

komponente eintritt, weshalb erheblich größere Mengen der Spaltaldehyde unverändert verbleiben als bei der Anetholautoxydation ohne Benzaldehydzusatz.

In einer demnächst erscheinenden Arbeit werden wir über andere Verbindungen berichten, die eine ähnliche beschleunigende Wirkung auf die Autoxydation von Olefinen wie die Aldehyde ausüben.

Beschreibung der Versuche.

Hydrierung der hochsiedenden Autoxydationsanteile: 6.6 g des hochsiedenden Rückstandes aus der Autoxydation von Anethol wurden mit 10-proz. alkohol. Natronlauge verseift und erschöpfend mit Wasserdampf behandelt. Das in Lauge unlösliche Gemisch von Anetholglykol und seinem Acetal wurde bei 180° im Autoklaven mittels eines Nickel-Kupfer-Katalysators bei 50 Atm. hydriert. Das Reduktionsprodukt siedete von 100—130°/10Torr (3.7 g; nicht flüchtiger Rückstand 0.57 g) und enthielt, nach Zerewitinoff bestimmt, 31.5% Anisalkohol (1 g Sbst. = 51 ccm Methan), der durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig zu Anisaldehyd (Semicarbazone vom Schmp. 203.5—205°, Misch-Schmp. bei gleicher Temp.) und durch weitere Oxydation des aus dem Semicarbazone regenerierten, charakteristisch riechenden Aldehyds zur Anissäure (Schmp. 180—182°; Misch-Schmp. bei der gleichen Temp.) identifiziert wurde. Das vom Semicarbazone mit Wasserdampf abgetriebene, indifferente Öl war nach Geruch und Konstanten (d_{20}^{20} 0.948; n_D^{20} 1.5050) Dihydroanethol.

38. Margot Goehring: Ramanspektroskopische Untersuchungen an Derivaten der Sulfoxylsäure und der Thioschwefeligen Säure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 2. Juli 1946.)

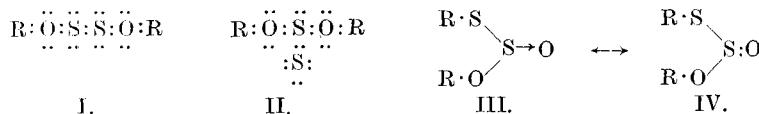
Es werden die Raman-Spektren von Estern und von Säureamiden der Sulfoxylsäure und der Thioschwefeligen Säure mitgeteilt. Mit den beobachteten Spektren sind für die Sulfoxylsäure-Derivate die Formeln $\text{RO}\cdot\text{S}\cdot\text{OR}$ bzw. $\text{R}_2\text{N}\cdot\text{S}\cdot\text{NR}_2$ gut zu vereinbaren. Für die Abkömmlinge der Thioschwefeligen Säure sind die symmetrischen Formeln $\text{RO}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{OR}$ bzw. $\text{R}_2\text{N}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{NR}_2$ am wahrscheinlichsten.

In älteren Arbeiten haben wir die Reaktionsweise der Thioschwefeligen Säure und der Sulfoxylsäure ausführlich diskutiert¹⁾. Im Zusammenhang damit ist es natürlich interessant, etwas über die Konstitution dieser Stoffe zu erfahren. Dabei muß man sich vorläufig damit begnügen, die Derivate, insbesondere die Säureamide und die Ester, zu untersuchen.

Für die Derivate der Thioschwefeligen Säure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$, sind verschiedene Konstitutionsformeln diskutiert worden. Bei den Säureamiden $\text{S}_2(\text{NR}_2)_2$, die aus Dischwefeldichlorid und sekundären Aminen, R_2NH , durch Kondensation unter Chlorwasserstoff-Abspaltung entstehen, folgt aus der Darstellungsweise, daß die zentrale S_2 -Gruppe nur mit Stickstoff und nicht mit organischen Resten R verbunden ist, wenn man nicht eine ungewöhnliche Umlagerung

¹⁾ Vergl. u. a. H. Stamm u. M. Goehring, Chemie 58, 52 [1945].

annehmen will. Die Thioschwefligsäureester, $S_2(OR)_2$, sind nicht nur genetisch mit den Amiden verbunden, sondern verhalten sich, z. B. beim Verseifen, weitgehend analog den Amiden; man kann daher vielleicht den Schluß ziehen, daß darin die zentrale S_2 -Gruppe ebenfalls keine Alkylgruppen trägt, sondern nur mit Sauerstoff direkt verbunden ist. Dieser Auffassung von der Konstitution der Thioschwefligsäureester ist auch A. Meuwissen²⁾. H. Stamm und H. Wintzer³⁾ haben versucht, durch Parachorniessungen etwas über den Bau der Alkylthiosulfite zu erfahren; sie fanden, daß keine echten (4-Elektronen-) Doppelbindungen sondern nur 2-Elektronen-Bindungen vorliegen können, entsprechend den Formeln I oder II:



Ein ganz entsprechendes Ergebnis hatten Parachormessungen an $S_2[N(C_2H_5)_2]_2$ ⁴⁾ und im übrigen auch an dem Sauerstoffanalogon $OS[N(CH_3)_2]_2$. G. Scheibe und O. Stoll⁵⁾ entschieden sich auf Grund der Messung von Raman-Spektren und von Dipolmomenten für die Formel I. Dagegen folgern A. Clow, H. M. Kirton und J. M. C. Thompson⁶⁾ aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität, daß der eine Alkylrest an Schwefel, der zweite an Sauerstoff gebunden sei, und zwar soll es sich um Resonanz-Zwitter der Formen III und IV handeln. Die Formel I halten Clow, Kirton und Thompson für ausgeschlossen, die Formel II diskutieren sie nicht.

Zur Klärung der strittigen Frage nach der Konstitution der Thiosulfite und der Dithioamine versuchte ich durch eine erneute Messung der Raman-Spektren beizutragen.

Versuche.

Die Raman-Aufnahmen wurden z. Tl. im Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Dresden und z. Tl., abgesehen von einer Kontrolle und Erweiterung dieser älteren Messungen, im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz durchgeführt. Bezüglich der Aufnahme der Spektren, der verwendeten Spektrographen und der Ausmessung der Spektren kann daher hier auf die Arbeiten von A. Simon und K. W. F. Kohlrausch und Mitarbeitern verwiesen werden.

Spektren (N =normale Dispersion; AN =große Dispersion⁷), t =Belichtungszeit).

1) Diethylsulfoxylat, $\text{S}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; Sdp.₃₅ 43°.

a) N 3644, mit Filter, $t = 7^h$. b) N 3645, ohne Filter, $t = 5^h$.

$$\Delta v = 208 \text{ (4 sb, v) (e)}; \quad 308 \text{ (3 b, v) (+e)}; \quad 376 \text{ (2 b, v) (e)}; \quad 456 \text{ (3 b, v) (e)}; \quad 708 \\ (10) \text{ (k, f, e)}; \quad 806 \text{ (3) (e)}; \quad 864 \text{ (5) (k, e)}; \quad 892 \text{ (5) (k, e)}; \quad 1005 \text{ (6) + 1023 (6) (k, e)};$$

²⁾ A. Meuwissen u. H. Gebhardt, B. 69, 937 [1936]. ³⁾ B. 70, 2058 [1937].

⁴⁾ Vergl. M. Goehring, Habilitationsschrift, Halle 1943.

⁵⁾ B. 7], 2212 [1938].

⁶⁾ Trans. Faraday Soc. **36**, 1029 [1940].

⁷⁾ Bei den Raman-Apparaturen zur Untersuchung von Flüssigkeiten von K. W. F. Kohlrausch.

1095 (7) (k, e); 1138 (1) (e); 1199 (1) (k ?, e); 1270 (4 b) (k, e); 1377 (2) (k, e); 1448 (8 b) (k, e); 2703 (3) (k ?); 2877 (10 b) (k, e); 2926 (12) (q, k, i, e); 2972 (12) (q, k, i, e).

2) Dimethylthiosulfit, $S_2(OCH_3)_2$. Sdp.₁₉ 42°.

a) N 3626, mit Filter, $t = 3\frac{1}{2}^h$. b) N 3627, ohne Filter, $t = 2^h$.

c) AN 314, mit Filter, $t = 69^h$. d) AN 315, ohne Filter, $t = 48^h$.

e) St. 26 (Spektrograph von Steinheil in Dresden), mit Filter, $t = 40^h$.

$\Delta\nu = 126$ (5) (e); 203 (4 b) (\pm e); 242 (5 b) (\pm e); 316 (2 b dopp.?) (\pm e); 381 (4) (e); 423 (4) (e); 525 (12) (k, i, g, f, \pm e); 649 + 662 (8 b) (k, i, f, e); 680 (12) (k, i, f, e); 730 (0) (e); 977 (2) + 988 (3) (k, e); 1102 (0) (k, e); 1143 (1/2) (e); 1160 (1) (k, e); 1205 (1/2) (e); 1264 (0) (k, e); 1371 (0) (e ?); 1428 (1) (k ?, e); 1439 (4) + 1455 (2) (k, e); 2816 (7) (k, e); 2872 ? (1/2) (k, e); 2930 (9) (q, k, i, e); 2999 (8b) (k, e).

Über die Polarisationsverhältnisse bei den Raman-Linien des Dimethylthiosulfits gibt die Tafel 1 Auskunft.

Tafel 1.

$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
			ρ	σ	Pl. 790	$t = 47$	Pl. 791	$t = 47$
203 (4 b)	5	1	(0.48)	(35)	(0.57)	(34)	(0.39)	(37)
241 (5 b)	2	1	0.46	56	0.45	56	0.47	56
316 (2 b)	1½	0	0.84	28	0.80	31	0.88	25
380 (2)	2	0	0.49	15	—	—	0.49	15
423 (2)	1	0	0.71	42	—	—	0.71	42
528 (10 b)	11	2½	0.10	183	0.10	168	0.11	198
651 (8 b)	8 b	6	(0.65)	(118)	(0.65)	(117)	(0.66)	119
680 (10 b)	12	4	0.16	261	0.18	244	0.14	277
977 (2)								
988 (3)	4 b	2½	0.59	25	0.65	26	0.54	24
1163 (1)	4	0	0.50	16	—	—	0.50	16
1439 (4)								
1455 (2)	6 b	5 b	0.78	35	0.77	32	0.80	38

3) Diäthylthiosulfit, $S_2(OC_2H_5)_2$.

a) N 3628 mit Filter, $t = 8^h$. b) N 3630 ohne Filter, $t = 4^h$.

c) St. 28 u. 30, mit Filter, $t = 36$ u. 48^h .

$\Delta\nu = 203$ (8 sb) (\pm e); 312 (5 b) (e); 414 (6) (+e); 465 (2) (e); 524 (12) (k \pm e); 660 (7) (k, f, e); 712 (10 b) (k, i, e); 806 (3) (e); 863 (4) (e); 929 (1/2 b) (e); 1009 (3 b) (k, e); 1098 (8) (k, i ?, e); 1141 (2 b) (e); 1197 (2 b) (e); 1266 (3 sb) (k, e); 1390 (4 b) (k, e); 1445 (9 b) (k, e); 1466 (3) (k, e); 2872 (12 b) (k, e); 2928 (12 b) (k, i, e); 2974 (10 b) (k, e).

4) Tetramethylthioamin, $S[N(CH_3)_2]_2$. Sdp.₂₈ 45°.

a) N 3639 mit Filter, $t = 7^h$. b) N 3642 ohne Filter, $t = 5^h$.

c) St. 2, mit Filter, $t = 10^h$.

$\Delta\nu = 145$ (8 b) (\pm e); 317 (4) (e); 344 (6 b) (+e); 375 (3) (e); 445 (5) (k, e); 642 (12) (k, i, f, \pm e); 965 (8) (k, i, f, e); 1031 (4) (k, e); 1087 (2) (e); 1134 (1/2) (e); 1190 (2 b) (k, e); 1235 (5) (k, e); 1280 (1) (k, e); 1316 (1/2) (k, e); 1396 (4) (k, e); 1430 (7) (k, e); 1470 (7) (k, e); 2774 (9) (q, k); 2818 (9) (q, k, e); 2866 (9 sb) (k, e); 2922 (14) (q, k, i, e); 2978 (12) (q, k, i, e).

5) Tetramethylthionylamin, $OS[N(CH_3)_2]_2$. Sdp.₁₃ 74.5°.

a) N 3631, mit Filter, $t = 6^h$. b) N 3632, mit Filter, $t = 9^h$.

c) St. 20 u. 21, mit Filter, $t = 20$ u. 48^h . d) N 3634, ohne Filter, $t = 4^h$.

$\Delta\nu = 188$ (8 sb) (+e); 336 (9) (+e); 359 (3) (e); 416 (4 b) (e); 444 (4 b) (e); 533 (8) (e); 656 (8) (k, e); 924 (4) (e); 1051 (4) (e); 1108 (9) (k, e); 1183 ($\frac{1}{2}$) (e); 1239 (2) (k, e); 1393 (2 s) (e); 1430 (7 b) (k, e); 1468 (7 b) (k, e); 2781 (5) (k); 2818 (3) (k, e); 2874 (3 b) (k, e); 2944 (9 b) (k, e); 2985 (5 sb) (k).

6) Tetramethyldithioamin, $S_2[N(CH_3)_2]_2$. Sdp.₆₀ 51°.

- a) N 3640 mit Filter, $t = 12^h$. b) N 3641 ohne Filter, $t = 3.5^h$.
 c) AN 316 mit Filter, $t = 48^h$. d) AN 317 ohne Filter, $t = 62^h$.

$\Delta\nu = 153$ (16 sb) (k, ±e); 333 (4 b) (k, ±e); 377 (8) (±e); 403 (10) (k, i, +e); 445 (8 ssb) (k, ±e); 644 (8) (k, i, g, f, ±e); 945 (2) (k, e); 1033 (5) (k, e); 1088 (2) (e); 1134 (3) (k, e); 1189 (3) (k, e); 1228 (5) (k, e); 1394 (6) (k, e); 1425 (3 b) (k, e); 1444 (3) + 1464 (3) (k, e); 2775 (9) (q, p, k); 2821 (9) (k, e); 2863 (8) (k, e); 2938 (14) (q, p, k, i, e); 2985 (12) (q, k, e).

Raman - Aufnahmen.

Abbildung. 1.

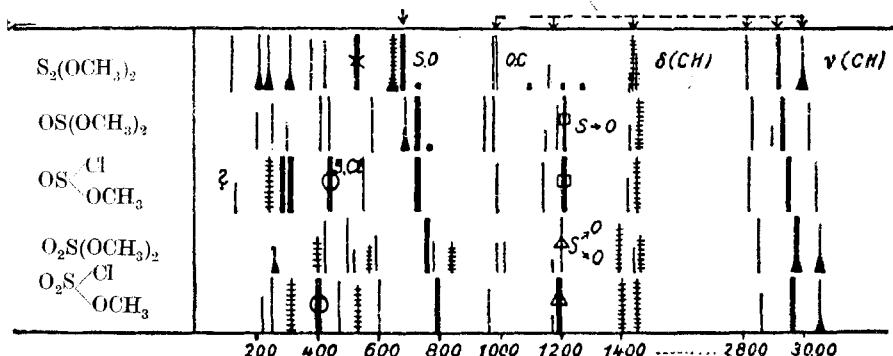


Abbildung. 2.

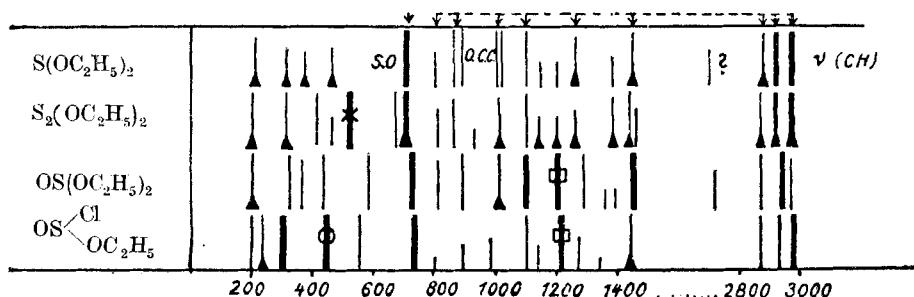


Abbildung. 3.

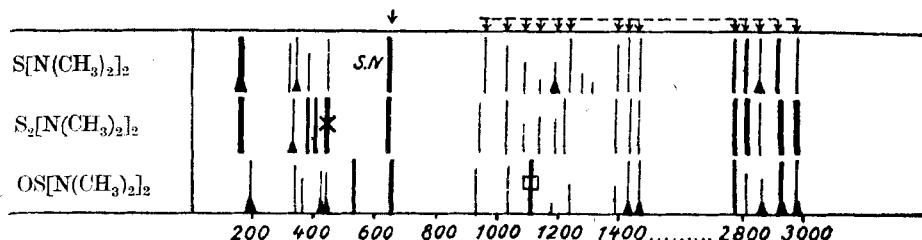
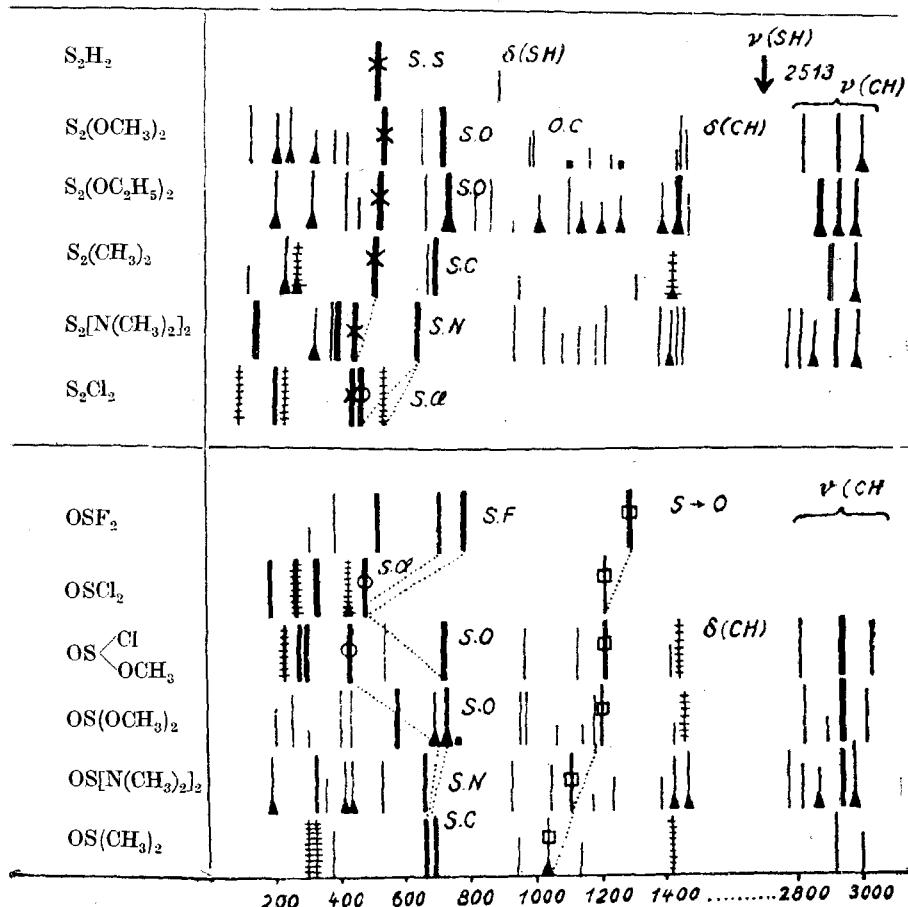


Abbildung. 4



Deutung der Spektren.

Aus den Schwingungsspektren lassen sich über die Struktur von $S_2(OR)_2$ bzw. $S_2(NR_2)_2$ einige Aussagen machen. Aufschluß über die Verkettung geben vor allem die Frequenzen, die den (S-O)- bzw. (S-N)-Valenzschwingungen zugehören. Jede Änderung der S-Bindung muß sich auf sie am stärksten auswirken. Es handelt sich dabei um intensive Raman-Linien, da die (S-O)- bzw. (S-N)-Bindungselektronen nahe dem Sichtbaren absorbieren (man erkennt das schon daran, daß die Dithioamine gelbstichig sind und die Thiosulfite ein durch Absorption geschwächtes Streuspektrum im Violett haben), und der Resonanznennner zunimmt⁸⁾. Vergleicht man verschiedene Moleküle

⁸⁾ K. W. F. Kohlrausch, Raman-Spektren (Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, Bd. 9, VI), S. 27 u. 229 [1943].

mit der Gruppe $S \cdot OCH_3$ bzw. mit der Gruppe $S \cdot OC_2H_5$ untereinander⁹⁾, so erkennt man (Abbild. 1), daß z. B. die Spektren von $S_2(OCH_3)_2$, $OS(OCH_3)_2$ und $OS\begin{smallmatrix} Cl \\ \diagdown \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$ weitgehend analog gebaut sind, abgesehen von den ($S \rightarrow O$)-bzw. ($S \cdot Cl$)-Kettenfrequenzen und den dadurch verursachten Störungen. Insbesondere ist die Verteilung des CH-Valenzspektrums immer die gleiche und charakteristisch für die Gruppe OCH_3 ¹⁰⁾. Schon danach könnte man vermuten, daß in dem Thiosulfit die Verkettung $S \cdot CH_3$ (vergl. Formel III und IV) nicht auftritt. Die Kettenfrequenz ω (CO) und ω (SO) ist verdoppelt, wenn das Molekül 2 ($S \cdot OCH_3$)-Gruppen enthält. Thiosulfit und Sulfit verhalten sich in dieser Hinsicht ganz analog. Im übrigen ist die Lage von ω (SO) von der anderweitigen Beanspruchung des Schwefels offenbar abhängig, während dies bei ω (CO) und ω (CH_3) kaum noch der Fall ist. In analoger Weise kann man die Spektren verschiedener Moleküle mit ($S \cdot OC_2H_5$)-Gruppen betrachten (Abbild. 2), wenn auch die Spektren der längeren Kette wegen unübersichtlicher und besonders im Spektralbereich 800 bis 1500 cm^{-1} dichter mit Linien besetzt sind.

Bei den Dimethylamiden der Sulfoxylsäure, $S[N(CH_3)_2]_2$, der Thioschwefligen Säure, $S_2[N(CH_3)_2]_2$, und der Schwefligen Säure, $OS[N(CH_3)_2]_2$, sind die CH-Frequenzen wieder so verteilt, wie es für die Gruppe $N \cdot CH_3$ üblich ist¹¹⁾ (Abbild. 3). ω (SN) liegt offenbar bei etwa 650 cm^{-1} ¹²⁾; auch diese Frequenz ist offenbar, wie jene, die der ($S \cdot O$)-Valenzschwingung zugehört, etwas vom Bindungszustand des Schwefels abhängig. Vergleicht man die Verschiebung von ω (SO), ω (SC) und ω (SN) bei Änderung des Bindungszustands des Schwefels (Tafel 2), so sieht man, daß nur beim Übergang zu den sauerstoffhaltigen Stoffen C und D eine größere Frequenzsteigerung zu beobachten ist. Möglicherweise ist das ein Hinweis darauf, daß die Frequenzsteigerung mit einer Verzweigung der Kette zusammenhängt, wie sie ja bei C und D vorhanden ist; vielleicht sollte man daraus schließen, daß bei B eine solche Verzweigung (etwa im Sinne der Formel II) nicht anzunehmen ist.

Tafel 2. Verschiebung der Kettenfrequenzen bei Änderung des Bindungszustands des Schwefels¹³⁾.

	ω (SO)	ω (SC)	ω (SN)	
A	$S(OC_2H_5)_2$	708	$S(CH_3)_2$	692
B	$S_2(OC_2H_5)_2$	712	$S_2(CH_3)_2$	692
C	$OS(OC_2H_5)_2$	729	$OS(CH_3)_2$	699
D	$O_2S(OC_2H_5)_2$	745	$O_2S(CH_3)_2$	705

⁹⁾ Die Spektren sind z.Tl. Arbeiten von K.W.F. Kohlrausch u. Mitarbb., besonders von R. Höglér (Mitteil. 162), Ztschr. physik. Chem., im Druck, entnommen.

¹⁰⁾ K. W. F. Kohlrausch, Raman-Spektren, s. Fußn. 8, S. 409, Tab. 87.

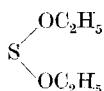
¹¹⁾ K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Monath. Chem. 70, 226 [1937].

¹²⁾ Das steht im Gegensatz zu dem, was W. R. Angus, A. H. Leckie u. T. I. Williams, Trans. Faraday Soc. 34, 793 [1938] angeben (1070 cm^{-1}).

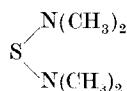
¹³⁾ Vergl. die Arbeiten von R. Höglér, Mitteil. 152 u. 162 von K. W. F. Kohlrausch u. Mitarbb., Ztschr. physik. Chem. im Druck.

Aus der Abbild. 4¹⁴⁾ ersieht man, daß beim Übergang von SX_2 nach S_2X_2 bzw. OSX_2 die neu hinzukommenden ($\text{S}\cdot\text{S}$)- bzw. ($\text{S}\cdot\text{O}$)-Bindungen sich durch das Auftreten neuer Frequenzen (\times für $\text{S}\cdot\text{S}$ und \square für $\text{S}\rightarrow\text{O}$) bemerkbar machen. Die Frequenzhöhe ~ 510 für $\omega(\text{S}\cdot\text{S})$ entspricht etwa der, die man für eine ($\text{S}\cdot\text{S}$)-Einfachbindung erwarten sollte; ohne besondere Rechnung wird das deutlich, wenn man mit der Frequenz 556 cm^{-1} des etwa gleich schweren Moleküls $\text{Cl}\cdot\text{Cl}$ vergleicht. Die Frequenz der Doppelbindung $\omega(\text{S}=\text{S})$ wäre bei etwa 700 cm^{-1} zu erwarten. Wo eine Frequenz, die einer semipolaren ($\text{S}\rightarrow\text{S}$)-Bindung entspricht, liegen müßte, ist zwar nicht ohne weiteres abzuschätzen; da sich jedoch nach R. Högler¹³⁾ die semipolare ($\text{S}\rightarrow\text{O}$)-Bindung bezüglich ihrer Federkraft wie eine Doppelbindung verhält, so darf man vielleicht annehmen, daß dies sinngemäß auch für $\text{S}\cdot\text{S}$ gelten sollte, daß daher auch die Frequenz für $\omega(\text{S}\rightarrow\text{S})$ bei etwa 700 cm^{-1} zu suchen wäre¹⁵⁾. Überraschenderweise sinkt die $\omega(\text{S}\cdot\text{S})$ -Frequenz bei $\text{S}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und bei S_2Cl_2 auf etwa 440 cm^{-1} ab. Bei S_2Cl_2 wird dieser Effekt verursacht durch eine Veränderung der Federkraft, nicht durch den Einfluß der schwereren Massen¹⁶⁾. Was die Ursache der Verschiebung bei $\text{S}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ist, muß offen bleiben. Bemerkenswert ist, daß auch die ($\text{S}\rightarrow\text{O}$)-Frequenz eine ähnliche Abhängigkeit vom Substituenten zeigt.

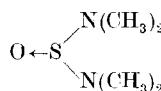
Mit den beobachteten Raman-Spektren sind also die Formeln des Sulfoxylsäureesters (V), des Tetraalkylthioamins (VI) bzw. der Thionylamine (VII) gut



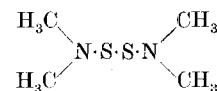
V.



VI.



VII.



VIII.

vereinbar. Für die Ester und Säureamide der Thioschwefligen Säure, $\text{S}_2(\text{OR})_2$ und $\text{S}_2(\text{NR}_2)_2$, ergibt sich, daß der organische Rest R sehr wahrscheinlich an O bzw. N gebunden ist und nicht an S. Die S·S-Bindung hat die elastische Festigkeit einer Einfachbindung. Am wahrscheinlichsten ist daher für die Dialkylthiosulfite die Formel I und für die Dithioamine die entsprechende Formel VIII.

Bei der Durchführung dieser Untersuchung und bei der Diskussion der Ergebnisse haben mich Herr Prof. A. Simon, Dresden, und ganz besonders Herr Prof. K. W. F. Kohlrausch, Graz, in jeder Hinsicht unterstützt. Auch an dieser Stelle möchte ich meinen Dank dafür aussprechen.

Frln. Dr. M. Eucken danke ich für ihre wertvolle Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

¹⁴⁾ Die Spektren sind z. Tl. den Arbeiten von R. Högler, s. Fußn. 9, entnommen; zu H_2S_2 vergl. F. Fehér u. M. Baudler, Ztschr. Elektrochem. **47**, 844 [1941].

¹⁵⁾ Vergl. dazu auch M. Eucken u. J. Wagner, 168. Mitteil. von K. W. F. Kohlrausch u. Mitarbb., Ztschr. physik. Chem., im Druck.

¹⁶⁾ Private Mitteil. von K. W. F. Kohlrausch.