst des Methansulfonsäureanhydrids für wahrscheinlich. Die in Tafel 2 gebrauchten Bezeichnungen symmetrisch und antisymmetrisch beziehen sich hierauf. Gestützt wird unsere Ansicht durch die raman spektroskopischen Untersuchungen von H. Gerding und C. v. d. Linden<sup>7)</sup> am Pyrosulfurylchlorid. Sie finden dort, gesichert durch Polarisationsmessungen, ebenfalls die Symmetrie  $C_{2v}$ . Ihre Struktur erhält man, wenn man in Abbild. 2 die C-Atome durch Cl-Atome ersetzt.

Die Autoren geben außerdem eine schematische Darstellung der 21 möglichen Schwingungsformen. Genau wie wir beim Methansulfonsäureanhydrid, finden sie durch geringe Kopplung über die S–O–S-Brücke bedingte zufällige Entartungen von symmetrischen und antisymmetrischen Schwingungen.

Wenden wir uns nun noch einmal der Zuordnung der Linie bei  $661\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum des Anhydrids zur symmetrischen Valenzschwingung der beiden S-Atome gegen das zentrale Sauerstoffatom zu. Bei einer gewinkelten Anordnung sollte sich der Charakter dieser Schwingung nicht allzusehr von dem der S–OC-Schwingung in den Sulfonsäureestern unterscheiden. Dort lag die betreffende Frequenz bei etwa  $720\text{ cm}^{-1}$ <sup>1d)</sup>. J. Goubeau und R. Warncke<sup>8)</sup> fanden für die entsprechende Schwingung im  $Cl_3SiOSiCl_3$ , dessen Si–O–Si-Winkel ebenfalls gespreizt sein soll, einen Wert von  $718\text{ cm}^{-1}$ . Im Pyrosulfurylchlorid liegt nach Gerding und C. v. d. Linden die symmetri-

<sup>7)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas **61**, 735 [1942].

<sup>8)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **259**, 233 [1949].

sche Schwingung bei 716, die antisymmetrische bei 773  $\text{cm}^{-1}$ . Im festen  $\text{SO}_2$  finden H. Gerding und N. F. Moerman<sup>9)</sup> die S—O—S-Brückenschwingung bei 652  $\text{cm}^{-1}$ . Für die Ester- und  $\text{Cl}_3\text{SiOSiCl}_3$ -Werte kann man keine bessere Übereinstimmung erwarten, da im ersten Fall strukturell, im zweiten massenmäßig andere Verhältnisse vorliegen. Der etwas höhere Wert im Pyrosulfurylchlorid läßt sich durch die Substitution des C durch Cl erklären. Ebenso wie auf die CO-Frequenzen<sup>10)</sup> wirkt der Eintritt eines Cl-Atoms ins Molekül auch auf die SO-Schwingungen frequenzerhöhend. So liegen auch die SO-Valenzfrequenzen des Pyrosulfurylchlorids (1221 und 1446  $\text{cm}^{-1}$ ) höher als die entsprechenden Frequenzen im Anhydrid oder etwa in den Estern. Ob die bei weitem größere Differenz der beiden den antisymmetrischen S—O—S-Valenzschwingungen zugeordneten schwachen Linien (617 im Anhydrid, 773  $\text{cm}^{-1}$  im Pyrosulfurylchlorid) nur diesem Substitutionseffekt zuzuschreiben ist, ist zweifelhaft. Es soll auf diese Frage hier aber nicht näher eingegangen werden. Aus all dem Gesagten ergibt sich, daß unsere Zuordnung der starken Frequenz bei 661  $\text{cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum des Methansulfonsäure-anhydrids zur symmetrischen S—O—S-Valenzschwingung sinnvoll und äußerst wahrscheinlich ist.

### Beschreibung der Versuche

#### A. Präparatives

Methansulfonsäure (100-proz.): Die Säure wurde durch Verseifen von  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  und anschließende mehrfache Vakuumdestillation gewonnen. Dabei trat stets ein mit Schwefel verunreinigter Vorlauf auf. Der Schwefel setzte sich zum Teil in der Destillationsapparatur fest und mußte vor dem Übergehen des Reinproduktes entfernt werden. Sdp. 148°. Ausb. 79%, bezogen auf eingesetztes Methansulfonsäurechlorid.

Die Konzentrationskontrolle erfolgte acidimetrisch.

Die 90-, 80-, 70-, 60-, 50-, 40-, 30-, 20- und 10-proz. Lösungen wurden durch Einfließenlassen der um jeweils 10% höher konzentrierten Säure in die entsprechende Menge Wasser hergestellt.

Methansulfonsäure-anhydrid: Das erforderliche methansulfonsaure Silber wurde wie folgt hergestellt: Silbernitrat wurde im Dunkeln mit Natriumhydrogencarbonat zu Silbercarbonat umgesetzt, das in geringem Überschuß zu verdünnter Methansulfonsäure gegeben wurde. Nach beendeter Gasentwicklung wurde filtriert und eingedampft. Ein mit der Zeit ausfallender schwarzer Niederschlag wurde abgesaugt. Aus der sich wiederum dunkel färbenden Mutterlauge kamen rein weiße Kristalle, die bei 110° getrocknet wurden. Ausb. 78%, bezogen auf Methansulfonsäure. Nach O. C. Billeter<sup>11)</sup> wurde dann ein geringer Überschuß methansulfonsaures Silber mit Methansulfonsäurechlorid 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt und anschließend durch einen beheizten Kühler das gebildete Anhydrid i. Vak. abdestilliert. Sdp.<sub>4</sub> 125°; Schmp. 71°. Ausb. 61%, bezogen auf Methansulfonsäurechlorid.

B. Aufnahmetechnik: Die Raman-Spektren wurden in der früher beschriebenen Apparatur<sup>12)</sup> (vergl. dazu auch l. c.<sup>12)</sup>) aufgenommen.

Für die Aufnahme des Methansulfonsäure-anhydrids benutzten wir eine Mantelkuvette, deren Mantel von 80° warmem Wasser durchflossen wurde. Zur Fluorescenzlöschung wurden der Substanz 2 Tropfen frisch dest. Nitrobenzol zugesetzt. Der Methansulfonsäure fügten wir aus dem gleichen Grunde 1 Tropfen Bromwasser bei.

<sup>9)</sup> Z. physik. Chem., Abt. B 85, 216 [1937].

<sup>10)</sup> K. W. F. Kohlrausch, Ramanspektren, Akad. Verl.-Ges., Becker & Erler, K.-G., Leipzig 1943. <sup>11)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 88, 2020 [1905].

<sup>12)</sup> A. Simon, H. Kriegsmann u. E. Steger, Z. physik. Chem. 205, 181, 190 [1956].