

350. Arthur Simon und Heinrich Kriegsmann: Zur Isomerie und Tautomerie der Alkylderivate der Schwefligen Säure

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

(Eingegangen am 18. Juli 1956)

Es wird gezeigt, daß trotz ähnlicher Atomgruppierungen sowohl die Schwingungsspektren der Dialkylsulfite und der isomeren Alkanulfonsäure-alkylester als auch die der Alkali-Methylsulfite und der Alkali-Methansulfonate unterschiedlich genug sind, um jeweils beide Isomere im Spektrum feststellen zu können. Ein Gleichgewicht oder eine Umlagerung der Sulfitderivate in die stabileren Sulfonatderivate konnte auch nach sehr langen Zeiten nicht festgestellt werden.

Die ramanspektroskopische Nachweisgrenze von Methansulfonsäure-methylester in Dimethylsulfit beträgt 2–3%. Die Konstitution des Methylsulfit-Ions wird diskutiert.

Die Untersuchungen zur Tautomerie der Schwefligen Säure, insbesondere die Arbeiten über die Gleichgewichte in den wäßrigen Lösungen der sauren Sulfit¹⁾, legten es nahe, auch das Verhalten der Alkylderivate der Schwefligen Säure zu studieren. In einer kürzlich erschienenen Mitteilung²⁾ haben wir über die Umlagerungsmechanismen der Schwefligsäure- in Sulfonsäure-Abkömmlinge berichtet und dabei festgestellt, daß durch Temperaturerhöhung allein keine mit chemischen Mitteln nachweisbare Umlagerung der Sulfitabkömmlinge in Sulfonsäurederivate erfolgt, während bei Zusatz von Agenzien (CH_3J , KJ usw.) stets die stabilere Sulfonatform auftritt. Es ergab sich nun die Frage, ob sich die Dialkylester und die alkylschwefligsauren Salze – evtl. unter Einwirkung des Lichtes – in die stabileren Sulfonatabkömmlinge umlagern. Die chemische Analyse kann hier kein klares Bild schaffen, da bei der Verseifung von Dialkylsulfit stets ein kleiner Prozentsatz (4–5%) Sulfonat entsteht, das nach H. Baggesgaard-Rasmussen³⁾ durch Einwirkung von Dialkylsulfit auf bereits gebildete Sulfitonen erzeugt wird (vergl. auch l. c.²⁾). Dieser Sulfonatgehalt könnte aber ebensogut auf einen geringen Gehalt von Sulfonsäureester im Dialkylsulfit hindeuten. Zudem erklären F. Matossi und H. Aderhold⁴⁾ das Verschwinden einer anfangs vorhandenen Fluoreszenz im Dimethylsulfit bei der ramanspektroskopischen Untersuchung mit einer Umlagerung dieser Substanz in den isomeren Methansulfonsäure-methylester. Wir haben deshalb die Raman- und IR-Spektren der isomeren Ester und Ester-salze aufgenommen. Die Diskussion der einzelnen Spektren erfolgte in einigen vorhergehenden Mitteilungen⁵⁾.

¹⁾ A. Simon u. K. Waldmann, Z. anorg. allg. Chem. 281, 113, 135 [1955]; 283, 359 [1956]; 284, 36, 47 [1956].

²⁾ A. Simon, R. Paetzold u. H. Kriegsmann, Chem. Ber. 89, 883 [1956].

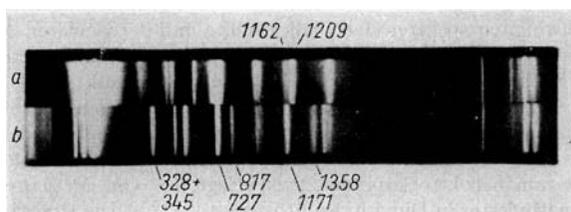
³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 1069 [1919].

⁴⁾ Z. Physik 68, 683 [1931].

⁵⁾ A. Simon u. H. Kriegsmann (u. H. Dutz) Chem. Ber. a) 89, 1718 [1956]; b) 89, 1883 [1956]; c) 89, 1990 [1956]; d) 89, 2378 [1956]; e) 89, 2384 [1956]; f) 89, 2390 [1956]; g) 89, 2442 [1956].

Die spektroskopischen Untersuchungen und ihre Diskussion

Als isomere Verbindungen bestehen die Sulfonat- und Sulfitabkömmlinge aus sehr ähnlich gebauten Atomgruppen. Diese Gruppen haben, wie wir zeigen konnten^{5, 6)}, sehr ähnliche Spektren. Deshalb mußte zunächst geprüft werden, ob die Spektren der einzelnen Isomeren unterschiedlich genug sind, um zu ihrer Identifizierung nebeneinander dienen zu können. In Abbild. 1



Abbild. 1. Raman-Spektren der isomeren Dimethyl-derivate der Schwefligen Säure; a) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}$; b) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$

sind die Raman-Spektren des Dimethylsulfits und des Methansulfonsäure-methylesters gegenübergestellt. Man erkennt, daß die stärksten Linien des Sulfonsäureesters bei 727 und bei 1171 cm^{-1} nur wenig geeignet sind, um die Verbindung im Dimethylsulfit nachzuweisen, da sie weitgehend mit Linien des Sulfitderivates zusammenfallen. Dagegen werden die etwas schwächeren Sulfonsäureester-Frequenzen bei 328 und 345 cm^{-1} , bei 817 cm^{-1} und bei 1358 cm^{-1} nicht von Linien des Dimethylsulfits überdeckt. Sie können deshalb in unserem Falle zur Identifizierung herangezogen werden. In den IR-Spektren (vergl. l. c. ^{5d, f)}) eignen sich besonders die Sulfonsäureester-Banden bei 1176 cm^{-1} und 1370 cm^{-1} zum Nachweis der Substanz im Dimethylsulfit. Bei den Methyl-äthyl- und den Diäthyl-Derivaten sind die Verhältnisse infolge der größeren Linienzahl etwas unübersichtlicher. Aber bei näherer Betrachtung kann man auch hier unterschiedliche Merkmale finden.

Nachdem wir festgestellt hatten, daß rasche Umlagerungen nicht nachzuweisen sind, haben wir durch Zumischen von Methansulfonsäure-methylester zu Dimethylsulfit (beide frisch destilliert) die Nachweisgrenze im Raman-Spektrum festgelegt. Tafel 1 gibt die Ergebnisse wieder.

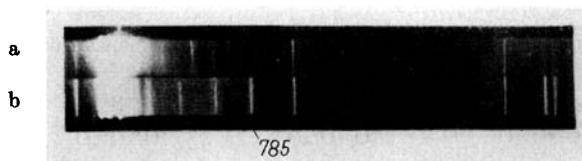
Tafel 1. Ramanspektroskopischer Nachweis von $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OCH}_3$ in $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}$

Vol. % $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OCH}_3$	Merkmale für das Auftreten von $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OCH}_3$
1	keine
2	Raum zwischen 1162 und 1209 im $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}$ -Spektrum leicht unscharf durch 1171 ?
3	Zwischenraum 1162/1209 unscharf, 345 schwach, 1358 sehr schwach
4	Zwischenraum 1162/1209 unscharf, 345 schwach, 1358 schwach, 817 schwach
5	wie 4%

⁶⁾ A. Simon u. H. Kriegsmann, Z. physik. Chem. **204**, 369 [1955].

Außer den bereits zur Identifizierung ausgewählten Frequenzen macht sich, wie die Tafel zeigt, auch die starke Sulfonsäureester-Linie bei 1171 cm^{-1} bemerkbar. Durch ihr Auftreten wird der im reinen Dimethylsulfit-Spektrum verhältnismäßig scharfe Zwischenraum zwischen den Frequenzen bei 1162 cm^{-1} und 1209 cm^{-1} verwischt. Die Auswertung erfolgte visuell. Bei 2-proz. Zusatz ist der Sulfonsäureester noch nicht mit Sicherheit zu erkennen. Ab 3% Gehalt ist die Identifikation eindeutig. Auf eine Wiedergabe der Spektren der Mischungen wurde verzichtet, da die Feinheiten der Aufnahmen auf der Photographie z. T. verloren gehen. Auch das Photometer ist für die untere Nachweisgrenze nicht empfindlich genug. Die schwachen Linien heben sich im Photogramm nicht genügend von den Untergrundschwankungen ab. Auf den Originalplatten sind die Linien einwandfrei zu erkennen.

Auch die Spektren der Alkali-Alkylsulfite und der isomeren Alkali-Alkylsulfonate unterscheiden sich in genügendem Maße, um beide Komponenten nebeneinander erkennen zu können. In Abbild. 2 sind die Spektren der bei-



Abbild. 2. Raman-Spektren der isomeren Kalium-Methyl-derivate der Schwefligen Säure
a) $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{K}$ (fest); b) $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$ (fest)

den K-Methylverbindungen zusammengestellt. Hier, wie auch beim Li- und Na-Salz, müßte im Falle einer Umlagerung des Sulfits in das Sulfonat die CS-Valenzfrequenz bei etwa 790 cm^{-1} im Sulfit-Spektrum einwandfrei zu erkennen sein. Mischaufnahmen wurden bei den Salzpulvern nicht durchgeführt, da die Anregbarkeit von Pulvern stark von der Korngröße und der Lichtdurchlässigkeit abhängt⁷⁾. Ein wirklich homogenes Gemisch wäre bei der Empfindlichkeit der Alkylsulfite, wenn überhaupt, dann nur unter beträchtlichem Aufwand zu erzielen gewesen. Man kann aber in erster Näherung annehmen, daß die Verhältnisse ähnlich liegen wie bei den Estern.

Wir haben alle Ester zuerst in kürzeren, dann in längeren Abständen ramanspektroskopisch untersucht. Nach ca. 6–8 Monaten konnten wir noch kein Anzeichen für eine Umlagerung bemerken. Jedoch nahm bei weiterem Aufbewahren der Flüssigkeiten der Untergrund in den Spektren beträchtlich zu, so daß wir die Versuche nicht fortsetzten.

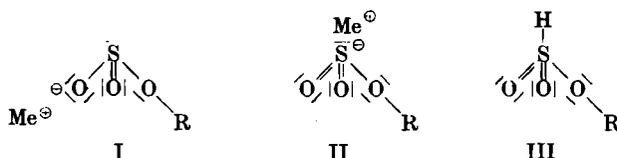
Das Raman-Spektrum des festen Na-Methylsulfits zeigte nach 1 Jahr, die Spektren des Li- und des K-Salzes nach 6 Monaten ebenfalls keinerlei auf eine Umlagerung hindeutende Veränderungen. Die methanolischen Methylsulfit-Lösungen blieben etwa 2 Wochen optisch leer. Auch hier fanden wir trotz laufender Kontrolle keine Umlagerung.

Erscheinungen, wie sie Matossi und Aderhold⁴⁾ beschreiben, konnten wir in keinem Falle feststellen. Auch ihr Spektrum zeigt keinerlei Anzeichen

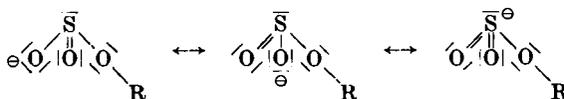
⁷⁾ A. Simon, H. Kriegsmann u. E. Steger, Z. physik. Chem. **205**, 181 [1956].

für einen Sulfonsäureestergehalt; es ist vielmehr ein unvollständiges Dimethylsulfid-Spektrum. Die von den Autoren als CS-Valenzschwingung angesprochene Frequenz bei 733 cm^{-1} ist, wie wir gezeigt haben^{8f, 9)}, der S-O-Valenzschwingung zuzuordnen.

Für die Alkylsulfite werden in der Literatur verschiedene Strukturen diskutiert. So nehmen W. Voss und M. Lax⁸⁾ Struktur I an, einige ältere Autoren jedoch wie C. Schall⁹⁾ und A. Rosenheim und O. Liebknecht¹⁰⁾ bevorzugten eine Struktur mit Metall-Schwefelbindung. Wenn auch nach modernen Anschauungen eine echte kovalente Schwefel-Metallbindung kaum diskutabel erscheint (vergl. z. B. S. V. Ananthakrishnan¹¹⁾), so sind doch Strukturen wie II, die sich von der hypothetischen freien Säure III ableiten, immerhin in Betracht zu ziehen.



Strukturen I und II sind übrigens nichts anderes als Resonanzstrukturen des Alkylsulfid-Anions.



Ob allerdings II einen größeren Anteil zum Gesamtzustand beiträgt oder gar als tautomere Form zu fassen ist, erscheint sehr zweifelhaft, da Dodezettstrukturen mit einem einsamen Elektronenpaar am Schwefel nicht bekannt und nach H. Siebert¹²⁾ auch nicht möglich sind.

Die Spektren sollten im Falle des Auftretens solcher Strukturen, die für die Sulfonsäureester charakteristischen SO-Frequenzen bei ca. 1170 cm^{-1} (stark) und bei ca. 1360 cm^{-1} (mittel) zeigen, da sie entsprechende Atomgruppierung und Bindungsverhältnisse aufweisen. Das einsame Elektronenpaar am Schwefel dürfte die Frequenzlage nur geringfügig beeinflussen (vergl. l. c.⁶⁾). Wie wir aber zeigen konnten^{8f)}, treten statt dessen die durch mesomeren Bindungsausgleich erniedrigten SO-Valenzschwingungen bei ca. 1070 cm^{-1} (stark) und ca. 1160 cm^{-1} (schwach) auf. Dies spricht für die von vornherein wahrscheinlichere Struktur I.

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der Substanzen und ihre Reinheitsprüfung ist ebenso wie die Aufnahmetechnik in unseren früheren Mitteilungen⁵⁾ beschrieben. Die Estermischungen wurden hergestellt, indem wir zu 30 ccm Dimethylsulfid nacheinander jeweils 0.3 ccm Methansulfonsäure-methylester zutropfen ließen, in einem Kolben gut durchmischten und dann die Mischung in die Küvette brachten. Die Spektren der Mischungen zeigten etwas mehr Untergrund als die der reinen Substanzen.

⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1916 [1934].

⁹⁾ J. prakt. Chem. [2] **48**, 241 [1893].

¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 405 [1898].

¹¹⁾ Proc. Indian Acad. Sci. **34** A, 299 [1951].

¹²⁾ Z. anorg. allg. Chem. **275**, 210, 225 [1954].