

Über Chlorthiosulfonsäurealkylester

Von A. SIMON und D. KUNATH

Mit 1 Abbildung

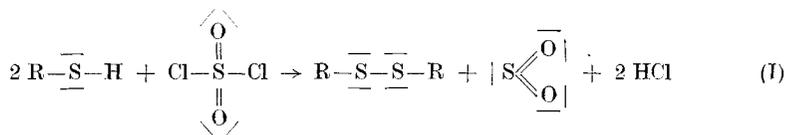
Inhaltsübersicht

Für die erstmalige Darstellung der Chlorthiosulfonsäurealkylester (Alkyl = CH₃, C₂H₅) wird der wahrscheinliche Bildungsmechanismus angegeben und eine eingehende Präparationstechnik entworfen. Von beiden dargestellten Estern werden die RAMAN- und IR-Spektren gemessen. Aus den beobachteten Frequenzen der Schwingungsspektren lassen sich Rückschlüsse auf den molekularen Bau dieser Verbindungen und die Art ihrer Bindungen ziehen.

I. Einleitung

Bei der Ausarbeitung einer allgemeinen Darstellungsweise für Thio-schwefelsäuredialkylester¹⁾ fanden wir bei der Untersuchung von Zwischenprodukten dieser Reaktion eine neue Verbindungsklasse: die Chlorthiosulfonsäurealkylester.

Während bei Zimmertemperatur die Umsetzung zwischen Sulfurylchlorid und Alkanthiolen als Redoxreaktion verläuft, wobei sich Dialkyldisulfide und Schwefeldioxyd bilden (I)²⁾, erhält man bei Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf -78 °C gänzlich andere Reaktionsprodukte.

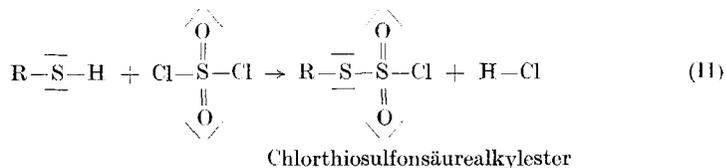


Führte man derartige Umsetzungen bei einem Molverhältnis der Ausgangsstoffe 1:1 durch, so entstanden tiefgelb bis gelborange gefärbte, leichtflüchtige Flüssigkeiten von widerwärtigem Geruch, während gleichzeitig gasförmiger Chlorwasserstoff in beträchtlichen Mengen entwich. Auf Grund der Tatsache, daß die so gewonnenen tiefgelben Endprodukte neben Schwefel auch Chlor enthielten (s. Analysen) und sich außerdem S-C- und S=O-Bindungen spektroskopisch (s. u.) nachweisen ließen,

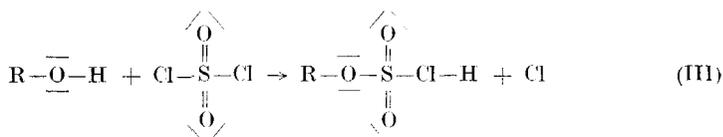
¹⁾ A. SIMON u. D. KUNATH, Naturwiss. **46**, 203 (1959); Chem. Ber., im Druck.

²⁾ E. COURANT u. V. v. RICHTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 3178 (1885).

wird für diese Umsetzungen folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen:



Unsere Vorstellungen über diesen Reaktionsverlauf können wir dadurch stützen, daß wir auf die analog sich vollziehende Reaktion zwischen äquivalenten Mengen eines Alkanols und Sulfurylchlorid hinweisen (III)³⁾



II. Darstellung der Substanzen

Zur Darstellung der Chlorthiosulfonsäurealkylester (Alkyl = CH₃, C₂H₅) verwendeten wir folgende Apparatur (s. Abb. 1): Ein langhalsiger

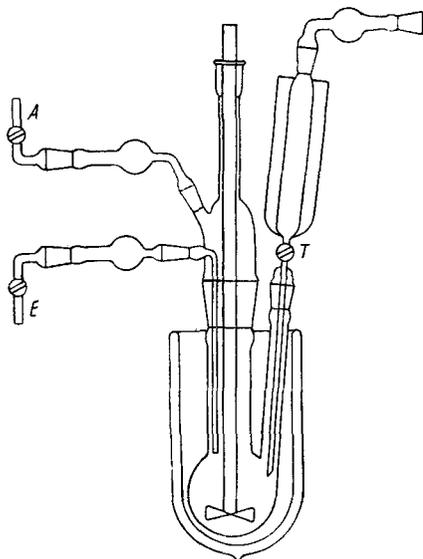


Abb. 1. Reaktionsapparatur

Zweihalskolben (NS 35 bzw. 14,5, Inhalt etwa 70 ml) trägt im größeren Tubus ein KPG-Rührwerk sowohl Gaseinleitungs-(E) und -ableitungsrohr (A), beide mit P₂O₅-Trockenrohren gegen Feuchtigkeitseinbruch in die Apparatur gesichert. Im kleineren Tubus sitzt ein kühlbarer Tropffrichter mit aufgesetztem P₂O₅-Trockenrohr. Nach Schließen des Hahns für die Gaseinleitung (E) und des Tropffrichterhahnes (T) kann über das Gasableitungsrohr (A) evakuiert werden, während gleichzeitig die verdampfende Flüssigkeit durch den KPG-Rührer kräftig bewegt wird, um Siedeverzug zu vermeiden.

Schon vor Beginn der Reaktion wird die gesamte Apparatur mit trockenem Stickstoff oder Kohlendioxyd gespült. In den Reaktionskolben

³⁾ P. BEHREND, J. prakt. Chem. [2] 15, 23 (1877).

bringt man zunächst frisch destilliertes Sulfurylchlorid (1/10 Mol) und kühlt auf -50°C . Nachdem bei dieser Temperatur 10 ml absoluter Äther zugegeben wurde, senkt man die Temperatur weiter auf -78°C . Bei dieser Temperatur wird nun unter starkem Rühren tropfenweise das Gemisch von 1/10 Mol Alkanthiol⁴⁾ und 10 ml absolutem Äther, das bereits im Tropftrichter auf -78°C vorgekühlt ist, zugegeben. Dabei färbt sich die Reaktionsflüssigkeit unter Bildung der Chlorthiosulfonsäurealkylester tief-gelb, während Chlorwasserstoff aus dem Gasableitungsrohr entweicht. Gleichzeitig kann man eine beträchtliche Wärmeentwicklung im Kühlbad feststellen. Nach beendeter Zugabe der Merkaptan-Ätherlösung wird die Gaseinleitung geschlossen und mit einer Ölpumpe die Apparatur evakuiert. Es gelingt, in kurzer Zeit Chlorwasserstoff und Äther abzuziehen. Dabei stellt man fest, daß ein geringer Teil des Chlorthiosulfonsäurealkylesters mit flüchtig geworden ist.

Der zurückbleibende Chlorthiosulfonsäurealkylester wird sogleich für die weiteren Untersuchungen verwendet. Eine Reinigung durch Destillation (auch bei tiefer Temperatur und unter vermindertem Druck) ist bis jetzt nicht möglich gewesen.

Chlorthiosulfonsäurealkylester (Alkyl = CH_3 , C_2H_5) bilden tief-gelbe bis orangegelbe Flüssigkeiten von widerwärtigem, erstickenden Geruch. Sie zersetzen sich schnell mit Wasser und rauchen daher in feuchter Atmosphäre. Schon bei Raumtemperatur tritt langsam Zersetzung ein. Sie sind auch bei -78°C nicht über längere Zeit haltbar und zerfallen unter Schwefeldioxydentwicklung in chlorhaltige Schwefelverbindungen.

a) Chlorthiosulfonsäuremethylester:

S: 42,5% (43,74% theor.), Cl: 24,3% (24,18% theor.)

Brechungsindex n_D^{20} : 1,4072; Dichte d_4^{20} : 0,920.

b) Chlorthiosulfonsäureäthylester:

S: 39,0% (39,92 theor.), Cl: 21,8% (22,07% theor.)

Brechungsindex n_D^{20} : 1,5102; Dichte d_4^{20} : 1,167.

III. Die Schwingungsspektren⁵⁾

Die Aufnahme der RAMAN-Spektren erfolgte bei -65°C mit gelbgrünem Hg-Licht (Anregungsfrequenz: Hg 5461 Å). Zur Beobachtung kamen nur Frequenzen der Valenzschwingungen. Die Aufnahme der IR-Spektren wurde durch die Aggressivität der Substanzen gegenüber dem Küvettenmaterial (KBr) sehr erschwert. Es ist daher nur möglich, einige sicher den Chlorthiosulfonsäurealkylestern zugehörige Absorptions-

⁴⁾ Darstellung nach F. ARNDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2236 (1921).

⁵⁾ Aufnahmetechnik siehe Dissertation D. KUNATH, Dresden 1960.

banden anzugeben. Tab. 1 zeigt die Schwingungsspektren (R.E, IR) des Methyl- und Äthylesters der Chlorthiosulfonsäure.

IV. Strukturdiskussion

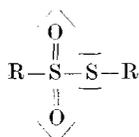
Wir diskutieren für die neu gefundene Klasse von Verbindungen der Chlorthiosulfonsäurealkylester eine zu den Alkanthiosulfonsäurealkyl-

Tabelle 1

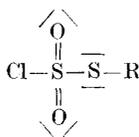
$\text{CISO}_2\text{SCH}_3$		$\text{ClSO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$	
RE (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	RE (cm^{-1})	IR (cm^{-1})
435 s	444 m	435 mb	425 sb
508 s	513 mst	510 m	510 m
		616 s	620 sb
Hg	705 ss	652 s	649 ss
837 m	836 m	Hg	682 m
922 ss	918 } m		
	940 } m		
	965 } m	Hg	969 m
			1047 mst
1143 m	1124 st	1141 s	1151 mst
1274 s		1263 s	1261 mst
	1384 m	1371 ss	1379 mst
		1410 ss	1423 ss
1450 mst	1443 s	1452 m	1451 mst
2855 s(?)	2870 m		2876 s
	2935 s		2932 mst
	2980 m		2977 mst

Zeichenerklärung: st = stark, m = mittel, s = schwach,
b = breit.

estern analoge Konstitution⁶⁾. Die beiden zugrunde liegenden Säuren unterscheiden sich durch Substitution der Alkangruppe durch Chlor.



Alkanthiosulfonsäurealkylester



Chlorthiosulfonsäurealkylester

Die Unvollständigkeit der Schwingungsspektren der Chlorthiosulfonsäureester gestattet, nur für die zu erwartenden Valenzschwingungen

⁶⁾ A. SIMON u. D. KUNATH, Z. anorg. allg. Chem. **311** (1961).

ν SCl, ν SS, ν SC und ν_s SO₂, ν_{as} SO₂ Frequenzen anzugeben. Die Valenzschwingungsfrequenz der SS-Bindung ist höchstwahrscheinlich durch die Frequenz 510 cm⁻¹ gegeben, die sowohl im RAMAN-Effekt als auch in der IR-Absorption eine mittlere Intensität besitzt. Die Erhöhung dieser Frequenz gegenüber der gleichen in den analog aufgebauten Alkanthiosulfonsäurealkylestern (ν SS = 485 cm⁻¹) um etwa 25 cm⁻¹ ist auf eine Beeinflussung der SS-Bindung durch die Chlorsubstitution zurückzuführen. Die gleiche Erscheinung ist auch beim Vergleich der beiden SO-Bindungen (ν_s = 1140 cm⁻¹, ν_{as} = 1376 cm⁻¹) mit denen der Alkanthiosulfonsäureester (ν_s = 1130 cm⁻¹, ν_{as} = 1321 cm⁻¹) festzustellen. Wir erklären uns diese Frequenzverschiebungen durch den Einfluß der großen Elektronegativität des Substituenten Chlor auf die Elektronenverteilung des S—O-Gerüsts. Die Folge eines Elektronensoges des Chloratoms ist das Einbeziehen bestimmter Anteile freier Elektronenpaare der Schwefel- und Sauerstoffatome in die SO- und SS-Bindungen. Die damit zwangsläufig verbundene Vergrößerung der Bindigkeit bzw. Kraftkonstanten dieser Bindungen findet in der Erhöhung der Valenzfrequenzen ihren Ausdruck. Die gleiche Erscheinung des Einflusses elektronegativer Substituenten auf die SO-Bindung wurde bereits von H. J. HOFMANN und K. ANDRESS⁷⁾ festgestellt. Erwartungsgemäß bleibt dieser Einfluß bei der SC-Bindung der Thioestergruppe aus. Wir messen gleiche Frequenzen für Methylthio- bzw. Äthylthiogruppe in Alkan- und Chlorthiosulfonsäurealkylestern (Tab. 2).

Tabelle 2

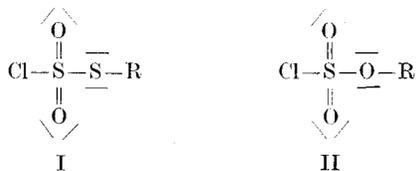
Zuordnung	Cl · SO ₂ · SR	R · SO ₂ · SR
ν SC(CH ₃ S-)	705 cm ⁻¹	702 cm ⁻¹
ν SC(C ₂ H ₅ S-)	650 cm ⁻¹	647 cm ⁻¹

Der Frequenz der Valenzschwingung der SCl-Bindung ordnen wir die schwache bis mittlere RAMAN-Linie bei 435 cm⁻¹ zu. Diese Schwingung wurde auch in der IR-Absorption als schwache bis mittlere Bande gleicher Frequenz beobachtet.

Die von uns für die Chlorthiosulfonsäurealkylester angenommene Konfiguration (I) zeigt beim Vergleich mit dem Molekül der Chlorsulfonsäurealkylester (II), daß sich die Bindungen weitgehend gleichen bzw. äquivalent sind. Deshalb sollte man auch in den Frequenzen der Valenzschwingungen beider Verbindungen entsprechende Übereinstim-

⁷⁾ H. J. HOFMANN u. K. ANDRESS, Z. anorg. allg. Chem. **284**, 234 (1956).

mung erwarten können. Wie eine Gegenüberstellung in Tab. 3 zeigt, ist diese Forderung im wesentlichen erfüllt.



Die angegebenen Frequenzen stellen Mittelwerte der Methyl- und Äthylverbindungen dar, außer für ν SC und ν OC.

Tabelle 3

Zuordnung	Cl · SO ₂ SR RE (cm ⁻¹)	Cl · SO ₂ · OR ⁸⁾ RE (cm ⁻¹)
ν SCl	435	403
ν SS	509	
ν SO		794
ν SC	705 (IR)/652	
ν OC		1171/1100
ν_s SO ₂	1142	1190
ν_{as} SO ₂	1371	1403

⁸⁾ R. VOGEL-HÖGLER, Acta phys. austr. **1**, 323 (1947).

Dresden, Sächsische Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Forschungsstelle Dresden und Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1960.