

ARTHUR SIMON und DIETMAR KUNATH

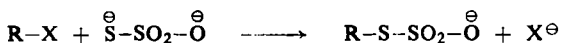
Schwingungsspektren und Struktur der *S*-Alkyl-thiosulfate (Bunte-Salze)

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

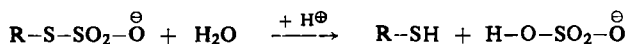
(Eingegangen am 5. Januar 1961)

Die Raman- und IR-Spektren der kristallisierten Monohydrate der vier Alkylthiosulfate $\text{CH}_3\text{SSO}_3\text{Na(K)}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SSO}_3\text{Na(K)}$ und die Raman-Spektren der gesättigten wäßrigen Lösungen werden aufgenommen und vollständig zugeordnet. Für das S—O-Gerüst werden die Valenzkraftkonstanten berechnet und mit denen des Thiosulfations verglichen. Auf Grund der Veränderung der Bindungen bei der Alkylierung des Thiosulfations zum Alkylthiosulfation wird die Konstitution beider Verbindungen diskutiert.

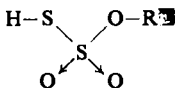
Schon H. BUNTE¹⁾, der die Alkylthiosulfate im vorigen Jahrhundert zum ersten Mal darstellte, vertrat die Ansicht, daß die Alkylgruppe bei der Alkylierung des Thiosulfations am zweiwertigen Schwefel gebunden wird.



Für eine derartige Konstitution sprechen auch die von A. BERNTHSEN²⁾ bei der sauren Hydrolyse gefundenen Spaltprodukte (Mercaptan und Hydrogensulfat).



H. LEY und E. KÖNIG³⁾ forderten auf Grund ihrer UV-spektroskopischen Untersuchungen für die Alkylthiosulfate eine Schwefel—Kohlenstoff-Bindung. Entgegen diesen Konstitutionsvorschlägen stehen die Aussagen von A. CLOW, H. M. KIRTON und J. M. C. THOMPSON⁴⁾, die aus Vergleichen von Messungen der diamagnetischen Suszeptibilität mit geschätzten Werten für verschiedene Strukturmöglichkeiten der Alkylthiosulfate die nebenstehende Konstitution für die Estersäure vorschlagen.



A. DIE SCHWINGUNGSSPEKTREN

Wir untersuchten die Schwingungsspektren der Natrium- und Kaliumsalze der Thioschwefelsäure-methyl- und -äthylester. Raman-spektroskopisch wurden sowohl wäßrige Lösungen als auch die kristallisierten Hydrate aufgenommen, während die IR-Absorptionen nur von den festen Salzhydraten gemessen wurden. Tab. 1 zeigt die beobachteten Schwingungsfrequenzen der vier untersuchten Alkylthiosulfate (RE: wäßrige Lösungen, IR: kristallisierte Hydrate).

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 646 [1874].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 251, 26 [1889].

³⁾ Z. physik. Chem., Abt. B 41, 379 [1938].

⁴⁾ Trans. Faraday. Soc. 36, 1018 [1940].

Tab. 1. Raman- und IR-Frequenzen der Alkylthiosulfate in cm^{-1}

| $\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{ONa}$ | | $\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OK}$ | | $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{ONa}$ | | $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OK}$ | |
|--|----------------------------|---|-----------------------------|---|------------------------|--|---------------|
| RE | IR | RE | IR | RE | IR | RE | IR |
| 321 m | | 321 m | | 283 m | | 278 s | |
| | | | | 313 s | | 310 s | |
| | | | | 362 m | | 360 s | |
| 412 st | 417 s | 410 st | 413 s | 412 st | 419 ss | 412 mst | 420 ss |
| | | | | 441 s | 445 s | 441 s | 441 ss |
| 542 s | 538/552 m | 538 s | 539/550 m | 540 m | 536/549 m | 534 sb | 534/549 m |
| | | | | 617 ss | | 619 ss | |
| 653 s | 649/662 st | 652 s | 648/662 st | 651 mst | 643/662 st | 652 m | 650/661 st |
| 708 mst | 709 ss | 707 st | 709 ss | 677 s | | 677 s | |
| | | | | 756 s | | 761 s | 760 ss |
| | | | | | | 789 ss | 790 ss |
| 970 s | 970 s | 968 m | 972 ss | 881 s | | 877 s | |
| 1032 st | 1047 st | 1030 sst | 1044 st | 973 s | 978 s | 971 s | 971 ss |
| | | | | 1026 sst | 1053 sst | 1027 st | 1038 st |
| | | | | 1060 s | | 1060 s | |
| 1209 sb | 1193/1212/ 1231/1245 st | 1210 mb | 1194/1217/ 1231/1247 sst | 1203 mb | 1200/1220/ 1254 sst | 1215 mb | 1208/1226 sst |
| | | | | | | | |
| 1323 ss | 1322 s | 1323 ss | 1321 ss | 1269 ss | 1273 m | 1278 ss | 1269 m |
| 1432 s | 1424/1439 s | 1432 s | 1429/1440 ss | 1375 ss | 1383 s | 1372 ss | 1379 s |
| | | | | 1422 s | 1427 ss | 1423 ss | 1420 ss |
| | | | | 1455 m | 1454 m | 1454 m | 1452 s |
| 2935 m | 2869 ss | 2934 st | 2863 ss | 2879 m | 2877 s | 2876 m | 2880 ss |
| | | | | 2935 s | 2936 s | 2935 st | 2934 m |
| | | | | | | 2977 mst | 2971 m |
| 3010 s | 3009 m | | | | | | |

128*

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

Tab. 2. Aus den Alkylthiosulfat-Spektren ausgesonderte Frequenzen (in cm^{-1}) der Alkylgruppen und deren Zuordnung

| | $\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{ONa}$ | | $\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OK}$ | | $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{ONa}$ | | $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OK}$ | |
|--|--|-----------|---|-----------|---|------|--|------|
| | RE | IR | RE | IR | RE | IR | RE | IR |
| δ CCS | | | | | 283 | — | 278 | — |
| | | | | | 362 | — | 360 | — |
| | | | | | 441 | 445 | 441 | 441 |
| ν CS | 708 | 709 | 707 | 709 | 617 | — | 619 | — |
| ρ CH ₂ | | | | | 677 | — | 677 | — |
| | | | | | 756 | 761 | 761 | 760 |
| | | | | | — | 789 | — | 790 |
| ρ CH ₃ | | | | | 881 | — | 877 | — |
| ρ CH ₃ | 970 | 970 | 968 | 972 | 973 | 978 | 971 | 971 |
| ν CC | | | | | 1060 | — | 1060 | — |
| ρ CH ₃ | | | | | 1269 | 1273 | 1278 | 1269 |
| ω CH ₂ | | | | | 1323 | 1321 | 1372 | 1379 |
| δ CH ₃ | 1323 | 1322 | 1323 | 1321 | 1375 | 1383 | 1423 | 1420 |
| δ CH ₂ | | | | | 1422 | 1427 | — | — |
| δ CH ₃ | 1432 | 1424/1439 | 1432 | 1429/1440 | 1455 | 1454 | 1454 | 1452 |
| δ CH ₂ + CH ₃ | | | | | — | — | — | — |
| 2- δ CH ₃ (?) | | 2869 | — | 2863 | — | — | — | — |
| ν CH ₂ | | | | | 2879 | 2877 | 2876 | 2880 |
| ν CH ₃ | 2935 | 2935 | 2934 | 2936 | 2936 | 2937 | 2935 | 2934 |
| ν CH ₃ | 3010 | — | 3009 | — | 2977 | 2975 | 2977 | 2971 |

B. STRUKTURDISKUSSION

Aus den gemessenen Schwingungsfrequenzen der untersuchten Alkylthiosulfate kann man verhältnismäßig leicht die der Methyl- bzw. Äthylgruppe zugehörigen Frequenzen an Hand von Vergleichsmaterial der Literatur^{5,6)} aussondern. Tab. 2 zeigt diese in Verbindung mit einer weitmöglichsten Zuordnung.

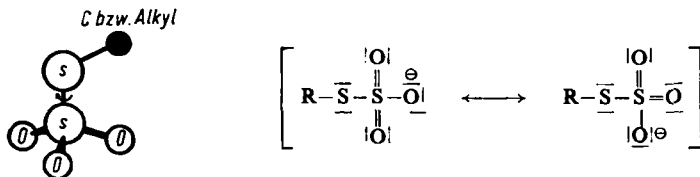
Die im Bereich der S—C-Frequenzen in den gemessenen Schwingungsspektren beobachtete starke Raman-Linie mit entsprechender, sehr schwacher IR-Absorptionsbande (Methylverbindung bei 708/cm, Äthylverbindung bei 677/cm) beweist die Anwesenheit einer homöopolaren S—C-Einfachbindung, deren Bindungswinkel C—S—S vom Normalfall (z. B. $100 \pm 5^\circ$ im Dimethyldisulfid⁷⁾) sicherlich wenig Abweichung erfährt, da sonst größere Unstimmigkeiten in den Frequenzen des C—H-Gerüsts auftreten sollten.

Damit ist einerseits die *S*-Alkylthiosulfat-Konstitution sichergestellt. Andererseits muß man daraus auch folgern, daß die Alkylierung des Thiosulfations mit einer Abnahme von dessen Symmetrie verbunden ist. Die Zahl der Schwingungen für das S—O-Gerüst vermehrt sich gegenüber der des Thiosulfations um drei, und das entspricht dem Übergang der Punktgruppe C_{3v} in C_s . Es sind also neun Frequenzen für das S—O-Gerüst zu erwarten, während für die S—C-Bindung drei weitere hinzukommen. Diese Vermehrung sollte sich durch Aufspaltungen der entarteten Schwingungen im Thiosulfatspektrum zeigen.

Entgegen diesen Überlegungen finden wir jedoch bei allen untersuchten Alkylthiosulfaten für das S—O-Gerüst nur sechs Frequenzen und zwar bei 320, 410, 540, 650, 1030 und 1210/cm. Für die Bindung der Alkylgruppe an das S—O-Gerüst konnten wir nur eine, die SC-Valenzschwingung beobachten.

Da die Zahl der Schwingungen des S—O-Gerüsts die gleiche ist wie beim Thiosulfation, diskutieren wir für die Alkylthiosulfate auch eine Symmetrie der Punktgruppe C_{3v} . Das setzt allerdings voraus, daß für den Erhalt des S—S—C-Winkels eine freie Drehbarkeit der Alkylgruppe um die S—S-Achse vorhanden sein muß. Mit dieser Voraussetzung glauben wir außerdem das Auftreten nur einer Frequenz für die S—C-Bindung begründen zu können.

Die Alkylthiosulfate haben unserer Auffassung nach folgende räumliche Anordnung der Atome (Bindungswinkel und -abstände symbolisch):



Die Alkylthiosulfate bestehen sämtlich aus einwertigen Anionen. Die Summe der Bindigkeiten der S—O-Bindungen ist fünf (zwei SO-Doppelbindungen und eine SO-

⁵⁾ N. SHEPPARD, Trans. Faraday Soc. **46**, 429 [1950].

⁶⁾ D. W. SCOTT und J. P. MCCULLOUGH, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3554 [1958].

⁷⁾ D. P. STEVENSON und J. Y. BEACH, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2872 [1938].

Einfachbindung). Bei Annahme eines mesomeren Bindungsausgleiches zwischen den möglichen Grenzstrukturen resultiert bei dessen gleicher Verteilung ein Bindungsgrad für jede S—O-Bindung von $12/3$. Für diese Art von S—O-Bindung haben wir eine Valenzkraftkonstante von 7.71 mdyn/\AA^8) berechnet. Die S—S-Bindung sollte bei Annahme einer homöopolaren Einfachbindung eine Valenzkraftkonstante von 2.53 mdyn/\AA^8) besitzen. Unter der Voraussetzung, daß zwischen dem S—O-Gerüst und dem C—H-Gerüst keinerlei Kopplung stattfindet (wir halten diese Vereinfachung für berechtigt, weil beim Übergang Methyl- \rightarrow Äthylthiosulfat nahezu keine Veränderungen der Frequenzen des S—O-Gerüsts auftreten), werden für das S—O-Gerüst unter Anwendung der Wilsonschen Matrixmethode⁹⁾ die Normalschwingungen der Rassen A_1 und E für die Punktgruppe C_{3v} berechnet. Als Bindungslängen verwenden wir für die S—O-Bindung 1.45 \AA und für die SS-Bindung 2.05 \AA . Die Kraftkonstanten der F-Matrix¹⁰⁾ setzen sich aus folgenden Werten in mdyn/\AA zusammen: $f_{SO} = 7.71$; $f'_{SO} = 0.13$; $f_{SS} = 2.53$; $d_{OSO} = 0.89$; $d'_{OSO} = 0.06$; $d_{SSO} = 0.39$. Als Bindungswinkel wurden Tetraederwinkel angenommen. Tab. 3 zeigt die berechneten Frequenzen im Vergleich zu gemessenen Werten der Raman-Spektren der gelösten Alkylthiosulfate.

Tab. 3. Berechnete⁹⁾ und gemessene Normalschwingungen der Rassen A_1 und E (für die Punktgruppe C_{3v}) von Alkylthiosulfaten (Frequenzen in cm^{-1})

| Rasse | ber. | $\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{ONa}$ | $\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OK}$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{ONa}$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OK}$ |
|-------------|------|--|---|---|--|
| $A_1 \nu_1$ | 1037 | 1032 | 1030 | 1026 | 1027 |
| $A_1 \nu_2$ | 648 | 653 | 652 | 651 | 652 |
| $A_1 \nu_3$ | 382 | 412 | 410 | 412 | 412 |
| E ν_4 | 1192 | 1209 | 1210 | 1203 | 1215 |
| E ν_5 | 528 | 542 | 538 | 540 | 534 |
| E ν_6 | 327 | 321 | 321 | 313 | 310 |

Auch bei der Berechnung der Frequenzen des Thiosulfations nach dem gleichen allgemeinen Ansatz¹¹⁾ ist die Differenz zwischen berechneten und gemessenen Werten für die ν_3 der Rasse A_1 am größten. Wir führen das auf vereinfachte Annahmen, besonders auf das Fehlen der wirklichen Bindungswinkel, zurück. Auch dürfte sich allgemein die Vernachlässigung von Wechselwirkungskräften bei ähnlichen Schwingungsvorgängen (z. B. ν_{SS} und $\delta_s \text{SO}_3$) auf die berechneten Frequenzen auswirken. Zieht man das in Betracht, so kann man beim Vergleich unserer beobachteten und berechneten Frequenzen doch eine befriedigende Übereinstimmung feststellen.

Die Zuordnung der sechs Frequenzen des S—O-Gerüsts gelingt unter Zuhilfenahme derjenigen des Thiosulfations.

In der Rasse A_1 gehört die Frequenz von durchschnittlich $1030/\text{cm}$ zur symmetrischen S—O-Valenzschwingung. Sie ist im Verhältnis zum Thiosulfat-Spektrum¹¹⁾ etwas angestiegen ($1002/\text{cm} \rightarrow 1030/\text{cm}$), was jedoch wegen der Erhöhung des Bin-

8) H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 170 [1953]; **275**, 225 [1954].

9) E. B. WILSON JR., J. chem. Physics **7**, 1047 [1939], **9**, 76 [1941].

10) H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 210 [1954].

11) Dissertat. D. KUNATH, Techn. Hochschule Dresden 1960.

ungsgrades der Bindung von 1.5 auf 1.67 zu erwarten war. Das Gleiche gilt auch für die entartete S—O-Valenzschwingung mit der Frequenz von 1210/cm (1125/cm → 1210/cm). Betrachtet man die Differenz zwischen entarteter und symmetrischer Valenzschwingungsfrequenz im Thiosulfat- und Alkylthiosulfat-Spektrum, so kann man feststellen, daß sich diese von ~120 auf ~180/cm erhöht hat. Das spricht für eine Vergrößerung des Doppelbindungscharakters der S—O-Bindungen (1.5 → 1.67). Eine ähnliche Erscheinung ist übrigens auch beim Vergleich der S—O-Valenzschwingungsfrequenzen des Sulfat-⁸⁾ und Alkylsulfat-Spektrums¹²⁾ festzustellen. Im Sulfat haben die beiden S—O-Schwingungen die Frequenzen 981 und 1104/cm ($\Delta\nu_e - \nu_s = 120/cm$). Nach der Alkylierung an einem Sauerstoffatom erhöhen sich diese auf 1063 und 1239/cm, wobei die asymmetrische S—O-Valenzschwingungsfrequenz das arithmetische Mittel aus den auf Grund der geringeren Symmetrie auftretenden zwei Frequenzen von 1221 und 1257/cm darstellt ($\Delta\nu_{as} - \nu_s = 180/cm$). Die Alkylierung des Thiosulfats am Schwefel zeigt also gleiche Erscheinungen in bezug auf die Lage der S—O-Valenzschwingungen, wie sie bei der Alkylierung des Sulfats auftreten.

Die größte Veränderung muß erwartungsgemäß die S—S-Valenzschwingungsfrequenz beim Übergang Thiosulfat → Alkylthiosulfat erfahren (Abnahme des Bindungsgrades von 1.5 auf 1.0). Der S—S-Valenzschwingung ordnen wir deshalb die Frequenz 412/cm zu, die auf Grund ihrer Symmetrie eine der intensivsten Frequenzen des Raman-Spektrums ist (ν_{SS} im Thiosulfation: 451/cm¹¹⁾).

Zur Rasse A₁ gehört noch die Frequenz 652/cm. Sie ist ohne Zweifel in Analogie zu den Thiosulfatschwingungen¹¹⁾ als symmetrische S—O-Deformation anzusprechen, die dort eine Frequenz von 672/cm besitzt.

In der Rasse E sind noch zwei Schwingungen vorhanden: die entarteten S—S—O- und S—O-Deformationen. Die gemessene Frequenz von durchschnittlich 316/cm ist sicherlich als entartete S—S—O-Schwingung anzusehen; im Thiosulfat¹¹⁾ erscheint die entsprechende Schwingung bei 339/cm. Die übrigbleibende Frequenz von durchschnittlich 540/cm muß demnach die entartete SO-Deformation sein, die im Thiosulfat¹¹⁾ bei 541/cm zu finden ist.

Interessant ist in diesem Zusammenhang ein Vergleich der Schwingungsfrequenzen des Sulfat-, Thiosulfat-, Alkylsulfat- und Alkylthiosulfat-Spektrums. Tab. 4 gibt die Frequenzen der Schwingungen des S—O-Gerüsts in Verbindung mit ihrer Zuordnung.

Tab. 4. S—O-Gerüstschwingungen und Zuordnung für Sulfat-, Thiosulfat-, Alkylsulfat- und Alkylthiosulfation (Frequenzen in cm⁻¹)

| SO ₄ ^{2⊖8)} | | S ₂ O ₃ ^{2⊖11)} | | ROSO ₃ ^{⊖12)} | | RSSO ₃ [⊖] | |
|---------------------------------|------|--|------|-----------------------------------|----------------|--------------------------------|------|
| | | δ_e SSO | 339 | | | δ_e SSO | 316 |
| | | | | ρ SO ₃ | { 413 438 | | |
| δ_s SO | 451 | δ_s SO | 672 | δ_s SO | 559 | δ_s SO | 652 |
| δ_e SO | 613 | δ_e SO | 541 | δ_{as} SO | 615 | δ_e SO | 540 |
| | | ν SS | 451 | ν SO | 781 | ν SS | 412 |
| ν_s SO | 981 | ν_s SO | 1002 | ν_s SO | 1063 | ν_s SO | 1030 |
| ν_e SO | 1104 | ν_e SO | 1125 | ν_{as} SO | { 1221 1257 | ν_e SO | 1210 |

¹²⁾ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. 289, 15 [1957].

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die Alkylierung des Thiosulfations zum Alkylthiosulfation im Gegensatz zur Alkylierung des Sulfations zum Alkylsulfation nicht mit einer Vermehrung von Schwingungen im Molekülspektrum des S—O-Gerüsts verbunden ist, d. h. mit anderen Worten, das Sulfation verliert seine Symmetrie der Punktgruppe T_d bei der Alkylierung (Alkylsulfat: C_s), während beim Übergang Thiosulfat \rightarrow Alkylthiosulfat die Symmetrie des S—O-Gerüsts erhalten bleibt (C_{3v}). Bemerkenswert ist auch die Lage der S—O-Deformationsschwingungen der vier Verbindungen. In den Abkömmlingen der Schwefelsäure liegt die symmetrische Schwingung stets niedriger in der Frequenz als die entartete bzw. asymmetrische. Das ist im allgemeinen bei Vorhandensein von symmetrischen und asymmetrischen Schwingungen in Molekülspektren der Fall. In den Spektren der beiden Salze der Thioschwefelsäure sind die zwei Deformationsschwingungen in ihrer Frequenzlage ausgetauscht; die symmetrische Schwingung hat eine höhere Frequenz als die asymmetrische, und zwar besitzen die symmetrischen Deformationsschwingungen eine ungewöhnlich hohe Frequenzlage (672 bzw. 652/cm). Wir deuten diese Erscheinung als Resonanzabstoßung zwischen den beiden Schwingungen ν_{SS} und $\delta_s SO$. Der Erhöhung der Frequenz der Schwingung $\delta_s SO$ geht dabei gleichzeitig eine Erniedrigung der Schwingung ν_{SS} parallel. Damit erklären wir uns auch die verhältnismäßig niedrige Frequenzlage der S—S-Valenzschwingungen (451/cm bei $N = 1.5$, 412/cm bei $N = 1$) bei Thioschwefelsäure-Derivaten, die eine Symmetrie der Punktgruppe C_{3v} besitzen. Bei anderen Derivaten niedrigerer Symmetrie finden wir für diese Schwingung die theoretisch zu erwartende Frequenzlage (Alkanthiosulfonate¹³⁾ $N = 1.67$, $\nu_{SS} = 593/cm$, Thioschwefelsäure-dialkylester¹⁴⁾ $N = 1$, $\nu_{SS} = 480/cm$, Alkanthiosulfonsäure-alkylester¹⁵⁾ $N = 1$, $\nu_{SS} = 485/cm$).

In den Spektren der festen Alkylthiosulfate beobachten wir starke Aufspaltungen der Frequenzen bei der IR-Absorption (besonders die entartete SO-Valenzschwingung spaltet in maximal vier Frequenzen auf). Es ist wahrscheinlich, daß dabei eine gewisse Lokalisierung der Alkylgruppe um die S—S-Achse stattfindet.

C. ZUR STRUKTUR DES THIOSULFATIONS

Durch die Auswertung des Schwingungsspektrums der S-Alkyl-thiosulfate ist es möglich, weitere Aussagen auch zum Strukturproblem des Thiosulfations zu machen. Zunächst kann eine sichere Zuordnung der Frequenzen für die Schwingungen ν_{SS} und $\delta_s SO$ gegeben werden. Die der ν_{SS} von uns zugeordnete Frequenz 451/cm zeigt bei der Alkylierung die größte Depression und kann damit nur die S—S-Valenzschwingung sein. Diese Tatsache bekräftigt aber andererseits auch die Aussagen SIEBERTS⁸⁾, der für das Thiosulfation einen mesomeren Bindungsausgleich zwischen S—O- und S—S-Bindungen fordert, wobei alle Bindungen einen durchschnittlichen Bindungsgrad von 1.5 besitzen. Auch der Frequenzgang der S—O-Bindungen bei der Alkylierung des Thiosulfations am Schwefel läßt sich allein mit solcher Vorstellung vereinbaren. Nur wenn die S—S-Bindung am Bindungsausgleich teilnimmt, kann bei deren Alkylierung eine Erhöhung der Valenzfrequenzen der S—O-Bindungen ein-

¹³⁾ A. SIMON und D. KUNATH, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

¹⁴⁾ A. SIMON und D. KUNATH, Chem. Ber. 94, 1776 [1961].

¹⁵⁾ A. SIMON und D. KUNATH, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

treten, denn es ist wohl undiskutabel, für die alkylierte S—S-Bindung Bindungsausgleich anzunehmen.

D. EXPERIMENTELLES¹¹⁾

Die Alkylierung des Thiosulfats mit Alkyljodiden oder -bromiden führt in glatter Reaktion zu den Alkylthiosulfaten^{1,16,17)}, die aus dem Reaktionsgemisch mit absol. Äthanol extrahiert werden. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser erhält man die Salze in Ausbeuten bis zu 80% d. Th.

Die Aufnahmetechnik der Raman- und IR-Spektren wurde bereits von uns beschrieben¹³⁾.

¹⁶⁾ W. SPRING und E. LEGROS, Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 946, 1938 [1882].

¹⁷⁾ R. OTTO und J. TRÜGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 996 [1893].

LEOPOLD HORNER, HELLMUT HOFFMANN, GÜNTER KLAHRE¹⁾,
VICENTE G. TOSCANO¹⁾ und HARTMUT ERTEL²⁾

Phosphororganische Verbindungen, XXVII³⁾

Olefinbildung bei der Autoxydation metallierter Phosphinoxyde, Phosphin- und Phosphonsäureester (Sulfone und Sulfoxyde)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 7. Januar 1961)

Phosphinoxyde, Phosphin- und Phosphonsäureester, deren α -ständige Methylengruppe durch Alkalimetall substituiert ist, sind autoxydabel. Steht ein Benzylrest am Phosphor, so entstehen in hohen Ausbeuten die entsprechenden Stilbene. Für den Reaktionsverlauf werden zwei Möglichkeiten erörtert. Metalliertes Phenyl-benzyl-sulfon bzw. -sulfoxyd werden durch Autoxydation in Sulfinat und Benzoat gespalten.

A. AUTOXYDATION METALLIERTER PHOSPHINOXYDE

In vorangehenden Arbeiten dieser Reihe^{3a,4)} konnte gezeigt werden, daß Phosphinylgruppen (R_2PO) nachbarständige C—H-Bindungen acidifizieren. Phosphinoxyde geeigneter Konstitution können daher durch Metallalkoholate und ähnliche Metallierungsmittel in α -Stellung metalliert werden. Die α -metallierten Phosphinoxyde geben für metallorganische Verbindungen charakteristische Reaktionen. Die hierbei

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. G. KLAHRE, Univ. Mainz 1961, und aus der geplanten Dissertat. V. G. TOSCANO, Univ. Mainz 1961.

²⁾ Diese Arbeit enthält Versuche aus der geplanten Dissertat. von H. ERTEL.

³⁾ a) XXV. Mittel.: L. HORNER, H. HOFFMANN, H. ERTEL und G. KLAHRE, Tetrahedron Letters [London] 1961, 9; b) XXVI. Mittel.: L. HORNER und H. G. SCHMELZER, Chem. Ber. 94, 1326 [1961].

⁴⁾ L. HORNER, H. HOFFMANN, H. G. WIPPEL und G. KLAHRE, Chem. Ber. 92, 2499 [1959]; L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. 91, 61 [1958].