

GERHARD GEISELER und RUDOLF KUSCHMIERS

## Die Schwingungsspektren der Methan- und Äthansulfohalogenide

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig und der Organischen  
Abteilung der Leuna-Werke  
(Eingegangen am 19. April 1960)

Die Schwingungsspektren der beiden einfachsten aliphatischen Sulfobromide und des Äthansulfofluorids werden mitgeteilt. Durch Vergleich mit den bekannten Spektren der entsprechenden Sulfochloride und des Methansulfofluorids lassen sich die Frequenzen leicht den einzelnen Schwingungsformen zuordnen. Die außergewöhnlich starke S—Br-Raman-Bande liegt für beide Sulfobromide bei etwa 285/cm. Auf der Grundlage der Spektraldata werden die Kraftkonstanten und Bindungsenergien der C—S- und S—X-Bindungen diskutiert. Im Gegensatz zu bisherigen Angaben über Bindungsenergien finden wir in den Sulfohalogeniden die C—S-Bindung stärker als die S—Cl- und S—Br-Bindung.

Im Zusammenhang mit kinetischen Untersuchungen über den thermischen Zerfall von Alkansulfohalogeniden ( $RSO_2X$ )<sup>1)</sup> haben wir die Infrarot- und Raman-Spektren von Methan- und Äthansulfobromid sowie das Infrarotspektrum des Äthansulfofluorids aufgenommen, um auch molekülspetroskopische Vergleiche ziehen zu können. Die Lage der C—S- und S—X-Banden war von besonderem Interesse, da aus den Frequenzwerten die Größe der C—S- und S—X-Kraftkonstanten abgeschätzt werden kann, durch die Anhaltspunkte über die Größe der entsprechenden Bindungsenergien zu erwarten sind. Die Infrarot- und Raman-Spektren von Methansulfochlorid<sup>2-6)</sup>, Methansulfofluorid<sup>3,5)</sup>, Äthansulfochlorid<sup>2,7)</sup> und zahlreichen anderen aliphatischen<sup>2,5,6,8)</sup> und aromatischen<sup>9)</sup> Sulfochloriden sind bekannt. Alle Sulfochloride absorbieren sehr stark bei 355—380/cm (S—Cl st \*), 1160—1180/cm ( $SO_2$  st)

<sup>1)</sup> G. GEISELER und R. KUSCHMIERS, Z. physik. Chem. [N. F.], im Druck.

<sup>2)</sup> G. GEISELER und K. O. BINDERNAGEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63**, 1140 [1959].

<sup>3)</sup> N. S. HAM und A. N. HAMBLY, Austral. J. Chem. **6**, 33 [1953].

<sup>4)</sup> A. SIMON, H. KRIEGSMANN und H. DUTZ, Chem. Ber. **89**, 1883 [1956].

<sup>5)</sup> R. N. HASZELDINE und J. M. KIDD, J. chem. Soc. [London] **1955**, 2901.

<sup>6)</sup> T. GRAMSTAD und R. N. HASZELDINE, J. chem. Soc. [London] **1956**, 173.

<sup>7)</sup> A. SIMON, H. KRIEGSMANN und H. DUTZ, Chem. Ber. **89**, 1990 [1956].

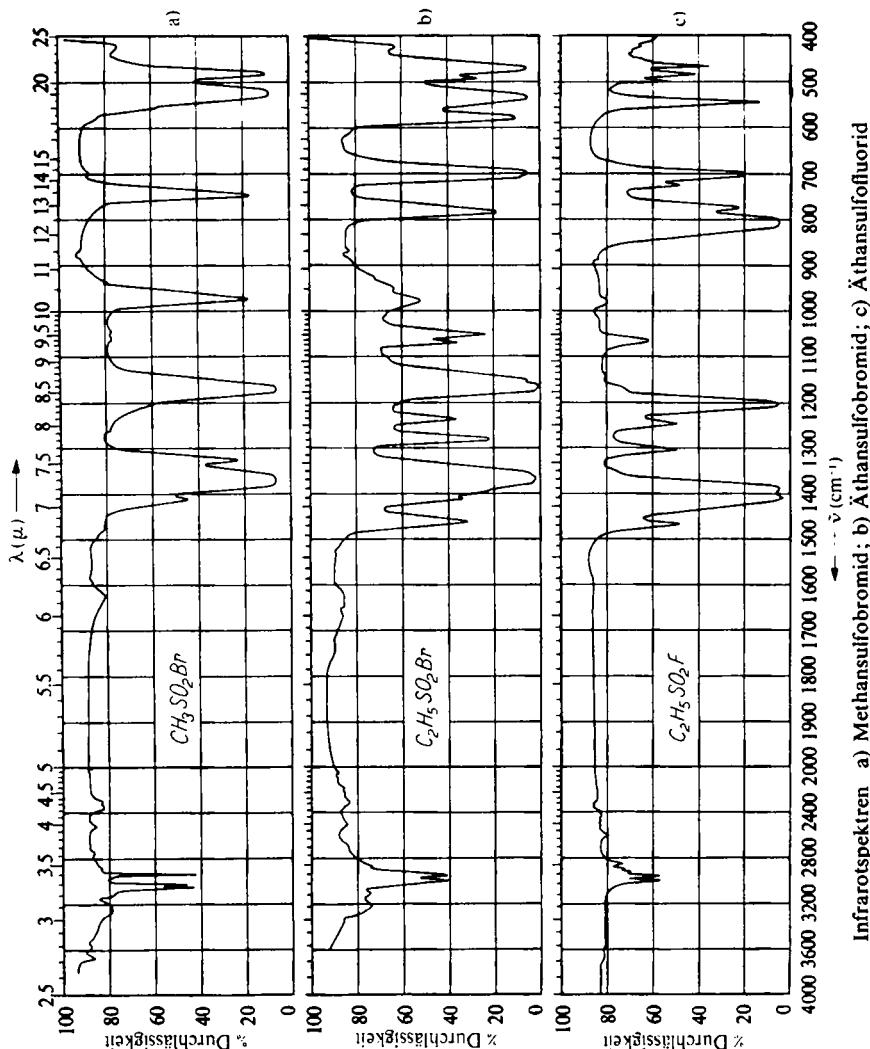
<sup>8)</sup> G. GEISELER und R. KUSCHMIERS, Chem. Ber. **91**, 1883 [1958].

<sup>9)</sup> N. S. HAM und A. N. HAMBLY, Austral. J. Chem. **6**, 135 [1953].

\* Zur Charakterisierung einzelner Banden werden folgende Abkürzungen benutzt: Beschreibung der Intensitäten: ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, schw = schwach, sschw = sehr schwach, sch = Schulter, b = breit; Bezeichnung der Schwingungsformen; st = Valenzschwingung (stretching, pulsation), b = Knick-(Deformations-)schwingung (bending), d = Deformations-(Spreiz-, Knick-)schwingung (deformation), w = Nick-(Kipp-)schwingung (wagging), t = Torsionsschwingung (twisting), r = Pendel-(Schaukel-)schwingung (rocking), (vgl. W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Verlag Stein-kopff, Darmstadt 1954, S. 206—207), s = symmetrisch, a = asymmetrisch.

und  $1355 - 1385/\text{cm}$  ( $\text{SO}_2\text{a, st}$ ). Die aliphatischen Sulfochloride absorbieren ferner regelmäßig bei  $485 - 525/\text{cm}$  ( $\text{CSO}_2\text{ b}$ ),  $530 - 590/\text{cm}$  ( $\text{CSO}_2\text{ b}$ ) und  $685 - 760/\text{cm}$  ( $\text{C-S st}$ ). Die übrigen Gerüst-Deformationsfrequenzen der Sulfochloridgruppe liegen unter  $500/\text{cm}$  und werden vom Molekülrest stärker beeinflußt. Die oberhalb  $700/\text{cm}$  auftretenden Banden des Kohlenwasserstoffrestes dagegen werden beim Übergang vom Sulfochlorid zum Sulfofluorid mit wenigen Ausnahmen kaum beeinflußt.

Sulfobromidspektren sind bisher nicht veröffentlicht worden. Abgesehen vom Raman-Spektrum des Thionylbromids<sup>10)</sup> ( $\text{S-Br st}$ :  $405$  und  $379/\text{cm}$ ) sind auch keine Spektren anderer Schwefel-Brom-Verbindungen bekannt.



Infrarotspektren a) Methansulfoxid; b) Äthansulfoxid; c) Äthansulfofluorid

<sup>10)</sup> H. STAMMREICH, R. FORNERIS und Y. TAVARES, J. chem. Physics **25**, 1277 [1956].

Die Infrarotspektren der drei genannten Sulfohalogenide sind in der Abbild. wiedergegeben.

#### DIE SCHWINGUNGSSPEKTREN DER METHANSULFOHALOGENIDE

Die Schwingungsspektren des Methansulfochlorids und -fluorids sind einander sehr ähnlich. Der einzige grundlegende Unterschied besteht darin, daß die stärkste Raman-Linie vom Methansulfochlorid bei 378/cm (S—Cl st) im Methansulfofluorid-Spektrum nicht vorhanden ist und stattdessen bei 1210/cm eine sehr starke Bande im Infrarot- und Raman-Spektrum auftritt, die infolge ihrer hohen Frequenz der gesamten  $\text{SO}_2\text{F}$ -Gruppe zugeordnet werden muß<sup>3,9</sup>. Es war daher zu erwarten, daß auch das Spektrum von Methansulfbromid nur in diesem Punkt grundlegende Unterschiede zeigt und die Raman-Linie der S—Br-Schwingung im Bereich 250—300/cm liegt. Sie sollte noch intensiver als die der S—Cl-Schwingung sein. Tatsächlich tritt bei 286/cm eine außergewöhnlich intensive Bande auf, die eindeutig der S—Br-Schwingung zuzuordnen ist.

In Tab. 1 sind die Frequenzen der drei Methansulfohalogenide zusammengestellt. Die Daten des Sulfochlorids stellen Mittelwerte dar aus den Angaben der Arbeiten von HAM und HAMBLY<sup>3</sup>), SIMON, KRIEGSMANN und DUTZ<sup>4</sup>) sowie GEISELER und BINDERNAGEL<sup>2</sup>). Die Zuordnungen für Methansulfbromid waren auf der Grundlage dieser Arbeiten leicht zu treffen.

Tab. 1. Schwingungsspektren der Methansulfohalogenide

IR	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$	IR	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	IR	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Br}$	Zuordnung
	Ra		Ra		Ra	
—	326 m	—	258 m	—	235 m	$\text{CSO}_2\text{X}$ , b
—	350 schw	—	290 m	—	—	$\text{CSO}_2\text{X}$ , b
—	—	—	—	—	286 b, ss	S—Br, st
—	—	—	378 ss	—	—	S—Cl, st
462 s	457 schw	—	—	—	357 schw	$\text{CSO}_2\text{X}$ , b
493 s	493 m	493 s	488 m	480 ss	472 m	$\text{CSO}_2$ , b
534 ss	531 s	540 b, s	534 b, m	525 b, ss	522 sschw	$\text{CSO}_2$ , b
733 s	738 ss	755 s	751 s	749 s	740 s	C—S, st
813 s	809 sschw	—	—	—	—	$\text{HCSO}_2\text{F}$ ?
985 m	—	970 m	970 schw	974 s	Hg	$\text{CH}_3$ , r
1177 schw	1186 ss	1175 ss	1167 ss	1170 ss	1155 s	$\text{SO}_2$ , st, s
1210 ss	1210 ss	—	—	—	—	$\text{SO}_2\text{F}$ , st
1324 s	—	1324 schw	1324 sschw	1326 s	—	$\text{CH}_3$ , d, s
1367 ss	1361 b, m	1375 ss	1368 schw	1369 ss	1359 schw	$\text{SO}_2$ , st, a
1425 s	1410 m	1411 m	1409 m	1411 m	1409 schw	$\text{CH}_3$ , d, a + s
2955 schw	2952 ss	2938 m	—	2932 m	—	$\text{CH}_3$ , st, s
—	—	3023 m	—	3019 m	—	$\text{CH}_3$ , st
3045 schw	—	3045 m	—	3043 m	—	$\text{CH}_3$ , st

Mit zunehmender Masse des Halogenatoms ist im allgemeinen eine Abnahme der Frequenzen der  $\text{CSO}_2$ -Gerüstschwingungen zu erwarten. Eine dieser Gerüstschwingungen fehlt im Spektrum des Sulfochlorids. SIMON, KRIEGSMANN und DUTZ<sup>4</sup>) und auch GEISELER und BINDERNAGEL<sup>2</sup>) äußerten in diesem Zusammenhang auf Grund des Äthansulfochlorid-Spektrums die Ansicht, daß in der breiten Linie bei 534/cm zwei Banden zusammenfallen. Im Spektrum des Methansulfbromids ist bei 357/cm eine schwache Bande vorhanden, die der schwachen Absorption des Sulfofluorids bei 457/cm entsprechen könnte. Zwischen diesen beiden Frequenzen liegt im Sulfochlorid-

spektrum nur die sehr starke S—Cl-Bande. Es ist daher möglich, daß die fehlende Gerüstschwingung durch die S—Cl-Bande verdeckt wird (vgl. auch Tab. 2). Auch zeigen die Sulfobromidspektren keine Absorption, die der schwachen Sulfofluorid-Linie bei 350/cm und der mittleren Sulfochlorid-Linie bei 290/cm vergleichbar wäre. Möglicherweise verdeckt auch in diesem Fall die sehr starke und breite S—Br-Bande die fehlende Sulfobromid-Gerüstfrequenz.

Die C—S-Frequenz des Methansulfobromids liegt erwartungsgemäß etwas tiefer als die des Sulfochlorids. Der auffallend tiefe Wert für die C—S-Schwingung im Sulfofluoridspektrum ist daher offensichtlich im Zusammenhang mit der anomal hohen Bande bei 1210/cm zu erklären.

Die Schwingungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe schließlich haben in allen Sulfohalogenidspektren praktisch gleiche Frequenzen. Es ist jedoch sehr bemerkenswert, daß die  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingung bei 3045/cm in den Spektren von Methansulfofluorid und Methansulfonsäure-methylester<sup>11)</sup> entartet ist, während sie in den Spektren von Methansulfochlorid und -bromid in zwei Banden bei 3045 und 3020/cm aufspaltet.

Die starke IR-Bande bei 813/cm ist vermutlich nicht durch eine Aufspaltung der entarteten  $\text{CH}_3$ -rocking-Schwingung des Methansulfofluorids zu erklären, da bei 805/cm auch im Äthansulfofluorid-Spektrum eine sehr starke Bande auftritt, während die übrigen Äthansulfohalogenide an dieser Stelle nicht absorbieren. Wir nehmen an, daß es eine für Alkansulfofluoride charakteristische Frequenz ist, die ähnlich der 1210/cm-Bande keiner einfachen Schwingung zugeordnet werden kann.

#### DIE SCHWINGUNGSSPEKTREN DER ÄTHANSULFOHALOGENIDE

In Tab. 2 sind die Wellenzahlen der IR-Banden und Raman-Linien der drei Äthansulfohalogenide aufgeführt (s. auch Abbild.).

Es wurde darauf verzichtet, die einzelnen Schwingungen der  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe näher zu beschreiben. Ein Versuch in dieser Richtung ist in der Arbeit von GEISELER und BINDERNAGEL<sup>2)</sup> für das Äthansulfochlorid-Spektrum unternommen worden. Da die einzelnen  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Frequenzen in den Spektren der verschiedenen Sulfohalogenide innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen, können die dort angeführten Zuordnungen vollständig auf das Äthansulfobromid übertragen werden. Im Äthansulfofluorid-Spektrum zeigen sich jedoch wiederum einige Unregelmäßigkeiten. Bei 725 und 2849/cm sind (neben der bereits bei den Methansulfohalogeniden erwähnten Absorption bei 800/cm) zusätzliche Banden vorhanden, während die Anwesenheit einer Bande im Bereich 1070—1080/cm unsicher ist.

Der Methanverbindung entsprechend absorbiert Äthansulfofluorid bei 467/cm und Äthansulfobromid bei 355/cm. Im Bereich 575—595/cm hat das Sulfofluorid im Gegensatz zu den anderen Sulfohalogeniden keine Bande. Bei 410—420/cm konnte aus apparativen Gründen keine Absorption sicher beobachtet werden.

Äthansulfobromid zeigt bei 610/cm eine zusätzliche Absorption, die in den Spektren der beiden anderen Äthansulfohalogenide fehlt. Die im Bereich 200—300/cm nicht gefundenen Linien sind wahrscheinlich nur zu schwach, um auf unseren Aufnahmen

<sup>11)</sup> A. SIMON, H. KRIEGSMANN und H. DURZ, Chem. Ber. 89, 2378 [1956].

festgestellt werden zu können. Die Zahl der Banden ist vermutlich größer als die der Eigenschwingungen, so daß mit rotationsisomeren Formen zu rechnen ist.

Die in den beiden Tabellen mit Hg bezeichneten Stellen der Raman-Spektren sind durch Quecksilberlinien maskiert.

Tab. 2. Schwingungsspektren der Äthansulfohalogenide

$C_2H_5SO_2F$ IR	$C_2H_5SO_2Cl$ Ra	$C_2H_5SO_2Br$ IR	$C_2H_5SO_2Br$ Ra	$C_2H_5SO_2Br$ IR	Zuordnung
—	181 schw	—	175 schw	—	$CCSO_2X$ , b
—	209 schw	—	—	—	$CCSO_2X$ , b
—	274 m	—	—	—	$CSO_2X$ , b
—	308 m	—	—	—	$CSO_2X$ , b
—	—	—	285 ss	—	$SBr$ , st
—	372 ss	—	—	—	$SCI$ , st
467 m	—	—	355 schw	—	$CSO_2X$ , b
?	412 s	—	415 m	—	$CCSO_2$ , b
485 m	486 m	492 b, s	472 m	472 ss	$CSO_2$ , b
499 schw	—	500 schw	496 schw	494 m	$CCSO_2$ , b
546 s	542 m	544 ss	536 m	537 ss	$CSO_2$ , b
—	589 schw	593 m	576 schw	578 s	$CCSO_2X$ , b
—	—	—	610 m	610 schw	$C_2H_5SO_2Br$ , ?
703 s	709 s	712 s	Hg	695 ss	CS, st
725 m	—	—	—	—	$C_2H_5SO_2F$ , ?
771 m	781 schw	781 m	793 schw	787 s	$C_2H_5$
805 ss	—	—	—	—	$HCSO_2F$ , ?
981 sschw	976 b, schw	980 b, schw	Hg	980 b, schw	$C_2H_5$
1067 schw	1060 m	1052 m	Hg	1053 m	$C_2H_5$
?	—	1079 m	—	1070 m	$C_2H_5$
1175 schw	1166 s	1168 ss	1150 ss	1165 ss	$SO_2$ , s-st
1202 ss	—	—	—	—	$SO_2F$ , st
1247 m	1234 schw	1237 schw	1224 schw	1238 m	$C_2H_5$
1303 m	1277 schw	1286 m	1261 schw	1283 m	$C_2H_5$
1389 ss	1369 m	1378 ss	1355 m	1370 ss	$SO_2$ , a-st
1411 ss	1408 schw	1400 schw	1395 m	1410 m	$C_2H_5$
1465 m	1457 schw	1460 m	1450 m	1463 m	$C_2H_5$
2849 schw	—	—	—	—	$C_2H_5$
2893 schw	2883 schw	2882 schw	—	2880 schw	$C_2H_5$
2918 schw	2927 m	2928 m	—	2934 m	$C_2H_5$
2953 schw	—	2948 m	—	2948 m	$C_2H_5$
2992 schw	2988 m	2988 m	—	2991 m	$C_2H_5$
3035 schw	3042 sschw	?	—	3040 schw ?	$C_2H_5$

#### KRAFTKONSTANTEN UND BINDUNGSENERGIEN DER C—S- UND S—X-BINDUNG

Aus den Spektren der beiden einfachsten aliphatischen Sulfochloride und -bromide geht eindeutig hervor, daß die Frequenzen der Valenzschwingungen nicht durch Kopplungseffekte beeinflußt sind. Die uns interessierenden C—S- und S—X-Kraftkonstanten können daher unter entsprechender Berücksichtigung der Massenverhältnisse aus den C—S- und S—X-Frequenzen des Methansulfochlorids bzw. -bromids abgeschätzt werden. In erster Näherung ist dazu das einfache Zweimassenmodell verwendbar. Wenn man der Methylgruppe die einheitliche Masse 15 zuerkennt und für die Masse des Zentralatoms einmal 32 (Vernachlässigung der beiden O-Atome) und ein zweites Mal 64 (volle Berücksichtigung beider O-Atome) benutzt, so erhält man jeweils zwei Werte, die als untere und obere Grenze des wahren Wertes

jeder Kraftkonstanten anzusehen sind. Die Rechnung führt zu folgendem Resultat (in  $10^5$  dyn · cm<sup>-1</sup>):

$$\begin{aligned} \text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}: \quad k_{\text{C}-\text{S}} &= 3.7 \pm 0.3 & k_{\text{S}-\text{Cl}} &= 1.7 \pm 0.3 \\ \text{CH}_3\text{SO}_2\text{Br}: \quad k_{\text{C}-\text{S}} &= 3.6 \pm 0.3 & k_{\text{S}-\text{Br}} &= 1.4 \pm 0.3 \end{aligned}$$

Diese Werte stehen im deutlichen Gegensatz zu Angaben von PAULING<sup>12)</sup> über die mittleren Bindungsenergien der C-S- und S-X-Bindungen.

$$D_{\text{C}-\text{S}} = 54.5 \quad D_{\text{S}-\text{Cl}} = 66.1 \quad D_{\text{S}-\text{Br}} = 57.2 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

Auch wenn man berücksichtigt, daß PAULING den  $D_{\text{C}-\text{S}}$ -Wert aus der Bildungswärme aliphatischer Mercaptane und Sulfide (unter Benutzung eines  $D_{\text{C}-\text{C}}$ -Wertes von 58.6 kcal · Mol<sup>-1</sup>) und die  $D_{\text{S}-\text{X}}$ -Werte aus den Bildungswärmen der Schwefelhalogenide berechnet hat, wird dieser Widerspruch nicht gelöst. Aus der C-S-Frequenz des Methylmercaptans<sup>13)</sup>  $\tilde{\nu} = 705/\text{cm}$  folgt die Kraftkonstante  $k_{\text{C}-\text{S}} = 3.04 \cdot 10^5$  dyn · cm<sup>-1</sup> und aus der mittleren S-Cl-Frequenz von Schwefeldichlorid<sup>14,15)</sup>, die außergewöhnlich hoch ist ( $\tilde{\nu} = 524/\text{cm}$ ), der Wert  $k_{\text{S}-\text{Cl}} = 2.74 \cdot 10^5$  dyn · cm<sup>-1</sup>. In keinem Fall ist die S-X-Kraftkonstante größer als die der C-S-Bindung und auch die  $D_{\text{C}-\text{S}}$ - und  $D_{\text{S}-\text{Cl}}$ -Werte anderer Autoren bieten keine wesentliche Änderung<sup>16)</sup>.

Im Zuge der Klärung dieses Widerspruchs wurde festgestellt, daß der oben genannte Wert für die C-S-Bindung auf einem Fehler beruht. Nach PAULING ist die mittlere Bindungsenergie  $D_{\text{A}-\text{B}}$  um einen elektrovalenten Anteil  $\Delta_{\text{A}-\text{B}}$  größer als die Mittelwerte der Bindungsenergien der entsprechenden Elemente  $D_{\text{A}-\text{A}}$  und  $D_{\text{B}-\text{B}}$  (Gl. 1).

$$D_{\text{A}-\text{B}} = \frac{1}{2} (D_{\text{A}-\text{A}} + D_{\text{B}-\text{B}}) + \Delta_{\text{A}-\text{B}} \quad (1)$$

$\Delta_{\text{A}-\text{B}}$  läßt sich empirisch durch die Beziehung

$$\Delta_{\text{A}-\text{B}} = \left( \frac{x_{\text{A}} - x_{\text{B}}}{0.208} \right)^2 \quad (2)$$

ermitteln, in der  $x_{\text{A}}$  und  $x_{\text{B}}$  die Elektronegativitäten der Bindungspartner darstellen.

Da die Elektronegativität des Kohlenstoffs angenähert gleich der des Schwefels ist,  $x_{\text{C}} = x_{\text{S}} = 2.5$ , ist wegen (2) zu erwarten, daß der aus (1) mit  $D_{\text{C}-\text{C}} = 58.6$ ,  $D_{\text{S}-\text{S}} = 63.8$  und  $D_{\text{C}-\text{S}} = 54.5$  kcal · Mol<sup>-1</sup> berechnete  $\Delta_{\text{C}-\text{S}}$ -Wert nur wenig von Null verschieden ist. PAULING gibt jedoch  $\Delta_{\text{C}-\text{S}} = 6.7$  kcal · Mol<sup>-1</sup> an. Tatsächlich folgt aber mit diesen drei Werten  $\Delta_{\text{C}-\text{S}} = -6.7$  kcal · Mol<sup>-1</sup>. Da die Gleichungen (1) und (2) im allgemeinen befriedigende Werte liefern, kann aus diesem Resultat geschlossen werden, daß der  $D_{\text{C}-\text{S}}$ -Wert zu klein gefunden wurde.

Der von ALLEN<sup>17)</sup> kürzlich veröffentlichte Wert  $D_{\text{C}-\text{S}} = 65.6$  kcal/Mol beruht auf neueren thermochemischen Daten und ist vermutlich zutreffend. Es muß daher zusätzlich angenommen werden, daß die bekannten  $D_{\text{S}-\text{Cl}}$ -Werte zu hoch liegen. Mit ALLENS  $D_{\text{S}-\text{S}} = 58$  kcal/Mol und PAULINGS<sup>12)</sup> Werten  $D_{\text{Cl}-\text{Cl}} = 57.8$  kcal/Mol

<sup>12)</sup> L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1948.

<sup>13)</sup> H. SHEPPARD, Trans. Faraday Soc. **46**, 429 [1950].

<sup>14)</sup> H. STAMMREICH, R. FORNERIS und K. SONE, J. chem. Physics **23**, 972 [1955].

<sup>15)</sup> G. M. BARROW, J. physic. Chem. **59**, 987 [1955].

<sup>16)</sup> H. A. STUART, Die Struktur des freien Moleküls (Die Physik der Hochpolymeren I), Springer-Verlag, Berlin 1952, § 5; H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1959.

<sup>17)</sup> T. L. ALLEN, J. chem. Physics **31**, 1044 [1959].

und  $\Delta_{S-Cl} = 5.8$  kcal/Mol folgt aus (1)  $D_{S-Cl} = 63.7$  kcal/Mol. Wahrscheinlich ist die mittlere S—Cl-Bindungsenergie um mehr als 2 kcal/Mol kleiner als der C—S-Wert. Die große Differenz zwischen den C—S- und S—X-Kraftkonstanten bei Sulfohalogeniden deutet darauf hin, daß in diesen Verbindungen die C—S-Bindung in besonders hohem Maße stärker als die S—X-Bindung ist.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Methansulfovobromid*<sup>18)</sup>: Zu einer Lösung von 400 g  $Na_2S_2O_3 \cdot 10 H_2O$  (1.18 Mol) in 1600 ccm Wasser wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 202 g *Dimethylsulfat* (2.15 Mol) gegeben, nach etwa 40 Min. 200 g *Kaliumbromid* (1.68 Mol) zugesetzt, die Lösung auf 0° abgekühlt, Chlor eingeleitet und die Temperatur durch ständiges Kühlen auf —5 bis 0° gehalten. Nach etwa 20 Min. war die Reaktion beendet. Das sich am Boden absetzende gelbliche Methansulfovobromid wurde zweimal mit je 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff ausgesogen, die Tetrachlorkohlenstofflösung zweimal mit je 100 ccm 10-proz. Natriumhydrogensulfatlösung und anschließend einmal mit schwacher Hydrogencarbonatlösung gewaschen und über reinem Calciumchlorid getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand fraktioniert. Es konnten 75 g reines, farbloses *Methansulfovobromid* gewonnen werden (40% d. Th.). Sdp.<sub>1</sub> 44—46°,  $n_D^{20}$  1.5079.

*Äthansulfovobromid*<sup>19)</sup>: Auf die Oberfläche einer aus 50 g Magnesiumspänen, 600 ccm Äther und 218 g *Äthylbromid* (2.0 Mol) hergestellten Grignard-Lösung wurde nach Zugabe von 600 ccm Petroläther bei —8° unter starkem Rühren und Kühlen *Schwefeldioxyd* geleitet. Nach vollständiger Umsetzung der Grignard-Lösung entfernte man die Lösungsmittel auf einem Wasserbad, zuletzt i. Vak., löste das feste Produkt in 1 l Wasser und filtrierte. In die klare Lösung ließ man bei —5° unter Röhren solange Brom eintropfen, bis die Mischung schwach rotbraun gefärbt blieb (283 g = 1.8 Mol Brom). Der geringe Bromüberschuß wurde mit einigen Tropfen schwefliger Säure beseitigt. Das sich am Boden absetzende, fast farblose *Äthansulfovobromid* wurde wie Methansulfovobromid abgetrennt, gewaschen und destilliert. Sdp.<sub>0.5</sub> 40°,  $n_D^{20}$  1.5039. Ausb. 166.4 g (48% d. Th., bez. auf eingesetztes Äthylbromid).

*Äthansulfofluorid*<sup>20)</sup>: In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer versehenen 1-l-Dreihalskolben wurden zu einem Brei aus 174 g (3 Mol) *Kaliumfluorid* und wenig Wasser 257 g (2 Mol) *Äthansulfochlorid* gegeben. Nach 4stdg. Erhitzen auf 70° und gutem Rühren wurde die abgekühlte Mischung mit wenig Eiswasser versetzt, die entstandenen 2 Schichten getrennt, die wäßrige mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Lösungen getrocknet und destillativ aufgearbeitet. Es konnten 200 g *Sulfofluorid* erhalten werden; Ausb. etwa 90% d. Th. Die Feinsfraktionierung über eine 1-m-Füllkörperkolonne ergab ein sehr reines Produkt. Sdp.<sub>743</sub> 136°,  $n_D^{20}$  1.3736,  $d_4^{20}$  1.2951.

**Spektren:** Die Infrarotspektren wurden mit dem selbstregistrierenden Doppelstrahlspektrometer UR 10 der Firma CARL ZEISS, Jena, aufgenommen. Die Sulfobromide befanden sich als flüssige Filme von etwa 15  $\mu$  Dicke zwischen KBr-Fenstern.

Für die Raman-Spektren wurde ein Zeisscher Dreisprismenspektrograph (Flintglas) mit einer 24-cm-Kamera benutzt; Spaltbreite 30  $\mu$ . Als Lichtquelle dienten sechs ringförmig angeordnete Quecksilberbrenner. Angeregt wurde mit der grünen  $Hg_C$ -Linie. Die Agfa-Raman-Platten wurden beim Methansulfovobromid 3 Stdn. und beim Äthansulfovobromid 2.5 Stdn. belichtet. Die Streulinien sind mit dem ZEISS-Schnellphotometer Modell II ausgemessen worden.

<sup>18)</sup> T. B. JOHNSON und J. M. SPRAGUE, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1348 [1936].

<sup>19)</sup> R. B. SCOTT JR., J. B. GAYLE, M. S. STELLER und R. E. LUTZ, J. org. Chemistry **20**, 1165 [1955].

<sup>20)</sup> W. DAVIES und J. H. DICK, J. chem. Soc. [London] **1931**, 2104.