

ARTHUR SIMON und DIETMAR KUNATH

Über Darstellung und Schwingungsspektren sowie Struktur der Thioschwefelsäure-dialkylester

Aus der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Forschungsstelle Dresden, und dem Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden

(Eingegangen am 19. Dezember 1960)

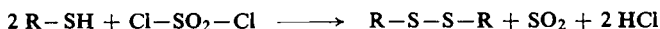
Für einfache Thioschwefelsäure-dialkylester (Alkyl = CH₃, C₂H₅) wird eine neue Darstellungsweise angegeben, die auf der Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Alkanthiol und Alkanol beruht. Die Schwingungsspektren (RE, IR), Dichten, Brechungsindizes und Molrefraktionen werden für CH₃S·SO₂·OCH₃, CH₃S·SO₂·OC₂H₅, C₂H₅S·SO₂·OCH₃ und C₂H₅S·SO₂·OC₂H₅ gemessen. Die Struktur einfacher Thioschwefelsäure-dialkylester wird als R·S·SO₂·O·R diskutiert.

Obwohl Estersalze der Thioschwefelsäure bereits schon im vorigen Jahrhundert dargestellt wurden, ist es vor kurzem erst gelungen, den ersten einfachen Thioschwefelsäure-dialkylester¹⁾ zu synthetisieren. Wir waren also gezwungen, zunächst eine gewisse Anzahl weiterer einfacher Ester dieser Art aufzubauen, um unsere Untersuchungen über die Struktur von Thioschwefelsäurederivaten auch nach dieser Seite ausweiten zu können.

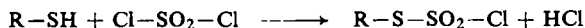
A. DIE BILDUNG VON THIOSCHWEFELSAURE-DIALKYLESTERN

Zur Darstellung einfacher Thioschwefelsäure-dialkylester schlagen wir die partielle Umsetzung von Sulfurylchlorid mit einem Alkanthiol und einem Alkanol vor. Diese Methode hat gegenüber der bekannten Darstellungsweise des Thioschwefelsäure-dimethylesters¹⁾ nach M. SCHMIDT, A. BAUER und H. RAMPF, die die freie Säure mit Diazomethan verestern, den Vorteil, damit auch gemischte Diester herstellen zu können.

Bei Raumtemperatur reagiert Sulfurylchlorid mit Alkanthiolen als Oxydationsmittel und ergibt in glatter Reaktion Dialkyldisulfide und Schwefeldioxyd²⁾:



Führt man diese Umsetzung jedoch bei -78° im Molverhältnis Alkanthiol:Sulfurylchlorid gleich 1:1 durch, so verläuft die Reaktion in folgender Richtung³⁾:



Es entstehen die Chlorthiosulfonsäure-alkylester analog der Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Alkanolen im Molverhältnis 1:1⁴⁾:



¹⁾ M. SCHMIDT, A. BAUER und H. RAMPF, *Angew. Chem.* **70**, 399 [1958].

²⁾ E. COURANT und V. v. RICHTER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **18**, 3178 [1885].

³⁾ A. SIMON und D. KUNATH, *Naturwissenschaften* **46**, 203 [1959]; *J. prakt. Chem.*, im Druck.

⁴⁾ P. BEHREND, *J. prakt. Chem.* [2] **15**, 23 [1877].

Der sehr reaktionsfähige Chlorthiosulfonsäure-alkylester reagiert mit einem Alkanol unter Chlorwasserstoffaustritt wie folgt³⁾:



Diese Umsetzung führt man bei -30° durch; bei tieferen Temperaturen mischen sich die Komponenten nur äußerst langsam. Bei höheren Temperaturen (z. B. Raumtemperatur) verläuft die Reaktion meist nicht nach einer Richtung, und es entstehen undefinierbare Nebenprodukte.

B. DIE SCHWINGUNGSSPEKTREN

Für insgesamt vier Thioschwefelsäureester (Thioschwefelsäure-dimethylester, -diäthylester und beide isomeren Methylester-äthylester) haben wir die Schwingungsspektren (RE, IR) erstmalig aufgenommen. Die Tabellen 1a und 1b zeigen die

Tab. 1a. Raman- und IR-Frequenzen von Thioschwefelsäure-dialkylestern in cm^{-1}

$\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OCH}_3$		$\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$	
RE	IR	RE	IR
247 s		250 s	
301 m		303 m	
359 m		358 m	
393 mst		399 mst	
481 m	?/484 s	482 m	?/488 m
507 s		508 s	
	527 ss		
			549 ss
553 mst	562 m	558 mst	560 mst
599 ?	?		
	619 ?	620 s	621 m
		650 ss	656 ss
698 m	703 ss	700 st	703 ss
746 m	767 } m	749 m	752 } m
785 s	779 } m	784 ss	794 } m
		813 ss	
		882 s	889 ss
			920 m
966 ss	968 ss	967 ss	973 ss
1005 s	1012 m		1007 } s
			1016 } s
1057 s	1069 ss		1049 } s
1100 ss		1106 s	
1132 mst	1141 m	1143 mst	1138 st
	1167 s		1167 m
1210 ssb	?		
1323 sb	1309 } m	1309 sb	1312 } st
	1338 } m		1337 } st
1360 ss	1367 s		1362 s
1414 s	1421 ss	1414 s	1418 } ss
1467 s	1480 s	1450 s	1436 } ss
2857 s	2860 s		
		2870 ss	2878 ss
2935 m	2940 } m	2926 m	2939 s
2970 s	2969 } m		
3022 sb	3021 s	3008 sb	2990 m

Zeichenerklärung: s = schwach, m = mittel, st = stark, ss = sehr schwach, sst = sehr stark, mst = mittelstark, b = breit

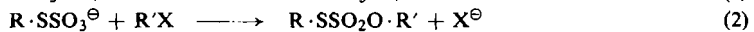
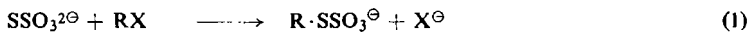
gemessenen Frequenzen des Raman-Spektrums und der Infrarot-Absorption der flüssigen Ester.

Tab. 1b. Raman- und IR-Frequenzen von Thioschwefelsäure-dialkylestern in cm^{-1}

$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OCH}_3$		$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$	
RE	IR	RE	IR
?			
268 m		289 m	
366 m		367 m	
413 m		412 m	
477 s	469/90 s	479 s	469/90 m
504 ss		510 s	
526 s	530 s	525 ss	531 } m
			545 } m
549 s	556 s	555 s	555 } m
582 ss	588 ss	589 ss	586 ss
612 s	614 ss	619 s	613 s
666 s		669 s	
639 mst	647 ss	643 mst	644 ss
709 s	715 m	709 s	714 m
750 } s	764 } m	757 s	
776 } s	783 } m	789 s	786 s
830 ss		821 ss	810 ss
			858 ss
		883 ss	888 s
		916 ss	929 s
969 s	981 } m	971 s	978 ss
	1029 } m	1008 ss	
1052 m	1065 } m	1055 m	1019 } m
		1105 ss	1054 } m
1122 s		1130 s	1092 ss
1143 mst	1134 m	1154 mst	1137 mst
	?		1172 m
1242 sb	1234 } s	1258 sb	1242 } s
	1265 } s		1265 } s
			1284 } s
1318 sb	1331 mst	1328 sb	1332 st
1361 ss	1369 ss	1358 s	1375 m
1417 s	?	1418 s	
1451 m	1460 m	1453 m	1460 m
2835 s	2848 ss		
2874 s	2888 ss	2877 s	2880 ss
2932 } st	2948 } m	2932 st	2935 s
2973 } st	2988 } m	2972 m	2982 mst
3038 ss			

C. STRUKTURDISKUSSION

Man kann sich die Veresterung jeder Säure auch als Alkylierung des freien Ions vorstellen. Betrachtet man die Bildung der Thioschwefelsäure-dialkylester unter diesem Gesichtspunkt, so ist der folgende Reaktionsmechanismus zutreffend:



Ein Beweis für die Umsetzung (1) ist die Bildung der Alkylthiosulfate. Die Umsetzung (2) konnte bis jetzt noch nicht realisiert werden, jedoch liegen keine zwingen-

den Gründe vor, daß eine weitere Alkylierung nicht wie in anderen Fällen am geladenen Sauerstoffatom einsetzen würde. Die dabei zu diskutierende Struktur des Thioschwefelsäure-dialkylester-Moleküls ist auch mit der heutigen Vorstellung über den Aufbau der freien Säure⁵⁾ in Einklang zu bringen.

Das dialkylierte Thiosulfation hat nahezu seine gesamte Symmetrie verloren ($C_{3v} \rightarrow C_s$ bzw. C_1). Für die Molekülschwingungen seines S—O—C-Gerüsts (Alkylgruppen als je ein Massenpunkt gerechnet) sind maximal 15 Frequenzen für die Valenz- und Deformationsschwingungen zu erwarten. Allein auf die Schwingungen des S—O-Gerüsts entfallen bei Annahme einer maximalen Symmetrie der Punktgruppe C_s neun Schwingungsfrequenzen, die sämtlich Raman- und IR-aktiv sind. Als einziges Symmetrieelement ist dabei eine Ebene durch die beiden Schwefelatome und das an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatom zu denken, während die beiden anderen Sauerstoffatome symmetrisch zu ihr liegen. Schwingungen, die symmetrisch zu dieser Ebene sind, gehören der Rasse A' an, während die anderen in die Rasse A'' eingeordnet werden.

Auf Grund von Analogieschlüssen sind dann für die Rasse A Raman- und IR-Frequenzen für Normalschwingungen des S—O-Gerüsts in folgenden Bereichen zu erwarten:

$\nu_1: \nu_s \text{SO}_2$	1100 bis 1200/cm	$\nu_4: \delta \text{SO}_2$	500 bis 600/cm
$\nu_2: \nu \text{SO}$	~750/cm	$\nu_5: \delta \text{SSO}_2$	~400/cm
$\nu_3: \nu \text{SS}$	~500/cm	$\nu_6: \delta \text{OSO}_2$	500 bis 600/cm

Für die Rasse A'' gilt:

$\nu_7: \nu_{as} \text{SO}_2$	>1300/cm	$\nu_9: \tau \text{SSO}$	<300/cm(?), und zusätzlich
$\nu_8: \tau \text{SO}_2$	~400/cm	$\nu_{10}: \rho \text{SO}_2$	500 bis 600/cm

Für die Bindungen der Alkylgruppen an das S—O-Gerüst sind weitere sechs Normalschwingungen vorauszusehen. Eine Abschätzung der Frequenzlage kann man für die beiden Valenzschwingungen νCS (etwa 700/cm für die Methylgruppe, etwa 650/cm für die Äthylgruppe) und νCO (etwa 1000/cm) mit einiger Sicherheit vornehmen.

Die niedrigste Valenzschwingungsfrequenz weist die SS-Bindung auf, wenn man voraussetzt, daß sie eine homöopolare Einfachbindung ist. Als Frequenz dieser Schwingung ordnen wir entsprechend der Intensität im Raman-Effekt und der IR-Bande die durchschnittlich mittelstarke Raman-Linie von 480/cm zu, der im IR eine nicht mehr erkennbare Aufspaltung der IR-Bande von 470–490/cm entspricht. Sie kann aber Ausdruck für eine Rotationsisomerie sein (Stellung der Alkylgruppe zur S—S-Achse).

Eine SS-Einfachbindung besitzt im „Idealfall“ eine Valenzkraftkonstante von 2.53 mdyn/Å⁶⁾. Auf der Grundlage der Frequenzgleichung des harmonischen Oszillators haben wir unter Berücksichtigung von Wechselwirkungseffekten durch Substituenten am Zweimassenmodell, die wir in Anlehnung an Berechnungen J. GOUBEAU⁷⁾

⁵⁾ M. SCHMIDT und G. TALSKY, Chem. Ber. **92**, 1526, 1539 [1959].

⁶⁾ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 225 [1954].

⁷⁾ J. GOUBEAU, IUPAC-Colloquium Münster/Westf., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1954, S. 69.

durch Massenkorrekturen einbezogen, für die SS-Bindung im Thioschwefelsäure-ester-Molekül eine Schwingungsfrequenz von 478/cm berechnet. Dieser Wert stimmt mit den beobachteten Frequenzen gut überein; das Vorhandensein der postulierten SS-Bindung ist damit spektroskopisch gesichert.

Die nächste zu erwartende Valenzschwingungsfrequenz ist die der SO-Einfachbindung. Wir ordnen ihr die bei durchschnittlich 750/cm auftretende mittelstarke Raman-Frequenz zu. Eine Raman-Frequenz bei durchschnittlich 785/cm ist sicherlich der gleichen Schwingung zugehörig. Die entsprechende Doppelbande der IR-Absorption ist bei 760/cm und 785/cm zu finden. Diese Aufspaltung der SO-Valenzschwingung in zwei Frequenzen, die übrigens auch beim Schwingungsspektrum des Dimethylsulfats von R. VOGEL-HÖGLER⁸⁾ gefunden worden ist (758/770/cm), dürfte für das Vorhandensein verschiedener Rotationsisomere sprechen (unterschiedliche Winkel der OC-Bindung zur S—S—O-Ebene). Die Berechnung der Normalschwingung für die SO-Einfachbindung aus der Valenzkraftkonstanten $f_{SO} = 4.27 \text{ m dyn}/\text{Å}^{6,7)}$ ergibt eine Frequenz von 747/cm, die mit den gemessenen Werten gut übereinstimmt.

An SO-Valenzschwingungen sind noch zwei zu erwarten: eine symmetrische und eine asymmetrische Schwingung der SO₂-Gruppe, die Doppelbindungscharakter besitzen. Für die beiden entsprechenden Linien finden wir die starke Raman-Frequenz von durchschnittlich 1140/cm und eine schwache breite Raman-Linie bei durchschnittlich 1320/cm. Die dazugehörigen IR-Absorptionen liegen im Mittel bei 1138/cm (mittelstark) und 1335/cm (stark), wobei teilweise Aufspaltung in jeweils zwei Frequenzen beobachtet wird. Schon aus der Größe der Differenz der asymmetrischen und der symmetrischen Schwingungsfrequenz von $\sim 180/\text{cm}$ läßt sich auf einen starken Doppelbindungscharakter schließen. Aus der näherungsweise berechneten Valenzkraftkonstanten für die SO-Doppelbindung zu $f_{SO} = 10.06 \text{ m dyn}/\text{Å}^{6)}$ ergibt sich eine Schwingungsfrequenz von 1222/cm. Vergleicht man diese mit den Mitteln der gemessenen Frequenzen für die symmetrische und asymmetrische SO-Valenzschwingung, so findet man eine hinreichende Übereinstimmung (im Mittel findet man als Frequenz der beiden SO-Valenzschwingungen 1230/cm). Die entsprechenden Frequenzen liegen im Dimethylsulfat⁸⁾ bei 1194/cm ($\nu_s \text{SO}$) und 1387/cm ($\nu_{as} \text{SO}$). Die Differenz zwischen beiden Frequenzen beträgt $\sim 190/\text{cm}$.

Zu diskutieren sind noch die Valenzschwingungen νSC und νOC . Die starke Raman-Frequenz von $\sim 700/\text{cm}$ bei den Thioschwefelsäure-S-methylestern, der eine sehr schwache IR-Bande bei 703/cm entspricht, ordnen wir in Analogie der Frequenzen der SC-Schwingung in den Mercaptanen⁹⁾ der SC-Valenzschwingung zu. Die Frequenz der gleichen Schwingung erniedrigt sich bei den entsprechenden Äthylverbindungen auf $\sim 640/\text{cm}$.

Im Gebiet der OC-Valenzschwingung wurde nur in einigen Spektren eine Frequenz bei 1005 bis 1010/cm beobachtet. Ihr Fehlen in einigen Raman-Aufnahmen führen wir auf die geringe Intensität dieser Raman-Frequenz zurück. Die gleiche Linie wurde im Dimethylsulfat⁸⁾ bei 1008/cm im Raman-Effekt gefunden und besaß auch dort nur schwache Intensität.

⁸⁾ Acta phys. austr. 1, 323 [1947].

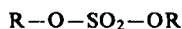
⁹⁾ D. W. SCOTT und J. P. McCULLOUGH, J. Amer. chem. Soc. 63, 658 [1941].

Eine genaue Zuordnung der restlichen Frequenzen wäre sicherlich auch nach Polarisationsmessungen des Raman-Streulichtes nicht möglich, da die angenommene Symmetrie der Punktgruppe C_s einen Idealzustand des Moleküls darstellt, der, wie die Frequenz-Aufspaltungen der SS- und SO-Valenzschwingungen zeigen, nicht realisiert ist. Es ist wahrscheinlich, daß sich die Frequenzen von durchschnittlich 250, 360 bis 370, 400 bis 410, 510, 530 und 555/cm auf folgende Schwingungen des S—O-Gerüsts verteilen: τ SSO, δ SSO₂, τ SO₂, δ OSO₂, ρ SO₂ und δ SO₂. Alle übrigen gemessenen Frequenzen gehören dann entweder den CH-Schwingungen der Alkylgruppen oder den Gerütschwingungen des gesamten S—O—C-Gerüsts an. Tab. 2 zeigt zur Übersicht die gemessenen mittleren Frequenzen der Thioschwefelsäure-dialkylester in Verbindung mit den von uns getroffenen Zuordnungen.

Tab. 2. Zuordnung der mittleren Frequenzen von Thioschwefelsäure-dialkylestern

Zuordnung	Frequenz cm ⁻¹	Zuordnung	Frequenz cm ⁻¹
τ SSO	250	ρ CH ₃	885
τ CSS	280—300	?	920
δ SSO ₂	360—370	ρ CH ₃ /vCC	970
τ SO ₂	400—410	vOC	1005—1010
vSS	480	?	1100
δ OSO ₂	510	ν_s SO	1140
ρ SO ₂	530	ω CH ₂	1240
δ SO ₂	555	ν_{as} SO	1320
?	585	δ CH ₃	1360
C ₂ H ₅	620	δ CH ₃ bzw. }	1415
C ₂ H ₅	650—660	δ CH ₂	1460
vCS	700/640	vCH ₂	2875
?	710	vCH ₃	2935
vSO	750/785	vCH ₃	2975
?	820	vCH ₃	3000

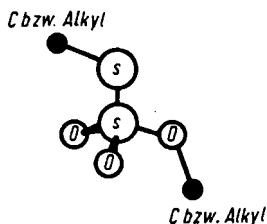
Auf Grund der vorhandenen Valenzschwingungsfrequenzen ist die nach dem Darstellungsmechanismus angegebene Konstitution bewiesen.



Die Thioschwefelsäureester haben demnach eine gleiche Konstitution wie die Schwefelsäureester, nur daß eine C—O—S-Brücke durch die C—S—S-Brücke ersetzt ist.

Die Zahl der zu beobachtenden Schwingungsfrequenzen ist bei³ den Thioschwefelsäureestern weit größer als bei den Schwefelsäureestern, da letztere für das S—O-Gerüst eine höhere Symmetrie aufweisen (Punktgruppe C_{2v}) als die entsprechende Thioverbindung (Punktgruppe C_s). Allerdings ist schon bei den Schwefelsäure-dialkylestern die Gültigkeit der Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} für das gesamte Molekül einschließlich der beiden Alkylgruppen zweifelhaft, da Aufspaltung der Valenzschwingungsfrequenz der SO-Einfachbindung für das Vorhandensein einer

Rotationsisomerie der Alkylgruppen spricht. Da wir die gleiche Erscheinung auch bei den Thioschwefelsäure-dialkylestern beobachtet haben, schlagen wir folgende Struktur vor (Abbild. 1):



Abbild. 1
Strukturmodell der Thioschwefelsäure-
dialkylester

Die beiden Schwefelatome liegen mit dem Sauerstoffatom der S—O—C-Brücke so in einer Ebene (σ_8), daß die beiden anderen Sauerstoffatome spiegelsymmetrisch zu dieser angeordnet sind. Die Lage der Kohlenstoffatome der Alkylgruppen (genauer des ersten Kohlenstoffatoms jeder Gruppe) kann verschieden sein (Rotationsisomerie um die S—S- bzw. S—O-Achse), und zwar kann ihre Anordnung eine in der σ_8 -Ebene des S—O-Gerüsts gewinkelte Kette von C—S—S—O—C-Atomen sein. Andererseits können auch die Alkylgruppen in den beiden Ebenen liegen, die von je einem Sulfurylsauerstoffatom, dem zentralen Schwefelatom und dem an der Alkylgruppe gebundenen Schwefel- bzw. Sauerstoffatom gebildet werden. Die Alkylgruppen stehen einmal mit den beiden Sulfurylsauerstoffatomen auf Lücke (Kohlenstoffatome in der σ_8 -Ebene) und das andere Mal auf Deckung (Kohlenstoffatome nicht in der σ_8 -Ebene).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

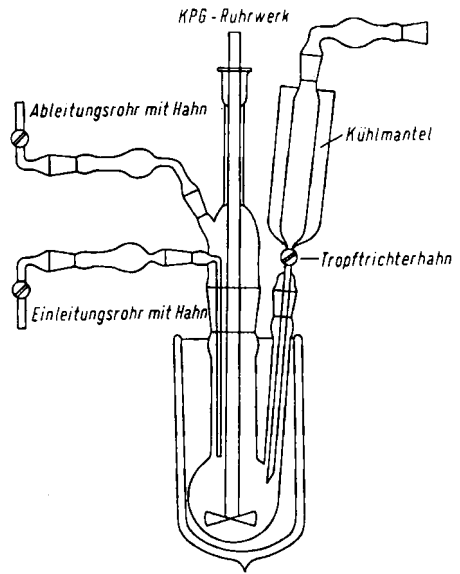
Zur Darstellung der Thioschwefelsäure-dialkylester verwendeten wir folgende Apparatur (s. Abbild. 2): Ein Zueihalskolben mit KPG-Rührwerk ist über alle Öffnungen (Gaseinleitungsrohr für Stickstoff; Gasableitungsrohr) mit Trockenrohren gegen Eintritt von Feuchtigkeit gesichert. Ein kühlbarer Tropftrichter, der ebenfalls gegen die Atmosphäre feuchtigkeitsgesichert ist, ermöglicht, temperierte Flüssigkeit in das Reaktionsgefäß einzubringen. Nach Schließen der Stickstoffzufuhr und des Tropftrichterhahnes kann über das Gasableitungsrohr evakuiert werden. Während des Evakuierens wird zur Vermeidung von Siedeverzug gerührt.

Vor Beginn der Reaktion wird die Apparatur gut mit trockenem Stickstoff durchgespült. In die Kühlfalle bringt man zunächst das frisch destillierte *Sulfurylchlorid* ($1/10$ Mol) und kühlt auf -78° . Dabei läßt man von -50° an langsam 10 ccm absol. Äther durch den Tropftrichter zufließen. Der auf -78° gekühlten äther. Sulfurylchloridlösung setzt man nun unter starkem Rühren und mäßigem Durchleiten von Stickstoff tropfenweise eine ebenfalls auf -78° gekühlte Mischung von *Alkanthiol*¹⁰⁾ ($1/10$ Mol) und 10 ccm absol. Äther zu. Dabei färbt sich die Reaktionsflüssigkeit unter Chlorthiosulfonsäure-alkylester-Bildung tief orange-gelb, und es tritt eine beträchtliche Wärmeentwicklung auf. Nach beendeter Zugabe der äther. Mercaptanlösung wird die Stickstoffzufuhr geschlossen und mit der Wasserstrahlpumpe kurze Zeit evakuiert (20 Torr); dabei wird kräftig gerührt. Während man die Temperatur des Reaktionsgefäßes allmählich auf -30° ansteigen läßt, verdampfen der gebildete Chlorwasserstoff und etwas Lösungsmittel.

Der in Äther gelöste rohe Chlorthiosulfonsäure-alkylester wird sogleich weiterverarbeitet. Man leitet dazu wieder Stickstoff in die Apparatur ein und kühlt im Tropftrichter $1/10$ Mol

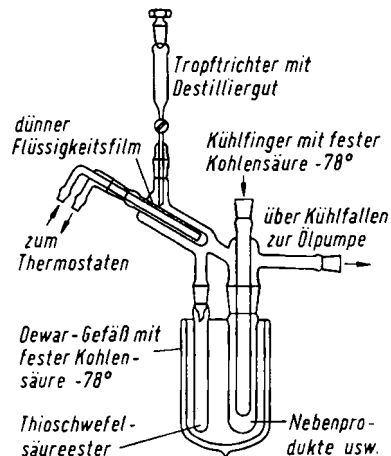
¹⁰⁾ Darstellung nach F. ARNDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 2236 [1921].

Alkanol auf -30° vor. Läßt man es unter Rühren dem Reaktionsgemisch zutropfen, so tritt nach und nach Entfärbung ein. Man zieht nun i. Wasserstrahlvak. zunächst bei -30° — später steigert man die Temperatur auf 0° — den gebildeten Chlorwasserstoff und die Hauptmenge des Äthers ab.



Abbild. 2
Apparatur zur Darstellung
der Thioschwefelsäure-dialkylester

Zur weiteren Reinigung der Thioschwefelsäureester verwendeten wir eine Art Kurzwegdestillationsapparatur (s. Abbild. 3), womit wir alle flüchtigen Verunreinigungen (z. B. noch vorhandenen Äther, nicht umgesetzte Ausgangsstoffe bzw. flüchtige Nebenprodukte)



Abbild. 3
Apparatur zur Reinigung
der Thioschwefelsäure-dialkylester

bei $20^{\circ}/5-7 \cdot 10^{-2}$ Torr abdestillierten. Eine Destillation der Ester war nicht möglich, da bei Steigerung der Temperatur bzw. bei Verminderung des Druckes Zersetzung eintrat. Die Ausbeuten liegen bei dieser Präparationstechnik bis zu 60%. Die Thioschwefelsäure-dialkylester (Alkyl = CH_3 , C_2H_5) stellen widerlich riechende Flüssigkeiten mit einem schwach

gelblichen Stich dar. Durch Luftfeuchtigkeit tritt allmählich Zersetzung ein, wobei u. a. Schwefeldioxyd entsteht. Sie sind längere Zeit nur bei -78° unter Feuchtigkeitsausschluß haltbar.

1. *Thioschwefelsäure-dimethylester*: n_D^{20} 1.4417, d_4^{20} 1.295, MR_D 29.0¹¹⁾ (ber.¹²⁾ 30.7).

$C_2H_6O_3S_2$ (142.2) Ber. S 45.1 Gef. S 44.1

2. *Thioschwefelsäure-S-methylester-O-äthylester*: n_D^{20} 1.4653, d_4^{20} 1.178, MR_D 36.7¹¹⁾ (ber.¹²⁾ 35.4).

$C_3H_8O_3S_2$ (156.2) Ber. S 41.05 Gef. S 40.3

3. *Thioschwefelsäure-S-äthylester-O-methylester*: n_D^{20} 1.4532, d_4^{20} 1.133, MR_D 37.3¹¹⁾ (ber.¹²⁾ 35.4).

$C_3H_8O_3S_2$ (156.2) Ber. S 41.05 Gef. S 40.8

4. *Thioschwefelsäure-diäthylester*: n_D^{20} 1.4694, d_4^{20} 1.110, MR_D 42.8¹¹⁾ (ber.¹²⁾ 40.1).

$C_4H_{10}O_3S_2$ (170.3) Ber. S 37.67 Gef. S 37.2

Die Aufnahme der *Raman-Spektren* erfolgte durch Anregung mit der Hg-Frequenz entspr. 4358 Å (Hge) bei photographischer Registrierung. Die verwendeten Raman-Rohre hatten einen Inhalt von 0.5 bzw. 5 ccm bei einer Beleuchtungslänge von 8 cm¹³⁾.

Sämtliche *IR-Spektren* wurden mit dem UR 10 des VEB Carl Zeiss, Jena, gemessen. Als Küvettenmaterial diente Kaliumbromid (Schichtdicke: kapillar oder 0.02 mm).

¹¹⁾ Berechnet mit der Lorentz-Lorenz'schen Formel.

¹²⁾ Berechnet aus Atomrefraktionen nach J. D'ANS und E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949, S. 1196.

¹³⁾ s. Dissertat. D. KUNATH, Techn. Hochschule Dresden 1960.

RUDOLF GOMPPER und OTTO CHRISTMANN

Pyrane, I

α - und γ -Pyrane^{1,2)}

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 20. Dezember 1960)

Monocyclische α - und γ -Pyrane sind aus α - und γ -Pyrone durch Umsetzung mit aliphatischen und aromatischen Grignard-Verbindungen einfach und in guten Ausbeuten herstellbar. Die Reaktionen sowie die UV- und IR-Spektren der α -Pyrane stehen in Einklang mit der cyclischen Struktur.

Die Grundkörper vieler heterocyclischer Systeme sind seit langem bekannt, andere sind in den letzten Jahren erstmals synthetisiert oder es sind für schon bekannte neue Synthesen aufgefunden worden (vgl. z. B. 1. c.³⁾). Demgegenüber fehlte es bis jetzt fast völlig an Angaben

¹⁾ Vorläufige Mitteil.: R. GOMPPER und O. CHRISTMANN, *Angew. Chem.* **71**, 32, 33 [1959].

²⁾ Teil der Dissertat. O. CHRISTMANN, Techn. Hochschule Stuttgart 1959.

³⁾ H. BREDERECK, R. GOMPPER, H. G. v. SCHUH und G. THEILIG, *Angew. Chem.* **71**, 753 [1959].