

338. Arthur Simon, Heinrich Kriegsmann und Hubert Dutz: Schwingungsspektren von Alkylderivaten der Schwefligen Säure, VI. Mitteil.¹⁾: Raman-Spektren der Alkali-Methylsulfite und Raman- und IR-Spektren einiger Dialkylsulfite

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

(Eingegangen am 2. Juli 1956)

Die Raman-Spektren des festen Li-, Na-, K-Methylsulfits und der methanolischen Lösungen des Li- und Na-Salzes werden mitgeteilt, ebenso die Raman- und IR-Spektren von Dimethyl-, Diäthyl- und Methyläthylsulfite. So weit wie möglich werden Frequenzzuordnungen getroffen. Insbesondere wird versucht, die Schwingungsfrequenzen der Gerüste $-\text{OSO}_2^\ominus$ und $-\text{O}_2\text{SO}$ zu isolieren.

Die Spektren und ihre Diskussion

In den bisherigen Mitteilungen dieser Reihe¹⁾ haben wir die Spektren von Sulfonsäureabkömmlingen diskutiert. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, aus den Spektren der isomeren Alkali-Methylsulfite und des Dimethyl-, Diäthyl- und Methyläthylsulfits die Frequenzen der Gerüste $-\text{OSO}_2^\ominus$ und $-\text{O}_2\text{SO}$ zu isolieren und so weit wie möglich den einzelnen Schwingungsformen zuzuordnen. Während Messungen an den Alkali-Methylsulfiten bis jetzt nicht bekannt sind, haben sich verschiedene Autoren bereits mit den Raman-Spektren der symmetrisch substituierten Dialkylsulfite beschäftigt²⁻⁴⁾. Lediglich die von Vogel-Högler⁴⁾ an Dimethyl-, Diäthylsulfite und den höheren Homologen gemessenen Spektren erscheinen vollständig. Unsere von den ersten beiden Derivaten aufgenommenen Spektren stimmen mit denen von Vogel-Högler bis auf kleine Abweichungen überein. Da aber das jetzt vorliegende Material eine erweiterte Diskussion der Spektren gestattet, sind sie hier mit aufgenommen worden. Das IR-Spektrum von Dimethylsulfite haben H. H. Szmant und W. Emerson⁵⁾ gemessen. Sie geben jedoch nur eine starke SO-Bande bei 1213 cm^{-1} an. Messungen anderer Autoren am Methyläthylsulfite liegen nicht vor.

a) Raman-Spektren der festen Alkali-Methylsulfite

Zur Analyse des Spektrums des Anions $\text{CH}_3\text{OSO}_2^\ominus$ müssen die Raman-Spektren der festen Alkalisalze herangezogen werden, da in wäßriger Lösung sofort Hydrolyse zu CH_3OH und HSO_3^\ominus einsetzt, während in methanolischen Lösungen das Lösungsmittelspektrum einen Teil des Molekülspektrums überdeckt.

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]; d) IV. Mitteil.: ebenda 89, 2378 [1956]; e) V. Mitteil.: A. Simon u. H. Kriegsmann, ebenda 89, 2384 [1956], vorstehend.

²⁾ H. Nisi, Jap. J. Physics 6, 1 [1930].

³⁾ F. Matossi u. H. Aderhold, Z. Physik 68, 683 [1931].

⁴⁾ R. Vogel-Högler, Acta physica austriaca 1, 323 [1948].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 78, 454 [1956].

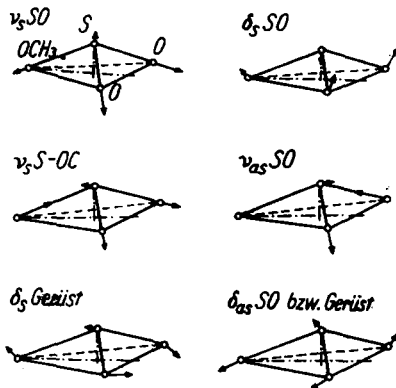
Tafel 1 gibt die Raman-Spektren der festen Alkali-Methylsulfite wieder. Wir haben bereits bei den festen Alkali-Alkylsulfonaten gesehen, daß im festen Zustand das Kation die Anionenfrequenzen mehr oder minder beeinflusst^{1a,c}. Ein ähnliches Bild bietet sich uns hier:

Tafel 1. Raman-Spektren der festen Alkali-Methylsulfite

$\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Li}$	$\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Na}$	$\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{K}$	Zuordnung
281 (00?)	276 (0bd)	282 (00?)	δ-Gerüst
440 (1d)	409 (1)	420 (5)	
489 (1d)	435 (4d)	447 (1)	
587 (2d)	570 (5d)	558 (4d)	δSO
679 (2d)	660 (0d)	—	$\nu_2 \text{S-CO}$
715 (4)	670 (6d)	645 (4d)	
987 (1d)	992 (1d)	992 (1d)	ρCH_3 oder νCO
1006 (1d)	1011 (0d)	1011 (1d)	
1037 (1d)	1039 (2)	—	
—	1056 (0)	—	$\nu_3 \text{SO}$
1062 (5)	1075 (7)	1056 (7)	
1083 (1bd)	1103 (2d)	1092 (2d)	ρCH_3
—	1119 (1d)	1105 (2d)	
1164 (00d?)	1177 (0d)	1157 (0d)	$\nu_{as} \text{SO}?$
1453 (1sbd)	1439 (0bd)	1462 (1bd)	δ CH_3
2833 (5)	1465 (1bd)	2828 (4)	
2885 (0d)	2830 (5)	—	νCH_3 bzw. $2 \times \delta \text{CH}_3$
—	2895 (0sd)	—	
2939 (7)	2937 (5)	2934 (2d)	
—	2968 (0)	2960 (1)	
3006 (4)	3000 (4)	2998 (2d)	

Im ganzen zeigen die drei Spektren eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Dem Fehlen einiger im Na-Salz schwach auftretender Linien in den beiden anderen Spektren darf keine große Bedeutung beigemessen werden, da das Spektrum des Na-Methylsulfits den geringsten Untergrund zeigt und so evtl. hier-noch Linien zur Beobachtung kommen, die beim Li- und K-Salz im Untergrund verschwinden.

Ähnlich wie in den bereits besprochenen Fällen¹⁾ kann man hier in erster Näherung die Schwingungen des Gerüsts SO_2X mit $\text{X} = \text{OCH}_3$ von denen der Methoxylgruppe abtrennen. Die Schwingungsformen für SO_2X (Symmetrie C_2) gibt schematisch Abbild. 1 wieder⁶⁾. Bei den ersten 5 Schwingungen ist klar erkenntlich, welche Feder- bzw. Winkelkräfte vorwiegend bean-

Abbild. 1. Schematische Schwingungsformen XYZ_2 pyramidal

⁶⁾ G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, 6th Printing, D. Van Nostrand Company, Suc. New York, Toronto, London 1954.

spricht werden. Bei der 6. Schwingung, die an sich als antisymmetrische SO-Deformationsschwingung zu erwarten wäre, scheint dagegen außer dem Winkel O-S-O das gesamte Gerüst schon merklich beteiligt zu sein.

Auf Grund unserer Erfahrungen mit den bereits untersuchten Molekülen^{1,7)}, lassen sich für die einzelnen Schwingungen etwa folgende Frequenzbereiche voraussagen:

$\nu_s \text{SO}$	} ca. 1000–1200 cm^{-1}	$\delta_s \text{SO}$	} ca. 500–600 cm^{-1}
$\nu_{as} \text{SO}$		δ_s -Gerüst	
$\nu_s \text{S-OC}$	ca. 700 cm^{-1}	δ_{as} -Gerüst	} ca. 200–500 cm^{-1}

An inneren Schwingungen der Methoxylgruppe sind zu erwarten (vergl. l. c. ^{6,8)}):

$\nu_s \text{CH}_3$	} ca. 2900–3000 cm^{-1}	$\rho_s \text{CH}_3$	} ca. 850–1250 cm^{-1}
$\nu_s \text{CH}_3$		$\rho_{as} \text{CH}_3$	
$\nu_{as} \text{CH}_3$		$\nu_s \text{CO}$	
$\delta_s \text{CH}_3$	} ca. 1350–1450 cm^{-1}		
$\delta_s \text{CH}_2$			
$\delta_{as} \text{CH}_3$			

Zu diesen Schwingungen kommen noch bei Kopplung beider Gruppen: $\delta \text{C-O-S}$ bei ca. 400 cm^{-1} und im Falle behinderter Drehbarkeit um die C-O-S-Bindung 2 Torsionsschwingungen, deren Frequenzen sich nach der Höhe der Potentialschwellen richten, die aber sehr wahrscheinlich ebenfalls unter 500 cm^{-1} liegen dürften.

Tafel 1 zeigt, daß im Bereich der CH_3 -Valenzfrequenzen 4 bzw. 5 statt der erwarteten 3 Linien auftreten. In Analogie zum Methanol^{6,8)} läßt sich die Frequenzvermehrung hier damit erklären, daß Obertöne der CH_3 -Deformationsschwingungen mit CH_3 -Valenzschwingungen koppeln und dadurch so an Intensität gewinnen, daß sie im Raman-Spektrum z. T. sehr intensiv auftreten.

Die CH_3 -Deformationsfrequenzen zwischen ca. 1350 und 1450 cm^{-1} erscheinen wie bei den schon untersuchten Verbindungen nur teilweise im Spektrum.

Im mittleren Frequenzbereich zwischen 900 und 1200 cm^{-1} treten in allen 3 Salzen mehr Linien auf, als zu erwarten sind. Fermi-Resonanz von Fundamental- und Oberschwingungen wie im oberen Frequenzbereich erscheint hier kaum möglich, vor allem nicht gleich in mehreren Fällen. Sicher zuordnen lassen sich hier nur auf Grund ihrer Intensität und Schärfe die starken Frequenzen bei 1062, 1075 bzw. 1056 cm^{-1} zur symmetrischen SO-Valenzschwingung.

Für die Linienvermehrung sind hier dieselben Ursachen verantwortlich, die wir bei der Betrachtung der Spektren der festen Methansulfonate diskutiert haben^{1a)}. Allerdings ist hier neben der Kopplung der Schwingungen von Molekülen in der gleichen Einheitszelle dem Auftreten von Rotationsisomeren erhöhte Beachtung zu schenken, da diese hier bei behinderter Drehbarkeit um die S-OC-Achse sehr gut möglich sind.

⁷⁾ A. Simon u. H. Kriegsmann, Z. physik. Chem. 204, 369 [1955].

⁸⁾ K. W. F. Kohlrausch, Ramanspektren, Akad. Verl.-Ges. Becker & Erler, K.-G., Leipzig 1943.

Die Zuordnung der schwachen diffusen Linien um 1165 cm^{-1} zur antisymmetrischen SO-Valenzschwingung erfolgte in Analogie zu den bereits diskutierten Spektren¹⁾. Es ist aber auch möglich, daß eine der unweit tiefer liegenden Frequenzen dieser Schwingungsform zuzuordnen ist.

Die Schwingungsform, bei der hauptsächlich die Federkraft der S-O-Einfachbindung beansprucht wird, ordnen wir den intensiven Frequenzen um 670 cm^{-1} zu, in Übereinstimmung mit der Lage der betreffenden Linien in den Spektren der Sulfonsäureester^{1d)} und der Dialkylsulfite (vergl. auch l.c.⁷⁾). Aus den obengenannten Gründen spaltet in 2 Fällen auch diese Frequenz in 2 Komponenten auf. Ebenfalls aus Analogieschlüssen erfolgte die Zuordnung der SO-Deformationsschwingung. Zusammenfassend kann festgestellt werden: Gesichert erscheinen neben den Zuordnungen der CH_3 -Valenz- und Deformationsschwingungen die der symmetrischen SO-Valenzschwingung bei ca. 1070 , der S-OC-Valenzschwingung bei ca. 670 und der SO-Deformationsschwingungen bei ca. 570 cm^{-1} . Für die anderen Schwingungsformen können nur jeweils die betreffenden Frequenzgebiete angegeben werden.

b) Raman-Spektren von methanolischen Li- und Na-Methylsulfidlösungen

Vom Li- und Na-Salz haben wir auch gesättigte methanolische Lösungen spektroskopiert. Es gelang nicht, vom K-Salz eine optisch leere Lösung zu erhalten, während es beim Na-Salz erforderlich war, überschüssiges SO_2 einzublasen, damit die Lösung über längere Zeit klar blieb. Die Lösungsspektren zeigt Tafel 2. Der einzige bemerkenswerte Unterschied zwischen beiden

Tafel 2. Raman-Spektren von $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Na}$ und $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Li}$ in Methanol

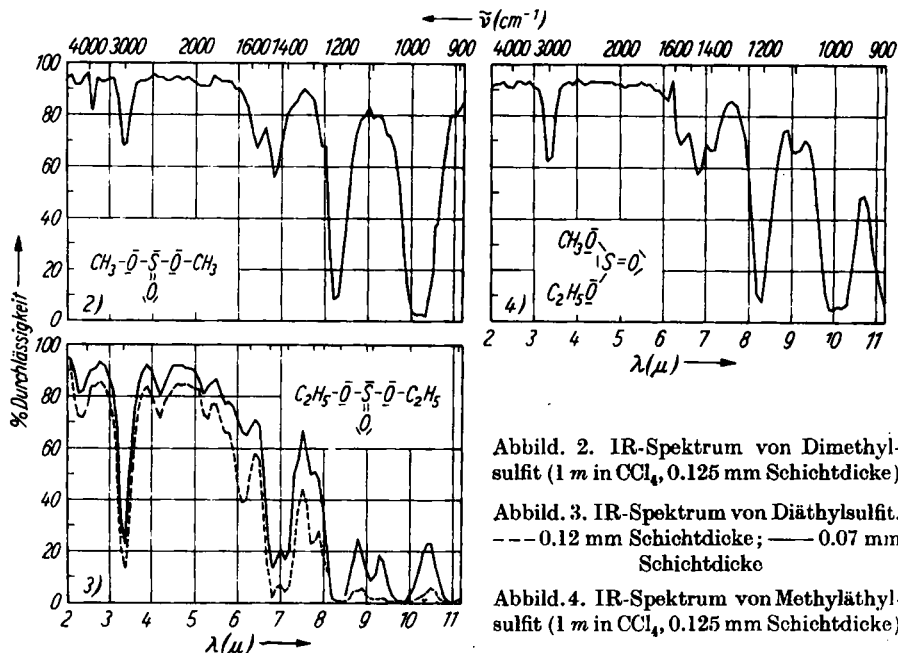
$\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Na}$	$\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Li}$	Zuordnung
284 (2d)	283 (1d)	} δ Gerüst
430 (5b)	426 (2d)	
559 (4d)	555 (1d)	δ SO
663 (4d)	673 (1d)	ν S-OC
1005 (0)	—	ρ CH_3 oder ν CO ?
1039 (10b)	1037 (10b)	} Methanol
1114 (3d)	1114 (2)	
1152 (4)	—	SO_2
—	1164 (2)	Methanol
1464 (10b)	1465 (8b)	} Methanol
2835 (9)	2835 (9)	
2879 (0 ?)	—	
2946 (8)	2944 (9)	
2997 (4)	2996 (5)	

Spektren ist die verhältnismäßig große Differenz zwischen den Linien bei 663 bzw. 673 cm^{-1} . Sie liegt trotz des diffusen Charakters der Linien doch außerhalb der Meßgenauigkeit. Wahrscheinlich macht sich hier der im Festkörperspektrum bei weitem mehr ausgeprägte Kationeneinfluß geltend. Für Rota-

tionsisomerie bietet das Lösungsspektrum keinen Anhalt. Im Gebiet um 1038 cm^{-1} werden alle Frequenzen durch die sehr starke und breite überexponierte Methanolfrequenz überdeckt, darunter auch die symmetrische SO-Valenzschwingung.

c) Raman- und IR-Spektren von Dimethyl-, Diäthyl- und Methyläthylsulfid

Die IR-Spektren zeigen die Abbild. 2–4, die vermessenen Raman- und IR-Frequenzen die Tafeln 3 und 4.



Abbild. 2. IR-Spektrum von Dimethylsulfid (1 m in CCl_4 , 0.125 mm Schichtdicke)

Abbild. 3. IR-Spektrum von Diäthylsulfid. --- 0.12 mm Schichtdicke; — 0.07 mm Schichtdicke

Abbild. 4. IR-Spektrum von Methyläthylsulfid (1 m in CCl_4 , 0.125 mm Schichtdicke)

Vogel-Högler⁴⁾ hat bereits die Frequenzen der Alkoxygruppen unter Zugrundelegen eines umfangreichen Vergleichsmaterials ausgesondert. Wir haben diese Ergebnisse übernommen und die Schwingungen, an denen maßgeblich die Alkoxygruppen beteiligt sind, in Tafel 3 mit OR gekennzeichnet. Es ergibt sich, daß im Methyläthylsulfid die Alkoxyfrequenzen sich entweder an die des Dimethyl- oder die des Diäthylsulfits anlehnen, soweit die Linien nicht diesen beiden Molekülen gemeinsam sind und dann natürlich auch im Methyläthylsulfid an der gleichen Stelle erscheinen. Diese jeweils gute Übereinstimmung der Methoxy- und Äthoxyfrequenzen kann als ein Zeichen für geringe Kopplung zwischen den beiden Alkoxygruppen im Methyläthylsulfid gewertet werden. Daß auch in den symmetrisch substituierten Derivaten nur geringe Kopplung zwischen den Alkoxygruppen besteht, geht aus der verhältnismäßig geringen Linienzahl hervor.

Aus den Esterspektren lassen sich nach Abtrennung der Alkoxyfrequenzen und einer tiefen Frequenz, die der Deformationsschwingung des gesamten

Tafel 3. Raman-Spektren der Dialkylsulfite

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}$	$\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SO}$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}$	Zuordnung
255 (4sb)	212 (1d)	206 (3b)	δ Gerüst
300 (2sb)	266 (3sb)	326 (4sb)	δ Gerüst $\text{SO}(\text{O}-)_2$
	340 (4)	375 (3b)	OR
415 (5)	418 (3)		OR
448 (5)	447 (4b)	440 (4)	δ Gerüst $\text{SO}(\text{O}-)_2$
582 (9)	584 (8)	587 (6)	δ SO
694 (7sb)	697 (5b)	unter 725 (5sbd)	ν S—OC
738 (12sb)	735 (9sb)	725 (10b)	ν S—OC
	819 (1)	817 (2)	OR
	892 (2)	881 (3)	OR
958 (4b)	966 (3)	902 (1)	OR
992 (4b)	1010 (3sb)	1014 (5b)	OR
	1115 (5)	1104 (9)	OR
1161 (2d)	1161 (1b)		OR
1209 (8b)	1209 (8b)	1210 (8b)	ν SO
	1291 (1b)	1290 (4b)	OR
	1370 (0)	1367 (1)	OR
	1398 (1)	1395 (2)	OR
1434 (2b)		1456 (10)	OR
1464 (5b)	1462 (7sb)	1478 (2)	OR
	2726 (1)	2722 (2)	} Kombinations- schwingung
		2773 (2)	
2837 (3)	2837 (4)		OR
	2878 (4)	2875 (4)	OR
	2900 (5)	2900 (4)	OR
2952 (10)	2945 (9b)	2936 (10)	OR
	2984 (5)	2982 (10)	OR
3025 (5b)	3027 (2b)		OR

Tafel 4. IR-Spektren der Dialkylsulfite

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}$	$\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SO}$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}$
	890 (st.)	901 (s. st.)
940/953 (s. schw.)		
971/990 (s. st.)	980 (s. st.)	
	1000/1010 (s. st.)	1010 (s. st.)
1099 (schw.)	1099 (schw.)	1099 (m.)
1205/1220 (s. st.)	1205 (s. st.)	1205 (s. st.)
1250/1276 (s. schw.)		1266 (schw.)
		1299 (s. schw.)
	1398/1408 (schw.)	1389 (m.)
1471 (m.)	1471 (m.)	1471 (m.)
		1754 (schw.)
2941/		2941 (st.)
3030 (m.)	3030 (m.)	
3845 (schw.)		
		4546 (m.)

Gerüsten COSOOC zuzuordnen ist, eindeutig die Frequenzen des Gerüsten SOX_2 mit $\text{X} = \text{OCH}_3$ bzw. OC_2H_5 bestimmen. Die Schwingungsformen dieses Gerüsten ergeben sich aus Abbild. 1, wenn man dort OCH_3 durch O und die

beiden O durch OCH_3 ersetzt. Von den 6 Schwingungen ist eine als SO-Valenzschwingung, 2 sind als S-OC-Valenzschwingungen, eine als SO-Deformationschwingung und 2 als Deformationsschwingungen des Gerüstes SOX_2 aufzufassen. Die Zuordnung der einzelnen Frequenzen zu den Schwingungsformen ergibt sich ohne weiteres aus unseren bisherigen Betrachtungen¹⁾. Vogel-Högler hat durch Polarisationsmessungen am Dimethylsulfid festgestellt, daß keine der Gerüstfrequenzen depolarisiert ist. Das bedeutet, daß die für die $\text{SO}(\text{O}-)_2$ -Gruppe wahrscheinliche Symmetrie C_2 durch die Substitution gestört wird und kein Symmetrieelement mehr vorliegt.

Im IR-Spektrum tritt im gemessenen Bereich von den Gerüstschwingungen nur die SO-Valenzschwingung bei 1205 cm^{-1} auf. Alle anderen Frequenzen sind als Schwingungen der Alkoxygruppen oder als Kombinations- bzw. Obertöne zu deuten.

Beschreibung der Versuche

A. Präparatives

Alkali-Methylsulfite: Die Alkali-Methylsulfite wurden in Anlehnung an die Vorschrift von A. Rosenheim und O. Liebknecht⁹⁾ analog dem Na-Methylsulfid hergestellt (vergl. l. c.⁷⁾).

Gehaltsbestimmung (Werte in %):

	berechnet		gefunden	
	Alkali	SO_2	Alkali	SO_2
$\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Li}$	6.80	62.79	7.49, 7.52	61.46, 61.20*
$\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Na}$	19.49	54.24	19.48, 19.40	54.29, 54.24
$\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{K}$	29.13	47.74	29.03, 28.99	47.79, 47.93

Li und Na wurden als Sulfat, K als Perchlorat bestimmt.

SO_2 titrierten wir nach Lösen der Salze in abgemessener mit HCl angesäuerter Jodlösung mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Dialkylsulfite: Die Dialkylsulfite wurden nach W. Voss und E. Blanke¹⁰⁾ aus SOCl_2 und den betreffenden Alkoholen hergestellt. Beim Methyläthylsulfid wurde als Zwischenprodukt Chlorsulfinsäure-äthylester isoliert.

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}$, Sdp.₇₆₀ 126° ; n_D^{20} 1.4099; Ausb. 70% d. Th.

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}$, Sdp.₇₆₀ 158° ; n_D^{20} 1.4155; Ausb. 75% d. Th.

$\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SO}$, Ausb. 75%, bez. auf Chlorsulfinsäureester; 61%, bez. auf Thionylchlorid. Sdp.₅ 30° ; n_D^{20} 1.4135.

B. Aufnahmetechnik: Für die Raman-Aufnahmen wurden die in l. c.^{1a)} bzw. l. c.¹¹⁾ beschriebenen Geräte benutzt. Die IR-Spektren wurden in der früher^{1b)} beschriebenen Apparatur gemessen.

⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 405 [1898].

^{*}) Die Substanz erhielt auch nach mehrmaliger Herstellung geringe Mengen überschüss. CH_3OLi und sehr wenig Sulfat. Sie ist nach den Analysenergebnissen reichlich 98-proz. an $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Li}$. Da nur wenig Li zur Verfügung stand und die Verunreinigungen im Spektrum nicht auftraten, wurde von weiteren Herstellungs- und Reinigungsversuchen abgesehen. ¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. **485**, 278 [1931].

¹¹⁾ A. Simon, H. Kriegsmann u. E. Steger, Z. physik. Chem. **205**, 181, 190 [1956].