

$\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  zu einem optisch aktiven Phenolharz kondensiert und vergeblich versucht, an diesem racemische Amine wie *sek.* Butylamin, 2-Amino-heptan,  $\alpha$ -Methylbenzylamin und  $\alpha$ -*p*-Tolyläthylamin zu zerlegen.

Ein weiterer Weg ist das Verfahren von Grubhofer und Schleith<sup>6)</sup>, die Chinin, das sich durch sperrige Gruppen in der Nachbarschaft der Adsorptionsstelle (N-Atom) auszeichnet, in ein Carbonsäureharz einbauen.

Dem Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen gilt unser herzlicher Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Dem Fonds der Chemie sind wir zu großem Dank verpflichtet für die Anschaffung eines Lippich-Halbschattenpolarimeters und für die Gewährung einer Studienbeihilfe an einen von uns (J. D.). Für die Überlassung racemischer Verbindungen danken wir den Firmen Farbwerke Hoechst und Boehringer Sohn in Ingelheim.

## 267. Arthur Simon, Heinrich Kriegsmann und Hubert Dutz: Schwingungsspektren von Alkylderivaten der Schwefligen Säure, II. Mitteil.<sup>1)</sup>: Raman- und IR-Spektren des Methansulfonsäurechlorids

[Aus dem Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie  
der Technischen Hochschule Dresden]

(Eingegangen am 26. April 1956)

Die von Methansulfonsäurechlorid aufgenommenen Raman- und IR-Spektren werden denen von N. S. Ham und A. N. Hambly<sup>2)</sup> mitgeteilten gegenübergestellt und zum Teil andere Zuordnungen getroffen.

### Die Spektren und ihre Diskussion

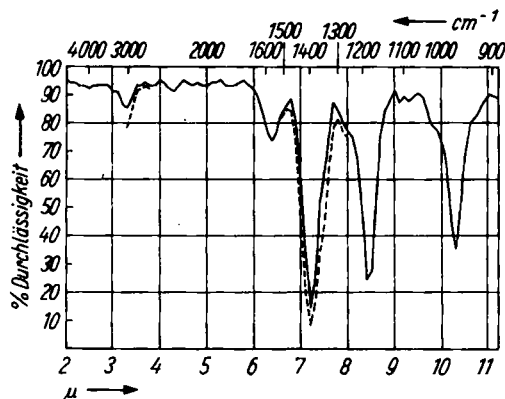
Im Zuge der Untersuchungen der Tautomerie der Schwefligen Säure und ihrer Ester<sup>3)</sup> wurden auch die Spektren des Methansulfonsäurechlorids aufgenommen, da diese Substanz spektroskopisch wie auch chemisch in naher Verwandtschaft zu den von uns untersuchten Alkylsulfonsäureestern steht. Sowohl im Chlorid als auch in den Estern sind der Valenzzustand des Schwefels und sehr wahrscheinlich auch die Symmetrieverhältnisse gleich. Da im Methansulfonsäurechlorid aber im Gegensatz zu den Methansulfonsäureestern nur eine Alkylgruppe enthalten ist, sollten sich seine Spektren besonders gut zur Charakterisierung der inneren Frequenzen der mit der Sulfonylgruppe verbundenen  $\text{CH}_3$ -Gruppe eignen.

Abbild. 1 zeigt das Raman-, Abbild. 2 das IR-Spektrum des Methansulfonsäurechlorids. In Tafel 1 sind die Meßwerte von Ham und Hambly<sup>2)</sup> den unseren gegenübergestellt und außerdem unsere Zuordnungen eingetragen.

Abbild. 1. Raman-Spektrum des  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: A. Simon u. H. Kriegsmann, Chem. Ber. **89**, 1718 [1956].

<sup>2)</sup> Austral. J. Chemistry **6**, 33 [1953].    <sup>3)</sup> Vergl. Lit.-Angaben in der I. Mitteil.<sup>1)</sup>.



Abbild. 2. IR-Spektrum des  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ; in  $\text{CCl}_4$ ; — 1 m, --- 2 m Lösung;  $d = 0.125$  mm

Tafel 1. Raman- und IR-Fundamentalfrequenzen des  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$

| Ham und Hamblly |               | Eigene Messungen |                  | Zuordnung                     |
|-----------------|---------------|------------------|------------------|-------------------------------|
| Raman           | IR            | Raman            | IR               |                               |
| 216 (schw.)     |               | —                |                  | $\tau$ ?                      |
| 257 (m.)        |               | 259 (7)          |                  | $\delta$ Gerüst               |
| 288 (m.)        |               | 292 (7)          |                  | $\delta$ Gerüst               |
| 377 (s. st.)    |               | 379 (15sb)       |                  | $\nu_s$ SCl                   |
| 486 (st.)       | 490 (st.)     | 493 (7)          |                  | $\delta$ Gerüst               |
| 538 (st. d.)    | 528 (m.)      | 544 (5b)         |                  | $\delta$ SO                   |
| 748 (m.)        | 751 (st.)     | 754 (7)          |                  | $\nu_s$ CS                    |
| 811 (schw.)     | —             | —                |                  | $\rho$ $\text{CH}_3$ ?        |
| 966 (schw.)     | 968 (st.)     | 975 (2d)         | 971 (s. st.)     | $\rho$ $\text{CH}_3$          |
| 1168 (s. st.)   | 1175 (s. st.) | 1175 (8)         | 1176/90 (s. st.) | $\nu_s$ SO                    |
| —               | 1324 (st.)    | 1324 (0)         | 1333 (s. schw.)  | $\delta_s$ $\text{CH}_3$      |
| 1361 (m. d.)    | 1367 (s. st.) | 1372 (4)         | 1370 (s. st.)    | $\nu_{as}$ SO                 |
| 1409 (m. d.)    | 1411 (st.)    | 1415 (4)         | 1389 (s. st.)    | $\delta_s + as$ $\text{CH}_3$ |
| 2933 (st.)      | 2950 (m.)     | 2937 (7)         | —                | $\nu_s$ $\text{CH}_3$         |
| —               | —             | 3020 (5)         | 3030 (schw.)     | $\nu_s$ $\text{CH}_3$         |
| —               | 3045 (m.)     | 3044 (4)         | —                | $\nu_{as}$ $\text{CH}_3$      |

Man kann sich das  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  aus dem  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  (vergl. l. c.<sup>1)</sup>) durch Ersatz eines O durch Cl entstanden denken. Durch Wegfall der im  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  vorhandenen dreizähligen Symmetrieachse kann das  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  als höchstmögliche Symmetrie  $C_s$  haben. Das Cl-Atom muß dann in der durch die CS-Achse gehenden Symmetrieebene liegen, zu der auch die H-Atome symmetrisch angeordnet sein müssen. Die Symmetrieverringerung bedingt ein Aufspalten der beim  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  entarteten Schwingungen. Diese Aufspaltung sollte – in Analogie zu ähnlichen Fällen<sup>4, 5)</sup> – für die Frequenzen der Gruppe  $\text{CH}_3\text{S}$ , wenn über-

<sup>4)</sup> K. W. F. Kohlrausch, Ramanspektren, Akad. Verlagsges. Becker & Erler K.G., Leipzig 1943.

<sup>5)</sup> G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Sixth Printing, D. van Nostrand Company, Inc., New York, Toronto, London, 1954.

haupt bemerkbar, dann nur gering sein, da wegen der großen Massenunterschiede zur Gruppe  $\text{SO}_2\text{Cl}$  nur eine geringfügige Kopplung der Schwingungen beider Gruppen ( $\text{CH}_3$  und  $\text{SO}_2\text{Cl}$ ) zu erwarten ist. Insgesamt sind für das gesamte Molekül 18 Schwingungen möglich, die nach den Auswahlregeln<sup>4,5)</sup> sich wie folgt verteilen: In jeder der genannten Gruppen 6 symmetrische und 3 antisymmetrische. Da die CS-Valenzschwingung wieder beiden Molekülteilen gemeinsam ist<sup>1)</sup>, bleiben zunächst 17 Frequenzen. Als 18. kommt im Falle behinderter Drehbarkeit um die CS-Achse eine Torsionsschwingung hinzu.

Bezüglich der CH-Frequenzen läßt sich zunächst feststellen, daß die symmetrische Valenzschwingung des  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  ( $2937\text{ cm}^{-1}$ ) gegenüber der des  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  ( $2944\text{ cm}^{-1}$ ) nur wenig verschoben ist, die entartete Valenzschwingung dagegen, wie unser Spektrum eindeutig ausweist, aufspaltet. Da Polarisationsmessungen fehlen, ist nicht mit Sicherheit festzustellen, welche der beiden Komponenten die symmetrische und welche die antisymmetrische ist. Die entartete  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung bei  $1415\text{ cm}^{-1}$  zeigt hingegen keine Aufspaltung. Das gleiche finden wir für die entartete Pendelschwingung (rocking) bei  $975\text{ cm}^{-1}$ . Wir können in keinem unserer untergrundarmen, teilweise stark überbelichteten Spektren einen Anhalt für die von Ham und Hambly bei  $811\text{ cm}^{-1}$  gefundene schwache Raman-Linie, die als Fundamentalfrequenz nur mit einer Aufhebung der Entartung der Pendelschwingung zu erklären wäre, finden. Die symmetrische  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung bei  $1324\text{ cm}^{-1}$  sicherten wir durch Anregung mit Hg k, da sie im von Hg e erzeugten Spektrum durch Triplettanregungen von  $\Delta\nu = 1372\text{ cm}^{-1}$  überdeckt wird.

Da in der Gruppe  $\text{CSO}_2\text{Cl}$  im Gegensatz zu  $\text{CSO}_3$  kein mesomerer Bindungsausgleich möglich ist, sind die SO-Valenzfrequenzen entsprechend höher zu erwarten als in letzterer. Ihre Zuordnung und die der CS-Valenzschwingung bedürfen keiner weiteren Diskussion.  $544\text{ cm}^{-1}$  ist nach dem beim  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  Gesagten offenbar eine SO-Deformationsschwingung, während  $379\text{ cm}^{-1}$  auf Grund von Intensität und von R. Vogel-Högler<sup>6)</sup> aufgenommenen Spektren verschiedener Verbindungen mit SCl-Bindung als SCl-Valenzschwingung anzusprechen ist. Bis hierher stimmt unsere Zuordnung im wesentlichen mit der von Ham und Hambly überein. Bei den  $\text{CH}_3$ -Valenz- und Deformationsschwingungen schreiben diese Autoren aber irrtümlicherweise, daß je 2 antisymmetrische und nur je 1 symmetrische Schwingung zu erwarten sei, während das Gegenteil richtig ist. Auch bei der Zuordnung der Deformationsschwingungen des Gerüsts  $\text{CSO}_2\text{Cl}$  gehen unsere Ergebnisse im großen konform. Nur neigen wir auf Grund der in den nächsten Mitteilungen diskutierten Spektren des  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$  und der Alkylsulfonsäureester zu der Ansicht, daß in der breiten Linie bei  $544\text{ cm}^{-1}$  wahrscheinlich 2 Frequenzen zusammenfallen. Dies als richtig unterstellt, läßt sich die von uns in keinem Falle beobachtete schwache Linie bei  $216\text{ cm}^{-1}$  nicht mehr als Gerüst-Deformationsschwingung deuten. Falls diese Linie reell ist, erscheint eine Zuordnung als Torsionsschwingung (behinderte Rotation um die CS-Achse) wahrscheinlicher.

<sup>6)</sup> Acta physica austriaca 1, 323 [1947].

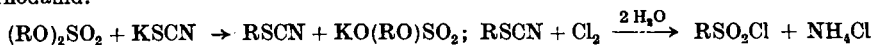
Wir haben in der soeben geführten Diskussion für das Molekül die Symmetrie  $C_s$  vorausgesetzt. Exakt läßt sich aber nur auf Grund von Polarisationsmessungen entscheiden, ob diese oder gar keine Symmetrie vorliegt. Die Tatsache, daß sowohl der sehr ähnlich gebaute Chlorsulfonsäure-methylester als auch die Chlorsulfonsäure selbst nach Polarisationsmessungen<sup>6)</sup> zur Raumgruppe  $C_s$  gehören, macht dies auch für das Methansulfonsäurechlorid sehr wahrscheinlich.

### Beschreibung der Versuche

#### A. Präparatives

Das Methansulfonsäurechlorid wurde nach Johnson und Douglass<sup>7)</sup> durch Chlorierung von Alkylrhodanid in Eiswasser hergestellt.

Das Methylrhodanid bereiteten wir nach P. Walden<sup>8)</sup> aus Dimethylsulfat und Alkylrhodanid.



$CH_3SO_2Cl$ : Sdp.<sub>4</sub> 40°;  $n_D^{20}$ : 1.4525; Ausb. 52% (bezogen auf das eingesetzte Methylrhodanid).

#### B. Aufnahmetechnik

##### 1. Raman-Aufnahmen: Siehe l. c.<sup>1)</sup>

2. IR-Aufnahmen: Wir benutzten ein selbstgebautes Einstrahlgerät<sup>9)</sup>, das punktförmig mißt. Als Lichtquelle dient ein verkleideter Silit-Stab, der bei Betrieb ~656 Watt aufnimmt und dabei eine Temperatur von ~1250° erreicht. Er wird mittels eines ebenen und eines Hohlspiegels verkleinert auf den Spalt des Spiegelmonochromators (Zeiß, Jena) abgebildet. Die Prismenaufstellung ist die nach Wadsworth. Das benutzte NaCl-Prisma hat eine Basislänge von 75 mm. Der Strahl fällt nach Durchlaufen des Austrittspaltes auf ein Thermoelement (Bauart Hase), das in einen Aluminiumblock eingesetzt ist. Der Thermostrom wird zu einem Schleifengalvanometer geleitet (Zeiß, Jena), dessen höchste Empfindlichkeit  $5 \times 10^{-9}$  A/Skt. beträgt. Zur Wellenlängeneichung benutzten wir eine Na- und eine Hg-Dampflampe, weiterhin gut vermessene und bekannte Substanzen wie Benzol und Toluol. Der Wellenlängenvortrieb, die Spalte, die Probenwechseinrichtungen und die Blende werden von Hand aus fernbedient.

Für jede Wellenlänge werden nacheinander der durch die Probe geschwächte Strahl mit der Intensität  $I$  und der ungeschwächte Strahl mit der Intensität  $I_0$  gemessen und nach Ende der Messung die Durchlässigkeit errechnet. Der gemessene Bereich liegt zwischen 2 und  $11.2 \mu$ , die Spaltweite durchschreitet dabei Werte zwischen 0.12 und 1.0 mm.

<sup>7)</sup> C. Weygand, Organ.-Chem. Experimentierkunst, 2. Aufl., J. A. Barth Verlag, Leipzig 1948, S. 433; nach T. B. Johnson u. I. B. Douglass, J. Amer. chem. Soc. 61, 2548 [1939].

<sup>8)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 3214 [1907].

<sup>9)</sup> Ausführliche Beschreibung: Diplomarb. H. Dutz, Dresden 1955.