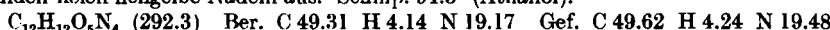


Reaktion unter starker Erwärmung. Die Reaktion wurde durch 1 stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Dann wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, die Lösung einige Minuten mit Aktivkohle erhitzt und filtriert. Das Methanol wurde abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Fast ohne Vorlauf gingen bei 101–102°/12 Torr 24 g (61 % d.Th.) 1-Methoxy-pantanone-(3)-al-(5)-dimethylacetal über.



Die IR-Absorptionsbanden liegen bei 2880, 2800, 1707, 1615, 1590, 1445, 1383, 1190, 1113, 1076, 960, 918, 848 cm<sup>-1</sup>.\*

2. 1-[2,4-Dinitro-phenyl]-3 oder 5-[β-methoxy-äthyl]-pyrazol: Die währ. Lösung von 1 g 1-Methoxy-pantanone-(3)-al-(5)-dimethylacetal wurde mit einer schwefelsauren Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin versetzt. Nach einigen Sekunden fielen hellgelbe Nadeln aus. Schmp. 94.5° (Äthanol).



### 131. Arthur Simon, Roland Paetzold und Heinrich Kriegsmann: Über die Methylierung des Sulfitions und über die Umlagerungsmechanis- men der Schwefligsäure- in Sulfonsäure-Abkömmlinge

[Aus dem Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der  
Technischen Hochschule Dresden]  
(Eingegangen am 28. November 1955)

Die Sulfonsäurederivate Na-Methansulfonat (I) und Methansulfonsäure-methylester (II) sind stabiler als die isomeren Sulfat-abkömmlinge Na-Methylsulfit (III) und Dimethylsulfit (IV). Daher lassen sich III bzw. IV leicht in I bzw. II isomerisieren. Die Umlagerung von III in I und die von IV in II wird durch CH<sub>3</sub>J und die von IV in I durch Alkalijodid bewirkt. Die Reaktionsmechanismen dieser Umlagerungen werden angegeben. Im Zusammenhang damit wird gezeigt, daß die durch CH<sub>3</sub>J bewirkte Methylierung des SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ions am Schwefel und nicht am Sauerstoff erfolgt. In der Diskussion werden die Umlagerungs- und Methylierungsreaktionen theoretisch gedeutet.

Die Untersuchungen von A. Simon und K. Waldmann<sup>1,2)</sup> an den Sulfiten und sauren Sulfiten und die von H. Kriegsmann<sup>3)</sup> durchgeföhrten ramanspektroskopischen Arbeiten über die Isomerie und Tautomerie der Derivate der Schwefligen Säure ließen es wünschenswert erscheinen, die in der Literatur oft widerspruchsvoll beschriebene Einwirkung der Alkylhalogenide auf Sulfite und die Umlagerungen von Alkyl- und Dialkylsulfiten in Alkylsulfonate bzw. in Alkylsulfonsäureester neu zu bearbeiten, vor allem, da auch in führenden modernen Lehrbüchern<sup>3a)</sup> Auffassungen vertreten werden, die uns unwahrscheinlich erschienenen.

\*) Die Aufnahme des IR-Spektrums ist in der Dissertation Friedrich Ische, Technische Hochschule Hannover, (1955) enthalten.

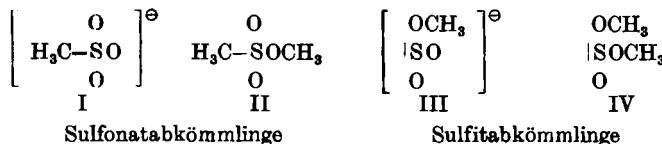
<sup>1)</sup> A. Simon u. K. Waldmann, Z. physik. Chem. **204**, 235 [1955].

<sup>2)</sup> A. Simon u. K. Waldmann, I. und II. Mitteil.: Z. anorg. allg. Chem., **281**, 113, 135 [1955]; **283**, 359 [1956]. III. und IV. Mittell.: ebenda im Druck. K. Waldmann, Dissertat. Dresden 1954; A. Simon u. K. Waldmann, Angew. Chem. **66**, 148 [1954].

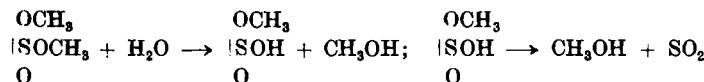
<sup>3)</sup> H. Kriegsmann, Dissertat. Dresden 1955.

<sup>3a)</sup> P. Karrer, Lehrb. d. organ. Chemie, XII. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1954, S. 124.

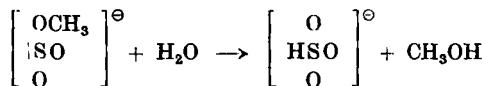
Substituiert man die Wasserstoffatome der beiden isomeren Formen der Schwefeligen Säure bzw. die der Hydrogensulfitionen durch Methylgruppen, dann erhält man rein formal im Falle der symmetr. konstituierten Verbindungen die Sulfatabkömmlinge Dimethylsulfit (DMS) bzw. das Methylsulfition, im Falle der unsymmetr. konstituierten Formen die Sulfonatabkömmlinge Methansulfonsäure-methylester (MSM) bzw. das Methansulfonation:



Die Sulfonate sind hitzestabiler als die isomeren Sulfite. So zersetzt sich z. B. DMS bereits ab  $165-170^\circ$  in Dimethyläther und  $\text{SO}_2$  (Rkt. 12) (s. die Tafel am Schluß dieser Arbeit), während der MSM ungefährdet auf weit über  $200^\circ$  erhitzt werden kann. Ähnliches unterschiedliches Verhalten beobachtet man auch bei der Verseifung, die beim DMS sowohl im alkalischen als auch im sauren Medium rascher vor sich geht als beim MSM<sup>4)</sup>. Im Falle des DMS entsteht primär Methylschweflige Säure, die wegen ihrer Instabilität intramolekular zerfällt:



Das Methylsulfition wird im Gegensatz zum isomeren Methansulfonation, das ohne weiteres nicht verseifbar ist, bereits durch Wasser zersetzt, wobei Hydrogensulfitionen und Methanol entstehen:



Aus diesem Grunde müssen alle Umsetzungen des Methylsulfitions in wasserfreiem Medium durchgeführt werden.

Bereits diese kurze Gegenüberstellung zweier Eigenschaften der isomeren Verbindungen läßt erkennen, daß die Sulfonsäurederivate größere Stabilität, also geringeren Energieinhalt besitzen. Dies legt die Vermutung nahe, daß je nach der Größe der Aktivierungsenergie des DMS bzw. des Methylsulfitions eine mehr oder weniger rasche Umlagerung in die stabileren Verbindungen erfolgen kann, also in den MSM bzw. in das Methansulfonation.

Tatsächlich sind solche Umlagerungen gefunden worden. So erhielt A. Arbusow<sup>5)</sup> beim Erhitzen von DMS mit  $\text{CH}_3\text{J}$  auf  $120^\circ$  in geringer Ausbeute MSM, während A. Rosenheim und W. Sarow<sup>6)</sup> bei der Einwirkung von KJ auf Diäthylsulfit die Bildung von K-Äthansulfonat beobachten konnten. Auf die durch tertiäre Amine bewirkte Isomerisierung des DMS, die von W.

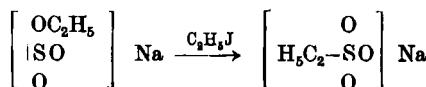
<sup>4)</sup> Vergl. W. Voss u. E. Blanke, Liebigs Ann. Chem. 485, 265 [1931].

<sup>4a)</sup> I. c. <sup>4b)</sup> I. c. <sup>4c)</sup> I. c. <sup>4d)</sup> I. c. <sup>4e)</sup> I. c. <sup>4f)</sup> S. 273.

<sup>5)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 41, 429 [1909]. <sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1303 [1905].

Voss und E. Blanke entdeckt<sup>4a)</sup> und von W. E. Bissinger, F. E. Kung und C. W. Hamilton<sup>7)</sup> näher untersucht wurde und für die P. D. Bartlett<sup>7)</sup> ein Reaktionsschema angeben konnte<sup>8)</sup>, gehen wir hier nicht näher ein. Dieser Reaktion liegt nämlich ein anderer Mechanismus zugrunde als den Umlagerungen, die durch Jodverbindungen verursacht werden und die wir hier ausschließlich betrachten wollen.

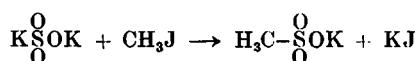
Die Umlagerung von Alkylsulfitionen in Alkylsulfonationen wurde von A. Rosenheim und O. Liebknecht beim Erhitzen von Na-Äthylsulfit mit  $C_2H_5J$  entdeckt<sup>9)</sup>:



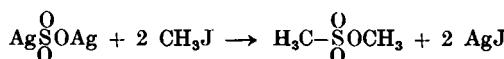
Keine dieser durch Jodverbindungen bewirkten Umlagerungen konnte bisher aufgeklärt werden.

Von vornherein sind 2 Deutungen möglich: entweder erfolgt die Umlagerung der Sulfite in die Sulfonate durch direkte Wanderung eines  $CH_3^+$ -Ions vom Sauerstoff an den Schwefel, wobei die nötige Aktivierungsenergie, die eine Lockerung der  $CH_3-O$ -Bindung bewirkt, durch die der jeweiligen Reaktions-temperatur entsprechende Wärmeenergie gedeckt wird, oder es findet Um-setzung über eine oder mehrere Zwischenverbindungen statt, die schließlich in die stabilen Endprodukte übergehen. Wir nehmen vorweg, daß wir eine direkte Umlagerung nicht beobachten konnten.

Die vorstehend aufgeworfenen Fragen konnten im Zusammenhang mit den bei der Sulfitmethylierung auftretenden Problemen gelöst werden. A. Strecker, der diese nach ihm benannte Reaktion zum ersten Male durchführte<sup>10)</sup>, erhielt beim Erhitzen einer wäßrigen  $K_2SO_3$ -Lösung mit Methyljodid  $K$ -Methansulfonat (vergl. Rkt. 1-4) und formulierte die Umsetzung wie folgt:



Bei Anwendung von Silbersulfit findet Methylierung bis zum MSM statt<sup>11, 12)</sup> (Rkt. 5-7):



Da in beiden Fällen Derivate der unsymmetrisch konstituierten Form der Schweißigen Säure entstehen, glaubten alle Autoren, den Sulfiten sowie der freien Säure dieselbe Konstitution zuerteilen zu müssen<sup>12, 13)</sup>. Danach soll in den Sulfiten ein Metallatom am Schwefel, das andere am Sauerstoff gebunden sein. Die Bildung der Sulfonate vollzieht sich durch Substitution

<sup>7)</sup> J. Amer. chem. Soc. **70**, 3940 [1948].

<sup>8)</sup> Vergl. auch D. Libermann, Bull. Soc. chim. France **1951**, C. 141.

<sup>9)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 412 [1898].

<sup>10a)</sup> I. c. <sup>9)</sup>, S. 410. <sup>10)</sup> Liebigs Ann. Chem. **148**, 91 [1868].

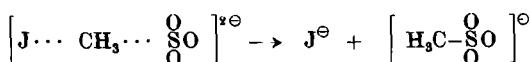
<sup>11)</sup> Ap. Kurbatow, Liebigs Ann. Chem. **178**, 7 [1874].

<sup>12)</sup> A. Michaelis u. B. Landmann, Liebigs Ann. Chem. **241**, 151 [1887].

<sup>13)</sup> A. Schwicker, Ber. dtsch. chem. Ges. **22** II, 1729 [1889].

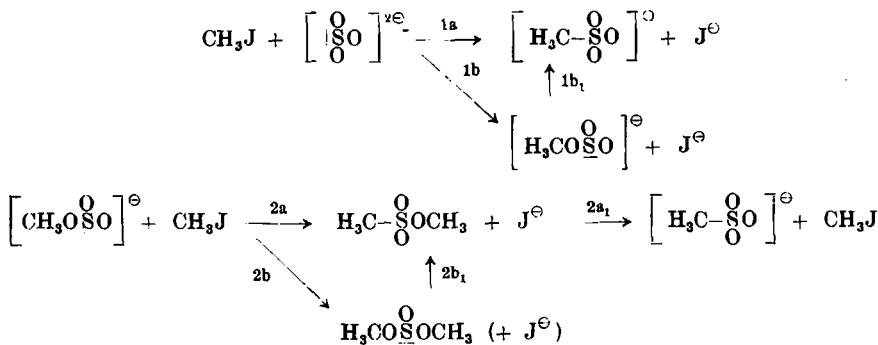
des am Schwefel sitzenden Metallatoms durch die Methylgruppe. Ein solcher rückwärtiger Schluß von der Konstitution der organischen Reaktionsprodukte auf die der anorganischen Ausgangsprodukte ist aber wegen der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse nicht erlaubt. Während im Methansulfonation die Bindung zwischen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe und dem Schwefel homöopolarer Natur ist, liegt im Natriumsulfit ein typisches Salz mit Ionengitter vor. Daher setzt sich das  $\text{CH}_3\text{J}$  nicht mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Molekülen, sondern mit  $\text{SO}_3^{2-}$ -Ionen um (s. Reaktion 1a der übernächsten Formelreihe).

Diese Reaktion läßt sich auf zweierlei Art deuten: entweder reagiert das Sulfition mit dem  $\text{CH}_3\text{J}$  unter Bildung eines energiereicheren Übergangszustandes, in dem zugunsten einer Verfestigung der C-S- eine Lockerung der C-J-Bindung erfolgt, die schließlich zur Abdissoziation des Jods als Ion führt:



oder es setzt sich mit einem elektrophilen  $\text{CH}_3^\oplus$ -Ion um, das durch vorherige Dissoziation des  $\text{CH}_3\text{J}$  entstanden ist. Beide Erklärungen fordern für das  $\text{CH}_3\text{J}$  leichtere Ionen- als Radikaldissoziation, was nach Angaben der Größe der Aktivierungsenergie<sup>14)</sup>, des Ionisierungspotentials<sup>15)</sup> und durch Austauschversuche<sup>16)</sup> sehr gestützt wird. Da sie jedoch beide zum gleichen Ergebnis führen, erübrigt sich ihre nähere Diskussion.

Weit wichtiger ist die Frage, ob das Sulfition sofort am Schwefel methyliert wird oder ob primär Bildung von Methylsulfitionen erfolgt, die sich entweder direkt oder über weitere Zwischenprodukte in Methansulfonationen umlagern. Dabei lassen sich für die Methansulfonatbildung rein formal mehrere Wege angeben, wie folgendes Schema zeigt:



Weg 1a: Ohne Bildung von Zwischenprodukten entstehen sofort  $\text{CH}_3\text{SO}_3^\ominus$ -Ionen.

Weg 1b: Primär entstehen Methylsulfitionen, die zu  $\text{CH}_3\text{SO}_3^\ominus$ -Ionen isomerisieren. Ist eine direkte Umlagerung nicht möglich, dann könnte überschüssiges  $\text{CH}_3\text{J}$  weitere Methylierung der  $[\text{CH}_3\text{OSO}_2]^\ominus$ -Ionen bewirken. Dabei kann wiederum nach

<sup>14)</sup> T. N. Jewitt, Physic. Rev. [2] 46, 616 [1934].

<sup>15)</sup> E. C. Baughan u. M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 37, 648 [1941].

<sup>16)</sup> H. A. C. McKay, Nature [London] 139, 283 [1937].

Weg 2a Methylierung am Schwefel unter Bildung von MSM erfolgen, der dann nach Weg 2a<sub>1</sub> das Endprodukt bildet, oder es entsteht nach

Weg 2b DMS, das nach Weg 2b<sub>1</sub> Umlagerung in den MSM erleidet, der schließlich wieder nach Weg 2a<sub>1</sub> zu Ende reagiert.

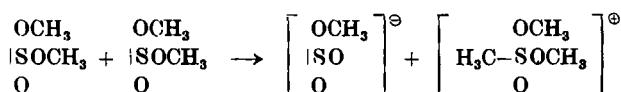
Wir sehen, daß die Probleme der Sulfitmethylierung eng mit den bei den Umlagerungsreaktionen auftretenden Fragen zusammenhängen, woraus sich die Berechtigung für ihre gemeinsame Behandlung ergibt. Um nun entscheiden zu können, ob und wenn ja, welche Zwischenprodukte gebildet werden, müssen diese einzeln den Einflüssen und Bedingungen unterworfen werden, unter denen die Methylierung des Sulfitions durchgeführt wird. Wir behandeln zuerst die Reaktionen des Methylsulfitions und dann die des DMS. Ihre Deutung läßt nähere Aussagen über unser Reaktionsschema zu, auf das wir uns von nun an laufend beziehen werden.

### Reaktionen des Methylsulfitions

A. Rosenheim und W. Sarow<sup>6)</sup> fanden beim Schütteln von Na-Äthylsulfit mit Kaliumjodid in der Kälte Umlagerung in das K-Äthansulfonat. Wir verwendeten das reaktionsfähige Na-Methylsulfit, konnten aber diesen Versuch nicht bestätigen. Auch beim Erhitzen des Salzes mit und ohne Zusatz von Alkali-jodid fand weder in Methanol noch in Aceton Isomerisierung, sondern eher Zersetzung statt (Rkt. 8). Damit entfällt Weg 1b<sub>1</sub>. Die Bildung der Methansulfonationen könnte aber trotzdem noch über primär gebildete Methylsulfitionen verlaufen, wenn diese durch überschüssiges Methyljodid entweder über 2a oder 2b weitermethyliert werden. Tatsächlich erhält man beim Erhitzen von Na-Methylsulfit mit CH<sub>3</sub>J in verschiedenen Lösungsmitteln Na-Methansulfonat (Rkt. 9–11). Um zwischen den Wegen 2a und 2b entscheiden zu können, zogen wir die Umlagerungsreaktionen des Dimethylsulfits heran.

#### a) durch Energiezufuhr

Oben diskutierten wir die direkte Umlagerung des DMS in den stabileren MSM durch Wanderung einer CH<sub>3</sub>-Gruppe vom Sauerstoff an den Schwefel (Weg 2b<sub>1</sub>). Eine Isomerisierung könnte aber auch dadurch eintreten, daß sich ein Molekül DMS gegenüber einem zweiten Molekül als Methylierungsmittel betätigt. Wir wollen dabei nur die Startreaktion formulieren, für die mehrere Möglichkeiten der Weiterreaktion gegeben sind:

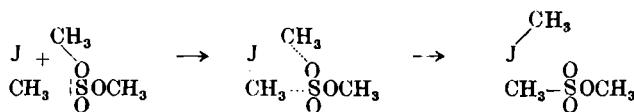


In beiden Fällen wird eine Umlagerung um so eher zu erwarten sein, je basischer das 3s<sup>2</sup>-Elektronenpaar des Zentralatoms ist. Vergleicht man unter diesem Gesichtspunkt die Umlagerungstendenz der analog gebauten Phosphorigsäureester mit der des DMS, dann muß diese wegen der größeren Basisität des Phosphor-3s<sup>2</sup>-Elektronenpaars bei den Phosphorigsäureestern

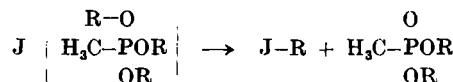
stärker ausgeprägt sein\*). Tatsächlich konnte P. Rumpf<sup>19)</sup> durch Erhitzen von Phosphorigsäureestern Umlagerung in Phosphonsäureester erreichen, während uns dies beim DMS nicht gelang (vergl. auch H. Kriegsmann<sup>18)</sup>). Es fand vielmehr ab etwa 165° Zersetzung in SO<sub>2</sub> und Dimethyläther statt (Rkt. 12). Somit entfällt auch Weg 2 b<sub>1</sub>. Die Isomerisierung der Phosphorigsäureester geht also tatsächlich leichter vor sich als die der Schwefligsäureester.

### b) durch Methyljodid

Erhitzt man jedoch DMS bei Gegenwart von CH<sub>3</sub>J, dann beobachtet man Bildung von MSM<sup>5)</sup>, wenn auch in geringer Ausbeute (Rkt. 14). Auch hier findet sehr wahrscheinlich keine direkte Umlagerung statt, sondern Methylierung am Schwefel, die zur Dissoziation einer CH<sub>3</sub>-O-Bindung führt:



Das Zwischenprodukt lässt sich allerdings wegen der geringen Basizität des Schwefel-Elektronenpaars nicht fassen (s. o.). Dies ist bei Anwendung des basischeren Phosphorigsäure-triphenylesters ohne weiteres möglich<sup>19, 20)</sup>. Das hierbei gebildete Phosphoniumsalz spaltet sich beim Erhitzen in Jodbenzol und Methanphosphonsäureester:



Dadurch wird unsere Deutung sehr gestützt.

### c) durch J<sup>⊖</sup>-Ionen

Bei der Umsetzung von DMS mit KJ entsteht K-Methansulfonat (Rkt. 16 und 17). Da eine direkte Umlagerung des DMS nach Weg 2 b<sub>1</sub> nicht gefunden werden konnte (s. oben), muß man annehmen, daß das Methansulfonat in Umkehrung des Weges 2 b über 2 a und 2 a<sub>1</sub> gebildet wird. Daher ist zu fordern, daß

1. MSM und J<sup>⊖</sup>-Ionen nach 2 a<sub>1</sub> reagieren.
2. müssen Methylsulfitionen mit CH<sub>3</sub>J nach 2 a und 2 a<sub>1</sub> Methansulfonat-Ionen liefern.
3. könnte man versuchen, die Umsetzung nach Reaktion 2 a–2 a<sub>1</sub> beim Sulfonsäureester abzustoppen, um damit zu beweisen, daß die Methylierung der Methylsulfitionen durch Methyljodid nicht zum DMS führt.

\* ) Diese größere Basizität des Phosphors zeigt sich z.B. in der alleinigen Existenz von H-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen mit P-H-Bindung, während bei den analogen Hydrogensulfitionen neben H-SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen mit S-H-Bindung noch SO<sub>2</sub>OH<sup>⊖</sup>-Ionen mit O-H-Bindung existenzfähig sind<sup>3, 17, 18)</sup>.

<sup>17)</sup> G. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta 19, 1043 [1936].

<sup>18)</sup> H. Kriegsmann, Angew. Chem. 67, 530 [1955].

<sup>19)</sup> Bull. Soc. chim. France 1951, C. 128.

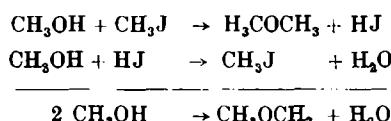
<sup>20)</sup> A. Michaelis u. R. Kaehne, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1048 [1898].

4. Führt man die Umsetzung des DMS nicht mit  $\text{J}^\ominus$ -Ionen, sondern mit solchen Ionen  $\text{X}^\ominus$  durch, die ebenfalls methyliert werden können, deren Methylierungsprodukte  $\text{CH}_3\text{X}$  aber kein Methylierungsmittel darstellen wie das  $\text{CH}_3\text{J}$ , dann müßte die Umsetzung in Umkehrung des Weges 2b beim Methylsulfit stehenbleiben.

Folgende Versuche beweisen diese 4 Forderungen:

Zu 1. MSM methyliert  $\text{J}^\ominus$ -Ionen schon bei Zimmertemperatur zu  $\text{CH}_3\text{J}$  (Rkt. 15). So erklärt sich, warum Natriumsulfit durch  $\text{CH}_3\text{J}$  nur bis zum Na-Methansulfonat und nicht zum MSM methyliert wird, wie das bei Anwendung von Silbersulfit der Fall ist.

Zu 2. Wie oben erwähnt, entsteht aus Na-Methylsulfit und  $\text{CH}_3\text{J}$  tatsächlich Na-Methansulfonat. Dabei ist jedoch zu beachten, daß die Umsetzung nicht in Methanol durchgeführt wird, da dieses durch  $\text{CH}_3\text{J}$  vollständig in Dimethyläther und Wasser verwandelt wird (Rkt. 18):



HJ entsteht als Zwischenprodukt und bildet mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  Methyljodid zurück, so daß die Umsetzung zum gänzlichen Verbrauch des Methanols führt. Das entstandene Wasser hydrolysiert die Methylsulfitionen sofort zu  $\text{HSO}_3^\ominus$ -Ionen (s. o.), die nach Kriegsmann<sup>3,18)</sup> mit den  $\text{SO}_2\text{OH}^\ominus$ -Ionen und  $\text{SO}_3^{2\ominus}$ -Ionen im Gleichgewicht stehen. Letztere ergeben mit  $\text{CH}_3\text{J}$  Na-Methansulfonat, wodurch die nach Weg 2a–2a<sub>1</sub> verlaufende Reaktion vorgetäuscht werden kann. Daher wurden diese Versuche in nichtwässrigen und nichtalkoholischen Medien durchgeführt (Rkt. 11).

Zu 3. Auf zweierlei Art läßt sich beweisen, daß Methylsulfitionen vom  $\text{CH}_3\text{J}$  am Schwefel methyliert werden:

- Verwendet man an Stelle von Na-Methylsulfit das instabilere Ag-Methylsulfit, dann entsteht bei der Umsetzung mit  $\text{CH}_3\text{J}$  bereits in der Kälte in heftiger, exothermer Reaktion der MSM, der nicht mehr nach 2a<sub>1</sub> reagieren kann, da die  $\text{J}^\ominus$ -Ionen im AgJ blockiert sind (Rkt. 19).
- Setzt man statt Na-Methylsulfit das analoge Na-Phenylsulfit mit  $\text{CH}_3\text{J}$  um, dann muß der Methansulfonsäure-phenylester entstehen, der wegen der geringen Beweglichkeit der Phenylgruppe nicht mehr mit  $\text{J}^\ominus$ -Ionen reagieren kann. Diese Reaktion führte schon C. Schall durch<sup>21)</sup>, wenn er ihr auch eine irrite Deutung gab.

Zu 4. Setzt man an Stelle der  $\text{J}^\ominus$ -Ionen Methylat- oder Phenolationen mit DMS um, dann erhält man tatsächlich Methylsulfitionen und die Methylierungsprodukte Dimethyläther und Anisol, die kein Methylierungsmittel darstellen wie das  $\text{CH}_3\text{J}$ , wodurch keine weitere Reaktion stattfinden kann<sup>4)</sup>.

<sup>21)</sup> J. prakt. Chem. [2] 48, 241 [1893].

Durch Erfüllung dieser 4 Forderungen ist erwiesen, daß die Umsetzung des DMS mit NaJ über Na-Methylsulfit führt und daß dieses weiterhin mit dem entstandenen  $\text{CH}_3\text{J}$  MSM liefert, der schließlich in Na-Methansulfonat übergeht.

Die Kenntnis der Umlagerungsmechanismen gestattet aber noch nicht zu entscheiden, ob bei der Umsetzung von Natriumsulfit mit  $\text{CH}_3\text{J}$  primär Na-Methylsulfit entsteht, da dieses ja durchaus über die Wege 2a–2a<sub>1</sub> in Na-Methansulfonat übergehen kann, wie wir eben bewiesen haben. Die Bildung von Methylsulfitionen wird aber durch 2 Tatsachen ausgeschlossen:

1. Methylsulfitionen hydrolysieren sofort bei Wasseranwesenheit (s. o.). Da die Umsetzung von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  nur in wäßrigem Medium durchführbar ist, können sie kein Zwischenprodukt sein (Rkt. 1–4).

2. Die weitere Reaktion nach 2a–2a<sub>1</sub> geht nur ab  $120^\circ$  vor sich, während die Sulfonatbildung aus  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{CH}_3\text{J}$  bereits bei Zimmertemperatur erfolgt (Rkt. 4 und Arbusow<sup>6</sup>).

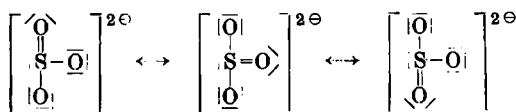
Damit ist indirekt erwiesen, daß das Sulfition von  $\text{CH}_3\text{J}$  sofort am Schwefel methyliert wird, daß also die Sulfonatbildung nicht über Zwischenprodukte führt.

Die im voranstehenden behandelnden Probleme werfen vor allem 2 Fragen auf:

1. Wie ist die Methylierung des  $\text{SO}_3^{2-}$ -Ions durch  $\text{CH}_3\text{J}$  am Schwefel zu erklären?

2. Warum entstehen sowohl bei der Sulfitmethylierung als auch bei den Umlagerungsreaktionen stets Sulfonat bzw. Sulfonsäureester als Endprodukt, während umgekehrt Umlagerung in das isomere Methylsulfit bzw. DMS nie beobachtet wurde?

Zu 1. Das  $\text{SO}_3^{2-}$ -Ion ist pyramidal gebaut (vergl. l.c.<sup>1</sup>) und Zachariasen<sup>22</sup>). Die Annahme eines Elektronenoktets am Schwefel ist u. a. nach den von H. Siebert berechneten S–O-Bindungsgraden<sup>23</sup>) und nach den ramanspektroskopischen Untersuchungen von A. Simon und H. Kriegsmann<sup>24</sup>) nicht mehr gerechtfertigt. Man muß für das  $\text{SO}_3^{2-}$ -Ion ein Elektronendezett annehmen. Die drei Sauerstoffatome sind durch drei 3 p- $\sigma$ -Bindungen an den Schwefel gebunden. Diesem  $\sigma$ -Gerüst überlagert sich eine p-d- $\pi$ -Bindung, die sich mesomer verteilt:

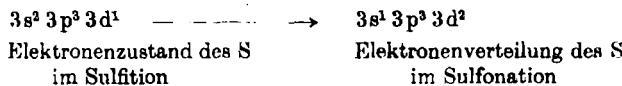


Das 3s<sup>2</sup>-Elektronenpaar bleibt weitgehend als einsames Elektronenpaar erhalten. Es ist basisch genug, um mit dem elektrophilen  $\text{CH}_3^+$ -Ion eine Bindung einzugehen. Hierbei muß [sp<sup>3</sup>]-Bastardisierung in der Valenzschale des Schwefels erfolgen:

<sup>22)</sup> W. H. Zachariasen u. H. E. Buckley, Physic. Rev. [2] 87, 1295 [1931].

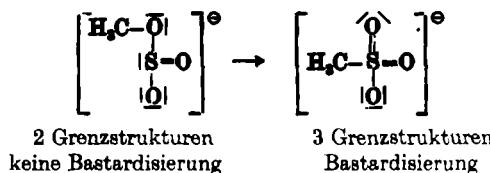
<sup>23)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 275, 237, 240 [1954].

<sup>24)</sup> Z. physik. Chem. 204, 369 [1955].



Dem  $[s^1p^3]\cdot\sigma$ -Gerüst überlagern sich zwei p-d- $\pi$ -Bindungen, die sich auf die drei SO-Bindungen mesomer verteilen.

Zu 2. Nicht nur die größere Hitzebeständigkeit, sondern auch der Verlauf aller Umlagerungsreaktionen in Richtung der Sulfonatbildung beweist die größere Stabilität der Sulfonsäureabkömmlinge. Diese lässt sich auf die unterschiedliche elektronische Struktur zurückführen. Das Methylsulfition und das DMS besitzen Sulfitstruktur (s. o.), wobei wegen der zunehmenden Blockierung freier Sauerstoff-Elektronenpaare durch  $\text{CH}_3$ -Gruppen die Zahl der mesomeren Grenzzustände und damit die Resonanzenergie vom  $\text{SO}_3^{2-}$ -Ion über das Methylsulfition zum DMS abnimmt. Bei der Umlagerung in die Sulfonate findet während der elektronischen Umgruppierung (s. o.) einerseits Bastardierung zu  $[3s^13p^3]$ -Zwitterbahnen und andererseits wegen Erhöhung der Zahl der mesomeren Grenzzustände Erhöhung der Resonanzenergie statt. Z. B.:



Nach L. Pauling<sup>25)</sup> sind  $[s^1p^3]$ -Strukturen stabiler als reine s- oder p-Strukturen.

Diese beiden Faktoren, Bastardisierung zu  $[s^1p^3]$ -Zwitterbahnen und höhere Resonanzenergie der Sulfonate gegenüber den Sulfiten, geben eine plausible Erklärung für die größere Stabilität der Sulfonsäureabkömmlinge. Sie sind die Ursache für die Umlagerungstendenz der Schwefigsäurederivate. Leider lassen sich darüber noch keine quantitativen Aussagen machen, da experimentelle Ergebnisse, wie z. B. die Bestimmung von Verbrennungswärmen, noch ausstehen, die wir aber durchzuführen beabsichtigen.

#### Beschreibung der Versuche

##### A. Herstellung der Substanzen

1.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Dieses wurde in 99-proz. Reinheit nach F. Foerster und Mitarbb.<sup>26)</sup> hergestellt.

2. Die Darstellung von MSM, DMS und Na-Methylsulfit ist bei Simon und Kriemann<sup>24)</sup> beschrieben.

3. Die Bereitung von wasserfreiem Methanol erfolgte nach H. Lund und J. Bjerrum<sup>27)</sup>.

4.  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  wurde durch Zutropfen einer  $\text{AgNO}_3$ -Lösung zu einer bewegten  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung erhalten. Das ausgefallene Salz konnte mit Wasser  $\text{Na}^+$ - und  $\text{NO}_3^-$ -ionenfrei ge-

<sup>25)</sup> Nature of the chemical Bond, 2nd edition; Cornell University Press Ithaca, New York 1948. <sup>26)</sup> Z. physik. Chem. 110, 448 [1924].

<sup>27)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 210 [1931].

waschen werden. Das anhaftende Wasser ließ sich mit Methanol und absolutem Äther weitgehend entfernen. Das so behandelte Produkt wurde schließlich im dunklen Exsiccator über  $\text{CaCl}_2$  aufbewahrt.

5. Silbermethylsulfit konnte bei der Vereinigung gesättigter, methanolischer und filtrierter Lösungen von Na-Methylsulfit und  $\text{AgNO}_3$  als weißer in Methanol und Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten werden. Es wurde mit viel Methanol und anschließend mit absolutem Äther gewaschen und getrocknet. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen in  $\text{SO}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  bzw. Ag und Sauerstoff.

## B. Analysenmethoden

### 1. Na-Methansulfonat und Na-Methylsulfit (vergl. Rosenheim und Liebknecht<sup>2a</sup>).

	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$	$\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{SO}\cdot\text{ONa}$
a) Erhitzen .....	Zuerst klare Schmelze, dann plötzl. Zers. unter starker C-Abscheidung und Polysulfidbildung	Allmähl. Zers. in Polysulfide ohne C-Abscheidung u. ohne vorheriges Schmelzen
b) konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	keine Veränderung	$\text{SO}_2$ -Entwicklung
c) verd. $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	keine Veränderung	$\text{SO}_2$ -Entwicklung
d) $\text{KMnO}_4$ , $\text{J}_2$ .....	keine Entfärbung	Entfärbung
e) Erh. mit $\text{CH}_3\text{OH}$ ....	schwer löslich	leicht löslich
f) Zur Identifizierung des Na-Methansulfonats wurde die wässrige Lösung desselben über Wofatit P gegeben. Die erhaltene Lösung der freien Methansulfinsäure wurde mit Phenylhydrazin bis zur Ausfällung des Phenylhydraziniumsalzes geschüttelt, das nach P. H. Latimer und R. W. Bost <sup>2b</sup> ) bei 193–194° schmilzt.		
g) Die Bestimmung des Na erfolgte als $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . % Na im $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ : 19.50. Die gefundenen Na-Werte streuten zwischen 19.53 und 19.66%. Sie lagen durchschnittlich um 0.1% zu hoch. Der Fehler ist auf noch in Spuren vorhandenes NaJ, das sich sehr schwer vom Na-Methansulfonat abtrennen lässt (s. Teil C), zurückzuführen.		

### 2. Dimethylsulfit und Methansulfinsäure-methylester.

	MSM	DMS
Sdp. <sub>760</sub> $n_D^{\text{D}}$ mit verd. NaOH erwärmt	202° 17.6° : 1.41576 <sup>4b</sup> ) Bildung von $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ , das nach 1a–g nachgewiesen werden kann	127° 18.3° : 1.40988 <sup>4c</sup> ) Bildung von $\text{Na}_2\text{SO}_3$ und Methanol
mit verd. HCl erwärmt Löslichkeit in $\text{CCl}_4$	keine Veränderung schwer löslich	$\text{SO}_2$ -Entwicklung leicht löslich

## C. Versuche

Die wesentlichsten Experimente sind in der nachfolgenden Tafel kurz zusammengestellt\*). Alle bei höheren Temperaturen angestellten Versuche wurden im Bombenrohr durchgeführt. Wir untersuchten die Reaktionsgemische in allen Fällen qualitativ und, wo angegeben, auch quantitativ.

Bei der Streckerschen Reaktion entsteht neben  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  und NaJ (Streckersches Salz) als Nebenprodukt mit steigender Temperatur in zunehmender Menge  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Rkt.

<sup>2a</sup>) J. Amer. chem. Soc. 59, 2500 [1937].

<sup>2b</sup>) Eine ausführliche Darstellung aller Versuche ist in der Diplomarbeit von R. Paetzold, Dresden 1955, zu finden.

## Übersicht über die wesentlichsten Versuche

Rkt.	Ausgangsmaterial	Rkt.-Bedingungen	Rkt.-Produkte	Ausbeute	Bemerkungen
1	$\text{Na}_2\text{SO}_3$ (sicc.) u. $\text{CH}_3\text{J}$ (Mol.-Verh. 1:1)	8 Stdn. bei 120° 15 Stdn. bei 150°	--	--	keine Umsetzg.
2	+ Aceton, Di-oxan, Aceto-nitril, Nitromethan	8 Stdn. bei 120° 15 Stdn. bei 150°	--	--	keine Umsetzg.
3	+ wechselnde Mengen Wasser	Zeit von 5 bis 15 Stdn. variiert, 120–150°	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ $\text{NaJ}$ ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	30–60%	Die Ausbeute nimmt wegen d. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Bild. mit zunehmender Temperatur ab
4	+ wechselnde Mengen Wasser	8 Tage bei 15° geschüttelt	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$	90%	wenig $\text{Na}_2\text{SO}_4$
5	$\text{Ag}_2\text{SO}_3 + \text{CH}_3\text{J}$ (Mol.-Verh. 1:1) in $\text{CH}_3\text{OH}$ , Äther u. Aceton	4 Tage bei 15°	MSM + AgJ	—	Es entsteht kein $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Ag}$
6	$\text{Ag}_2\text{SO}_3 + \text{CH}_3\text{J}$ (Mol.-Verh. 1:2)	4 Tage bei 15°	MSM + AgJ	73%	—
7	10 g $\text{Ag}_2\text{O} + 15$ g $\text{CH}_3\text{J}$ in 40 cm flüss. $\text{SO}_2$	72 Stdn. bei 70° und bei 20° geschütt.	MSM + AgJ	1.8 g $\cong$ 38%	Es entsteht kein DMS <sup>29)</sup>
8	$\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Na}$ ohne und mit KJ in $\text{CH}_3\text{OH}$ bzw. in Aceton	Temp. zwischen 15° u. 165° variiert	—	—	keine Veränderung
9	$\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Na} + \text{CH}_3\text{J}$ in Methanol	10 Tage bei 15° geschütt.	—	—	keine Veränderung
10	$\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Na} + \text{CH}_3\text{J}$ in Methanol	3.5 Stdn. bei 160°	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ ( $\text{CH}_3)_2\text{O}$ )	—	Es entstehen ( $\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , welches $\text{CH}_3\text{OSO}_2$ -Ionen hydrolysiert (s. Text)
11	$\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Na} + \text{CH}_3\text{J}$ in Aceton	4 Stdn. bei 155°	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$	etwa 80%	Umlagerung
12	DMS ohne Lsgs.-mittel	38 Stdn. 155 bis 160° 38 Stdn. 165°	— ( $\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{SO}_2$ )	—	Keine Veränderung Beginn. Zers. in Äther u. $\text{SO}_2$

<sup>29)</sup> G. Janell, Dissertat. Greifswald 1939.

## Übersicht über die wesentlichsten Versuche (Fortsetzung)

13	DMS in Aceton	20 Stdn. 150°	-	-	Keine Veränderung
14	25 g DMS + 40 g CH <sub>3</sub> J	20 Stdn. 155°	MSM	1.1 g = 4.4%	Umlagerung
15	Molare Mengen MSM + KJ in Aceton	4 Tage bei 15° geschüttelt	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> K CH <sub>3</sub> J	-	MSM methyliert KJ bereits bei Zimm.-Temp.
16	Molare Mengen DMS + KJ in Methanol	10 Tage bei 15° geschüttelt	-	-	Gelbfärb. der Lsg., jedoch keine Rkt.
17	Molare Mengen DMS + KJ in Methanol	4 Stdn. bei 150°	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> K CH <sub>3</sub> J (SO <sub>2</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O)	-	CH <sub>3</sub> OH war restlos verbraucht
18	CH <sub>3</sub> OH + wechs. Mengen CH <sub>3</sub> J	20 Stdn. bei 130°	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	Vollst. Verbr. d. CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> J bewirkt katalyt. H <sub>2</sub> O-Abspalt. aus Methanol
19	CH <sub>3</sub> OSO <sub>2</sub> Ag + CH <sub>3</sub> J in Äther (Molare Mengen)	Kühlung mit Eis	MSM, AgJ	ca. 90%	Stark exotherme Rkt., die fast momentan verläuft

3+4), weniger durch Oxydation des Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> durch gelösten Luftsauerstoff als durch Disproportionierung der SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen in Schwefel und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen (s. z. B. l. c.<sup>30</sup>). Dies konnte dadurch bewiesen werden, daß die Menge des entstandenen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unabhängig davon war, ob die Umsetzung unter Sauerstoffausschluß durchgeführt wurde oder nicht. Das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist in 65–70-proz. Alkohol unlöslich und konnte daher vom Sulfonat-Jodid-Gemisch abgetrennt werden. Zur Durchführung einer quantitativen Na-Bestimmung zur Identifizierung des Sulfonats mußte das NaJ vorher entfernt werden. Dies wurde dadurch erreicht, daß zu der Aufschlämmung des Salzgemisches in 96-proz. Alkohol in der Siedehitze solange Wasser zugesetzt wurde, bis vollständige Auflösung eingetreten war. Beim Abkühlen kristallisierte reines CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na aus, wenn auch sehr unvollständig.

<sup>30</sup>) F. Förster u. Mitarbb., Z. anorg. allg. Chem. 128, 280 [1923].