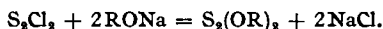


262. Günter Scheibe und Otto Stoll: Raman-Spektrum und Dipolmoment der Thioschwefligsäureester und des Schwefelchlorürs¹⁾.

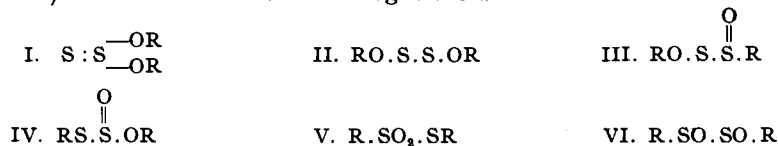
[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 4. Juni 1938.)

Die Ester der thioschwefligen Säure werden hergestellt²⁾, indem man Natriumalkoholat auf Schwefelchlorür einwirken läßt. Es sind farblose Flüssigkeiten, denen nach der Analyse und der Mol.-Gew.-Bestimmung die Formel (SOR)₂³⁾ zukommt. Sie bilden sich demnach gemäß der Gleichung:



Meuwsen⁴⁾ stellte eine Reihe der möglichen Strukturformeln zusammen:



Die Formeln IV, V und VI entsprechen nach Meuwsen nicht dem chemischen Verhalten der dargestellten Verbindungen und scheiden deshalb aus. Die Formeln IV und V enthalten eine Mercaptido-Gruppe, und es müßte deshalb der für diese Gruppe charakteristische Mercaptan-Geruch auftreten, oder wenigstens müßte sich durch Hydrolyse Mercaptan abspalten lassen. Das war nicht der Fall. Da ferner nach L. G. S. Brooker und S. Smiles⁵⁾ Disulfoxyde (gemäß Formel VI) nicht existenzfähig sind, sondern sich in die isomeren Thioester der Alkylsulfonsäure (Form V) umlagern würden, so scheidet auch diese Möglichkeit aus, und es bleiben nur noch die Strukturformeln I, II und III übrig. Zwischen diesen Formeln läßt sich allerdings auf chemischem Wege keine völlig eindeutige Entscheidung mehr treffen. Auch die Entstehung der neuen Verbindungen aus Schwefelchlorür liefert keinen eindeutigen Hinweis auf ihre Konstitution, denn schon bei diesem verhältnismäßig einfachen Körper bestehen in der Literatur verschiedene und einander völlig widersprechende Ansichten⁶⁾.

Es wurden daher physikalisch-chemische Methoden gesucht, die Aufklärung über die in diesen Körpern vorliegenden Bindungsverhältnisse geben. Als solche wurden die Untersuchung der Raman-Spektren und die Messung der Dipolmomente verwendet.

Raman-Spektrum der Thioschwefligsäureester.

Die Raman-Apparatur entsprach im wesentlichen der Anordnung von Dadiou-Kohlrausch. An Stelle des fest in die Apparatur eingebauten Filtermantels wurden jedoch hier auswechselbare Glascüvetten, bestehend aus miteinander verschmolzenen Glasröhren, für die Filter-Lösungen verwendet. Das hat den Vorteil, daß die Filter-Lösungen rasch und ohne Verluste gegeneinander ausgewechselt und daß auch Lösungen

¹⁾ vergl. Dissertat. O. Stoll, Techn. Hochschule München (1937).

²⁾ A. Meuwsen, B. **68**, 121 [1935]; H. Stamm, B. **68**, 673 [1935].

³⁾ R = Alkylgruppe (CH₃, C₂H₅). ⁴⁾ B. **68**, 122ff. [1935].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **1926**, 1723.

⁶⁾ vergl. H. Stamm u. H. Wintzer, B. **70**, 2058 [1937]; Dissertat. O. Stoll, Techn. Hochschule München (1937), S. 56.

angewandt werden können, die Gummi angreifen. Als Lichtquelle diente eine 220-Volt-Hg-Lampe von Heraeus, der Spektrograph war ein Fuess-Glasprismen-Spektrograph mit einem Öffnungsverhältnis von 1 : 5 und einer Dispersion, die im Blau 13 Å auf 1 mm und im Grün 50 Å auf 1 mm betrug. Als Aufnahmematerial diente die Agfa-Isopanplatte JSS (20/10° Din). Die Meßgenauigkeit war im Grün $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$, im Blau unter $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Wegen aller übrigen experimentellen Einzelheiten muß auf die Dissertation¹⁾ verwiesen werden.

Die untersuchten Substanzen waren von Dr. A. Meuwesen (Erlangen) in analysenreinem Zustand zur Verfügung gestellt worden. Ihr Raman-Spektrum ist bisher noch nicht in der Literatur beschrieben. Von sämtlichen Substanzen wurden jeweils zwei Aufnahmen in verschieden gefiltertem Licht gemacht, um die Zuordnung sicherzustellen.

Beim Methylester der thioschwefligen Säure $\text{S}_2(\text{OCH}_3)_2$ wurden folgende Raman-Frequenzen gefunden:

$\Delta\nu = 528 \text{ (4b)}, 657 \text{ (3b)}, 687 \text{ (6b)}, 987 \text{ (1b)}, 1448 \text{ (3b)}, 2822 \text{ (2s)}, 2928 \text{ (4n)}, 2997 \text{ (2b)}$. Ohne Zuordnung geblieben sind die Frequenzen $e-248 \text{ (2b)}$ und $e-1346 \text{ (1n)}$, da diese Frequenzen bei den anderen erregenden Linien fehlen.

Beim Äthylester $\text{S}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ wurden folgende Raman-Frequenzen gefunden:

$\Delta\nu = 208 \text{ (1b)}, 420 \text{ (2d)}, 526 \text{ (5b)}, 654 \text{ (2n)}, 720 \text{ (3n)}, 1094 \text{ (2b)}, 1445 \text{ (2n)}, 2932 \text{ (3b)}, 2983 \text{ (2b)}$.

Ohne Zuordnung geblieben sind die schwachen Frequenzen $e-469 \text{ (on)}$, $e-1025 \text{ (1d)}$, $e-1760 \text{ (0)}$, da bei den anderen erregenden Linien diese Raman-Frequenzen nicht auftreten.

Sowohl beim Methylester als auch beim Äthylester der thioschwefligen Säure tritt eine starke Raman-Frequenz bei 526 bzw. 528 cm^{-1} auf, die in ihrer Lage und in ihrem diffusen Aussehen vollkommen der bei Diäthyldisulfid beobachteten Frequenz 506 und 521 cm^{-1} entspricht. Da nun nach S. Venkateswaran⁷⁾ diese Frequenz der einfachen Bindung zweier Schwefelatome aneinander zuzuordnen ist, kann kein Zweifel bestehen, daß in den Thioschwefligsäureestern genau wie in den organischen Disulfiden zwei einfach aneinander gebundene Schwefelatome vorliegen.

Ein Vergleich zwischen den Stoffen $\text{S}_2(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{SO}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ zeigt ferner, daß die Raman-Spektren stark verschieden sind und daß eine Formulierung der untersuchten Ester gemäß Formel I unzutreffend ist. Und endlich ist die Formulierung III unmöglich, da im Raman-Spektrum die für die S:O-Bindung charakteristische Frequenz in der Nähe von 1200 cm^{-1} nicht auftritt. Es bleibt daher von den oben angeführten Strukturformeln nur noch die Formel II ($\text{RO} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{OR}$).

Dipolmoment der Thioschwefligsäureester.

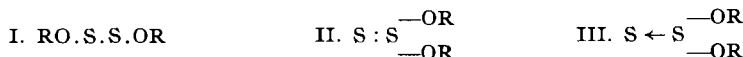
Auch die Dipolmoment-Messungen stehen im Einklang mit der oben begründeten symmetrischen Formel. Das Dipolmoment wurde aus der Gesamtpolarisation berechnet nach Abzug der auf λ_∞ extrapolierten und um 10% (Atompolarisation) erhöhten Mol-Refraktion. Die dielektrischen Messungen wurden ausgeführt mit dem Dielkometer⁸⁾. Die ausführliche Beschreibung der experimentellen Einzelheiten findet sich in der Dissertation¹⁾.

⁷⁾ Indian Journ. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Science **6**, 51 [1931].

⁸⁾ L. Ebert u. E. Waldschmidt, Chem. Fabrik **1934**, S. 180 (Hersteller Haardt & Co., Düsseldorf); Ebert, Angew. Chem. **47**, 305 [1934].

	$S(O.C_2H_5)_2$	$S_2(O.CH_3)_2$	$S_2(O.C_2H_5)_2$	$S_2(O.C_2H_5)_2^*)$	S_2Cl_2	S_2Cl_2 in CCl_4	Versuchsfehler
Dichte 20°/4°	0.9940 ¹⁰⁾	1.2000	1.0918	1.0913	1.6783	—	± 0.0001
Brechungsindex bei 20°:							
Für 656 mμ (Hα)	1.4209	1.4827	1.4742	1.4731	1.6433	—	± 0.0001
„ 589 mμ (Na)	1.4234	1.4865	1.4776	1.4766	1.6520	—	± 0.0001
„ 546 mμ (Hg)	1.4257	1.4896	1.4808	1.4795	1.6599	—	± 0.0001
„ 486 mμ (Hβ)	1.4299	1.4961	1.4865	1.4851	wird ab-	—	± 0.0001
„ 436 mμ (Hg)	1.4356	1.5038	1.4935	1.4927	sorbiert	—	± 0.0001
„ $\lambda = \infty$	1.406	1.463	1.453	1.455	1.610	—	± 0.005
Elektrische Polarisation.	30.2	29.0	38.2	38.3	27.9	—	± 1 %
Mol.-Polarisation in Benzollösung	109.1	107.0	127.3	128.5	54.4	48.5 (in CCl_4)	± 1 %
Dipolmoment	1.90	1.89	2.01	2.02	1.06	0.92	± 0.02
Mol.-Refraktion für Nalinie	31.31	30.21	39.95	39.90	29.42	—	± 1 % ₀₀

Das Dipolmoment der Thioschwefligsäureester liegt bei 1.89 D¹¹⁾ für die Methyl-Verbindung und bei 2.01 D für die Äthyl-Verbindung. Es ist zwischen folgenden Formeln zu entscheiden:



Indem man die beobachteten Momente mit den Dipolmomenten ähnlich gebauter Moleküle vergleicht, kann man folgende Schlüsse ziehen:

Formel III unterscheidet sich von der Verbindung $S(O.C_2H_5)_2$ (Diäthylester der Sulfoxylsäure)¹²⁾ durch ein semipolar gebundenes Schwefelatom, die Dipolmomente der genannten Verbindungen müssen demnach voneinander verschieden sein. Beim Diäthylester der Sulfoxylsäure¹³⁾ wurde ein Dipolmoment von 1.90 gemessen, und da die Thioschwefligsäureester nahezu das gleiche Dipolmoment haben, kann für sie die Formel III nicht gelten.

Eine Berechnung des Dipolmoments, das der Formel II zukommt, läßt sich nicht durchführen, da die in den einzelnen Bindungen auftretenden Teilmomente unbekannt sind. Jedoch wurde schon mittels der Raman-Spektren gezeigt, daß die Formel II für die Thioschwefligsäureester unzutreffend ist, und es soll im folgenden untersucht werden, inwieweit Formel I den beobachteten Dipolmomenten entspricht.

Trotz ihrer Symmetrie entspricht dieser Formel nicht das Dipolmoment Null, da sowohl beim Schwefelatom als auch beim Sauerstoffatom die Valenzen in einem Winkel zueinander stehen, und da außerdem um die einfachen Bindungen freie Drehbarkeit besteht. In der Abbild. ist die Rotationsmöglichkeit der Dipol-Endgruppen und ihr Einfluß auf das Dipolmoment des Moleküls gezeichnet.

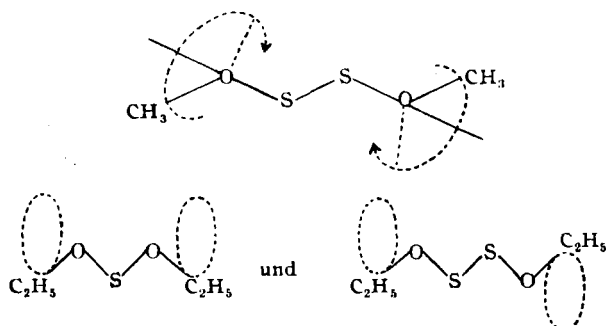
*) Kontrollmessung an einem anderen, frisch destillierten Präparat. Die (Stamm u. Wintzer, B. 70, 2058 [1937]) gemessene Dichte stimmt mit den hier beobachteten Werten nicht genau überein.

¹⁰⁾ Das zur Dichtemessung verwendete Präparat war schwach gelb gefärbt, die anderen Messungen sind an der reinen Substanz ausgeführt. Darstellung vergl. Anm. 12.

¹¹⁾ 1 D = 1 Debye = 1×10^{18} e. s. E.

¹²⁾ Meuwesen u. Gebhardt, B. 68, 1011 [1935].

¹³⁾ vergl. die Tafel.

Schematischer Valenzwinkel der Zeichnung = 120° .

Die beiden Dipol-Endgruppen ($\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$) können bei freier Drehbarkeit¹⁴⁾ sowohl in *trans*-Stellung zueinander stehen (Dipolmoment = Null) als auch in *cis*-Stellung und ebenso wahrscheinlich in allen dazwischen möglichen Lagen. Um das tatsächlich auftretende Dipolmoment zu berechnen, muß über sämtliche möglichen Stellungen gleichmäßig gemittelt werden. Nach der Formel: $\mu = x \cdot \sin \alpha \cdot \sqrt{2}$ ¹⁵⁾, wobei x das Teilmoment der drehbaren Gruppe und α ihren Neigungswinkel zur Drehachse bedeutet, läßt sich der theoretische Wert des Dipolmomentes von Molekülen mit zwei unabhängig voneinander frei drehbaren Gruppen berechnen. Dazu muß allerdings das bei den Thioschwefligsäureestern in der $\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ -Bindung auftretende Teilmoment x genau bekannt sein. Das ist nicht der Fall. Man kann jedoch, ausgehend vom Dipolmoment des Äthyläthers ($\mu = 1.14$), das Teilmoment der $\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ -Bindung im Äthyläther berechnen. Für einen Valenzwinkel des Sauerstoffs von 126° ¹⁶⁾ ergibt sich ein Teilmoment x von 1.25 D. Nimmt man in erster Annäherung an, daß dieses Teilmoment in den Thioschwefligsäureestern nicht allzu sehr verändert wird gegenüber dem aus Äthyläther berechneten Wert, so ergibt sich durch Anwendung der Formel $\mu = x \cdot \sin \alpha \cdot \sqrt{2}$ für die Ester ein theoretisches Dipolmoment von 1.66 D. Das bei den Thioschwefligsäureestern beobachtete Moment stimmt damit nahezu überein, liegt jedoch etwas höher.

Aus der Abbild. läßt sich nun ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Formel I ableiten. Das Gesamtmoment des Moleküls ist nach der Zeichnung nur abhängig von der gegenseitigen Stellung der Dipol-Endgruppen zueinander, und deshalb muß, unabhängig von der Art und Länge der verbindenden Kette, das resultierende Moment für alle Moleküle mit denselben frei drehbaren Endgruppen dasselbe sein. Bestätigt wird diese Anschauung durch Dipolmoment-Messungen an Dicarbonsäureestern¹⁷⁾.

¹⁴⁾ Eine Rotation ist um sämtliche einfachen Bindungen des Moleküls möglich, auch um die S—S-Achse (in der Abbild. nicht angegeben). Das Endergebnis der Berechnung wird jedoch durch die gleichzeitige Bewegung um die Kettenachse, die die Dipolendgruppen verbindet, nicht geändert. Vergl. hierzu C. T. Zahn (Physik. Ztschr. **33**, 400 [1932]) u. L. Ebert u. K. Højendahl (Ztschr. physik. Chem. (B) **15**, 74 [1931]).

¹⁵⁾ Vergl. O. Fuchs, Ztschr. physik. Chem. (B) **14**, 343 [1931]; W. Theilacker, Ztschr. physik. Chem. (B) **20**, 142 [1933].

¹⁶⁾ N. Gopala Pai, C. **1935** II, 2039; H. A. Stuart, Ztschr. physik. Chem. (B) **36**, 155 [1937].

¹⁷⁾ C. P. Smyth u. W. S. Walls, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 527, 2115 [1931]; Ebert-Højendahl, Ztschr. physik. Chem. (B) **15**, 76 [1931].

Zwei rotierende $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen:

Diäthylester der Glutarsäure	$\mu = 2.41 \text{ D}$
Diäthylester der Adipinsäure	$\mu = 2.42 \text{ D}$
Diäthylester der Sebacinsäure	$\mu = 2.49 \text{ D}$
Diäthylester der Hexadekamethylen-dicarbonensäure	$\mu = 2.49 \text{ D}$

Vergleicht man nun die in der Abbild. gezeichneten Verbindungen, so ist ersichtlich, daß durch Einfügen eines S-Atoms in die verbindende Kette die möglichen Stellungen der beiden Dipol-Endgruppen zueinander nicht beeinflußt werden. Dementsprechend sind die beobachteten Dipolmomente nahezu gleich [$\text{S}(\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5)_2 \mu = 1.90 \text{ D}$, $\text{S}_2(\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5)_2 \mu = 2.01 \text{ D}$]. Formel I steht also auch nach dieser Überlegung in Einklang mit dem beobachteten Moment. Am Stuartschen Molekülmodell¹⁸⁾ kann gezeigt werden, daß keine sterische Behinderung der freien Drehbarkeit besteht.

Parachormessungen an Thioschwefligsäureestern wurden von H. Stamm und H. Wintzer¹⁹⁾ ausgeführt. Auch aus diesen Messungen geht hervor, daß in diesen Verbindungen keine gewöhnliche Doppelbindung zwischen den Schwefelatomen vorliegt, sondern entweder eine einfache Bindung oder eine semipolare Bindung. Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Raman- und Dipolmoment-Messungen sprechen für das Vorliegen einer einfachen Bindung. Der Name „Ester der thioschwefligen Säure“ ist demnach nicht ganz berechtigt, da keine Analogie mit den Estern der schwefligen Säure besteht.

Dipolmoment des Schwefelchlorürs.

Es liegen ältere und nicht sehr genaue Messungen von Lowry und Jessop²⁰⁾ vor, die in flüssigem Chlor als Lösungsmittel ein Moment $\mu = 0.78 \text{ D}$ fanden. Da bei der niedrigen Versuchstemperatur Assoziationsgefahr besteht, wurde in der vorliegenden Arbeit das Dipolmoment von S_2Cl_2 in Benzol und in Tetrachlorkohlenstoff bestimmt. Es ergab sich in Benzol $\mu = 1.06 \text{ D}^{21)}$, in Tetrachlorkohlenstoff $\mu = 0.92$ (vergl. die Tafel, S. 1573).

Das niedrige Dipolmoment des Schwefelchlorürs spricht nicht für die Annahme einer semipolaren Bindung zwischen den S-Atomen. Ferner ist das Vorhandensein einer Doppelbindung auf Grund des Raman-Spektrums ausgeschlossen²²⁾. Für die einfache Bindung der beiden Schwefelatome aneinander sprechen die Entstehung der symmetrisch gebauten Thioschwefligsäureester aus Schwefelchlorür, ferner die Deutung des Raman-Spektrums nach Venkateswaran (l. c.) und die Elektronenbeugungsversuche von P. G. Ackermann und J. E. Mayer²³⁾. Andere Arbeiten stehen jedoch hierzu in direktem Widerspruch, und es ist nicht ausgeschlossen, daß das Schwefelchlorür in zwei Formen auftritt, wobei die symmetrische Form mit einfach gebundenen Schwefelatomen jedoch überwiegt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

¹⁸⁾ vergl. Stuart, Ztschr. physik. Chem. (B) 27, 350 [1934].

¹⁹⁾ B. 70, 2058 [1937].

²⁰⁾ Vergl. hierzu H. Spong, Journ. chem. Soc. London 1934, 485.

²¹⁾ Über den Einfluß des hier vernachlässigten „Ultrarot-Gliedes der Polarisation“ vergl. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. IIIa, S. 148.

²²⁾ Venkateswaran, Indian Journ. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Science 6, 275 [1931]; vergl. auch Dissertat. O. Stoll, Techn. Hochschule München (1937).

²³⁾ Journ. chem. Physics 4, 377 [1936].