

141. Beitrag zur Unterscheidung von Alkylarylsulfon- und aromatischen Sulfamid-Gruppen durch Infrarotspektrographie

von Ernest Merian

(26. III. 60)

Sulfon- und Sulfamidgruppen gelangen in neuerer Zeit in der Farbstoffchemie häufig zur Anwendung, und es ist wünschenswert, in unbekannten Verbindungen rasch die Art der Substitution erkennen zu können. Systematische Untersuchungen zur Unterscheidung von Sulfon- und Sulfamidgruppen sind jedoch bis jetzt nicht bekannt geworden. Eine Übersicht, welche sich jedoch mehr mit der Lage der SO_2 -Frequenzen befasst, ist im Handbuch von L. J. BELLAMY zu finden. Ohne auf die theoretische Begründung näher einzugehen, sollen im folgenden einige charakteristische Banden diskutiert werden, welche bei der Durchsicht zahlreicher, in unseren Laboratorien aufgenommenen Infrarotspektren erkannt wurden¹⁾.

a) *Die Methylsulfonylgruppe.* Von den in Frage kommenden Alkylsulfonylverbindungen ist die Methylsulfonylgruppe am leichtesten zugänglich. In der Farbstoffchemie spielt daher diese Gruppe eine bevorzugte Rolle. Alle von uns untersuchten Verbindungen mit Methylsulfonylgruppen besitzen charakteristische Banden bei **1310–1325 cm⁻¹** ($7,5 \mu$) und **964–976 cm⁻¹** ($10,3 \mu$). Beide Banden kommen in Sulfonamiden nicht vor. Möglicherweise handelt es sich bei der ersten, etwas schwächeren Frequenz, welche in komplizierten Verbindungen (vgl. z. B. Fig. 4) nicht immer deutlich erkennbar ist, um jene der $\text{H}_3\text{C}-(\text{S})$ -Deformationsschwingung (siehe insbesondere Fig. 1), da nach dem zur Verfügung stehenden Material die Sulfonbande eher bei einer etwa 40 cm^{-1} höheren Frequenz absorbiert (siehe Tab.).

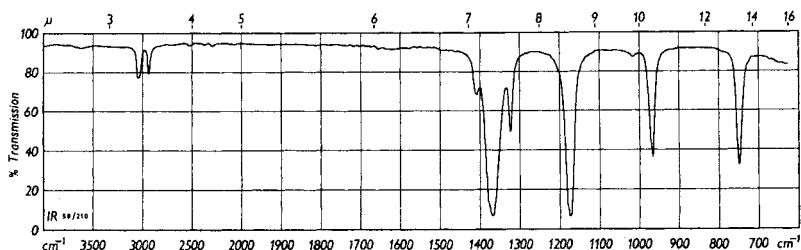
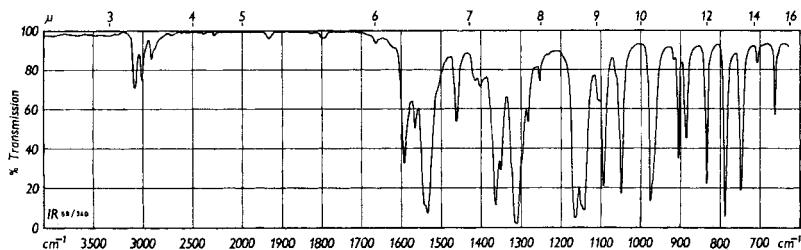
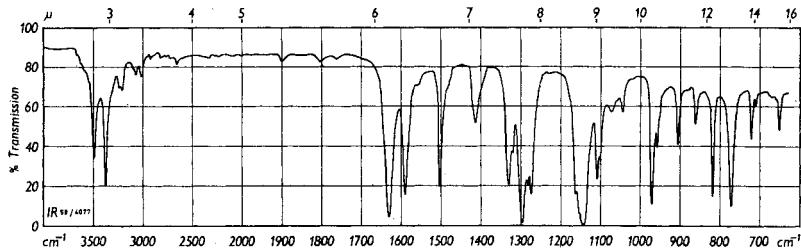
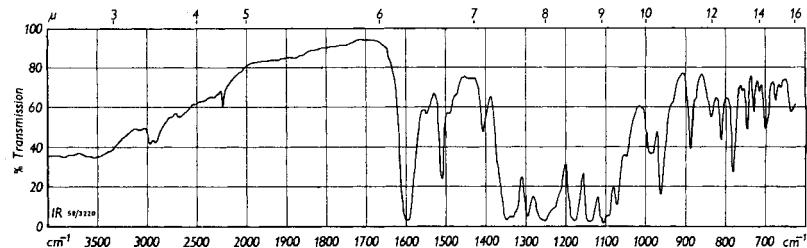
Die zweite Bande bei 964–976 cm⁻¹ (vgl. Abb. 1–4) könnte vielleicht der C-S-Bindung zugeordnet werden. Dies steht allerdings im Widerspruch zu den Angaben

Absorption der Sulfongruppe

Substanz	SO_2 -Frequenz	Zusätzliche Frequenz bei 1310–1325 cm ⁻¹
Methylsulfäurechlorid	1368 cm ⁻¹	1322 cm ⁻¹
Dimethylaminosulfäurechlorid . .	1388 cm ⁻¹	—
1-Chlor-2-nitro-benzol-4-	1362 oder	
-methylsulfon.	1348 cm ⁻¹	1310 cm ⁻¹
-sulfonsäureamid	1350 cm ⁻¹	—
-sulfonsäure-methylamid	1350 cm ⁻¹	—
-sulfonsäure-äthylamid.	1351 cm ⁻¹	—
-sulfonsäure-diäthylamid	1354 cm ⁻¹	—

¹⁾ Die in dieser Arbeit wiedergegebenen Infrarotspektren wurden in verdankenswerter Weise von Herrn Dr. M. KOHLER auf dem Apparat PERKIN-ELMER, Modell 21, aufgenommen. Verwendet wurde für Fig. 1 und 9 die flüssigen, destillierten Reinsubstanzen, für die übrigen Präparate Kaliumbromidpresslinge. Aufnahmen in Nujolpasten ergaben analoge Resultate.

IR.-Spektren

Fig. 1. *Methylsulfonsäurechlorid*Fig. 2. *4-Methylsulfonyl-1-chloro-2-nitro-benzol*Fig. 3. *4-Methylsulfonyl-1-amino-2-chloro-benzol*Fig. 4. *Monoazofarbstoff aus 6-Methylsulfonyl-2-diazo-benzothiazol und N-Äthyl-N-cyanäthyl-m-toluidin*

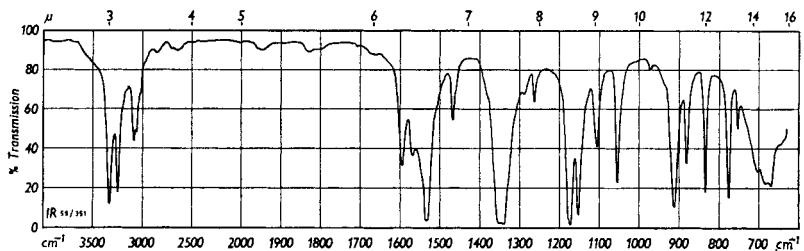


Fig. 5. 1-Chlor-2-nitro-benzol-4-sulfonsäureamid

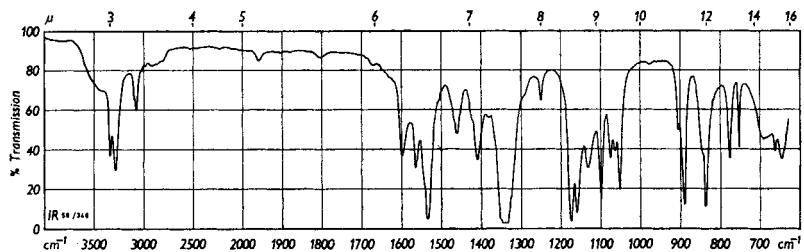


Fig. 6. 1-Chlor-2-nitro-benzol-4-sulfonsäure-methylamid

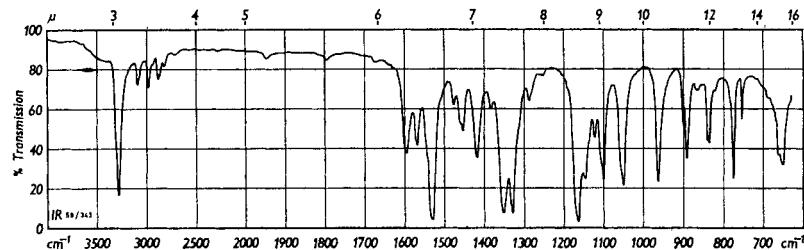


Fig. 7. 1-Chlor-2-nitro-benzol-4-sulfonsäure-äthylamid

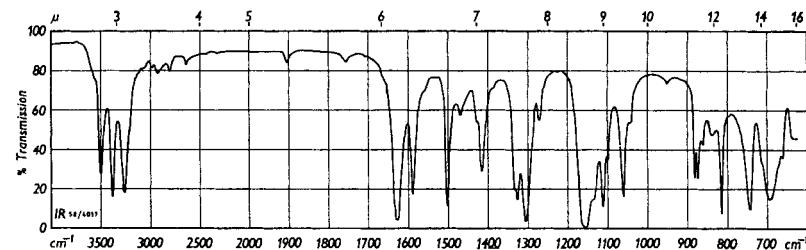


Fig. 8. 1-Amino-2-chlor-benzol-4-sulfonsäure-methylamid

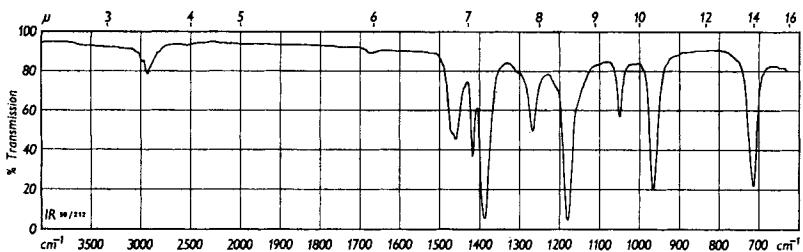


Fig. 9. Dimethylaminosulfonsäurechlorid

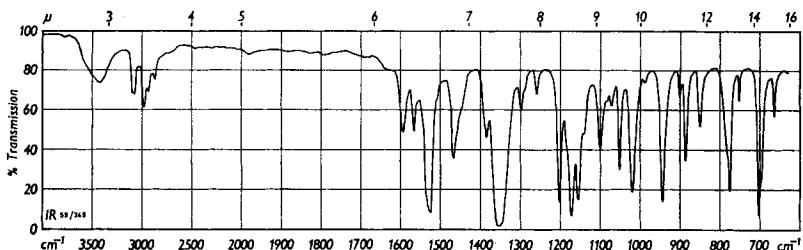


Fig. 10. 1-Chlor-2-nitro-benzol-4-sulfonsäure-diäthylamid

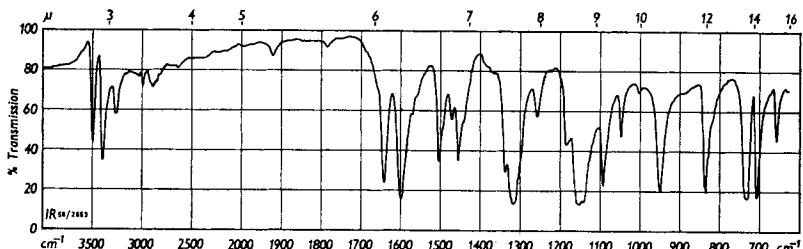


Fig. 11. 1-Amino-benzol-4-sulfonsäure-dimethylamid

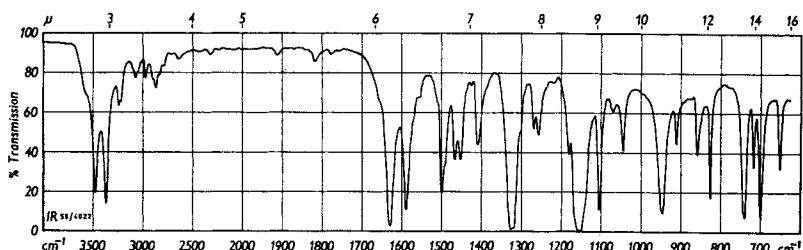


Fig. 12. 1-Amino-2-chlor-benzol-4-sulfonsäure-dimethylamid

von BELLAMY, welche auf den Untersuchungen von SHEPPARD²⁾ beruhen. Tatsächlich absorbiert aber z. B. Methylsulfonylchlorid bei 968 cm^{-1} und nicht zwischen 650 und 750 cm^{-1} . Andererseits besitzen auch 11 von PRICE³⁾ aufgeführte Alkylsulfid-, Alkylsulfoxid- und Alkylsulfonyl-Verbindungen starke Banden bei 10,10 bis $10,50\text{ }\mu$, was unserer Beobachtung entsprechen würde. Im Bereich von $948\text{--}960\text{ cm}^{-1}$ absorbieren übrigens tertiäre Sulfamidgruppen (vgl. Fig. 9-12); in vergleichbaren Verbindungen liegt jedoch diese Bande durchwegs etwa 10 cm^{-1} tiefer als in der Methylsulfonylgruppe. Die erwähnte Bande ist auch in recht komplizierten Verbindungen (vgl. z. B. Fig. 4 bei 968 cm^{-1}) deutlich zu erkennen, während sie z. B. in entsprechenden Azofarbstoffen aus 2-Aminobenzothiazol-6-sulfonsäuremethylamid fehlt.

Von den beiden Sulfonylfrequenzen im Gebiet von **1145**–**1172 cm⁻¹** ($8,6\text{ }\mu$) und **1310**–**1370 cm⁻¹** ($7,5\text{ }\mu$) kann die erstere, in der Regel schärfere, jeweils recht gut zugeordnet werden, während die letztere bereits erwähnte oft nur schwierig von Banden im gleichen Bereich unterschieden werden kann. Wenn die Frequenzen außerdem an der unteren Grenze bei ca. 1310 cm^{-1} auftreten, was z. B. bei Abkömmlingen der Sulfanilsäure (vgl. Fig. 3) der Fall ist, überdecken sich insbesondere die SO_2^- - und die erwähnte $\text{H}_3\text{C-(S)-}$ Deformationsschwingung, welche in geringeren Grenzen schwankt.

b) *Primäre Sulfamidgruppen.* Auffallend intensiv (vgl. Fig. 5) ist die für die NH_2 -Gruppe charakteristische Doppelbande bei **3250 cm⁻¹** ($3,1\text{ }\mu$) und **3330 cm⁻¹** ($3,0\text{ }\mu$). Sekundäre Sulfamide besitzen nur eine Bande in diesem Bereich, Alkylsulfonylverbindungen und tertiäre Sulfamide keine. Bei diesen Frequenzen dürfte es sich um jene der NH-Valenzschwingungen handeln. Primäre und sekundäre Sulfamide weisen außerdem eine Aufspaltung der SO_2 -Bande im Gebiet von **1310**–**1350 cm⁻¹** ($7,5\text{ }\mu$) in zwei Banden auf, die aber in komplizierteren Verbindungen nicht immer deutlich erkennbar ist. Bei tertiären Sulfamiden tritt diese Aufspaltung nicht ein. Auch in diesem Fall ist die SO_2 -Frequenz bei ca. **1170 cm⁻¹** ($8,5\text{ }\mu$) im allgemeinen leichter zuzuweisen. Eine sehr starke Schwingung tritt bei primären Sulfamiden sodann bei **905**–**910 cm⁻¹** ($11,0\text{ }\mu$) auf, die bei sekundären und tertiären Sulfamiden nur schwach angedeutet ist (vgl. z. B. die vergleichbaren Fig. 5, 6, 7, und 10). Auch 1-Amino-benzol-2-sulfonsäureamid und 1-Amino-benzol-4-sulfonsäureamid absorbieren übrigens nach den von BARNES *et al.*⁴⁾ wiedergegebenen Spektren bei 905 cm^{-1} . Der Vollständigkeit halber muss jedoch erwähnt werden, dass auch einige Methylsulfone (vgl. Fig. 2 und 3) in diesem Bereich eine Bande besitzen, die in andern (vgl. Fig. 1 und 4) fehlt. Auch 2-Aminobenzothiazole absorbieren bei $900\text{--}905\text{ cm}^{-1}$, so dass diese Bande nicht sehr charakteristisch ist. Immerhin kann man bei Abwesenheit einer solchen Bande das Vorhandensein einer primären Sulfamidgruppe vermutlich ausschliessen.

c) *Sekundäre Sulfamidgruppen.* Charakteristisch ist die NH-Valenzschwingung, welche bei einer Frequenz von **3270**–**3300 cm⁻¹** ($3,0\text{ }\mu$) auftritt. Diese Bande fehlt bei Alkylsulfonyl- und tertiären Sulfamidverbindungen. Natürlich ist bei der Inter-

²⁾ N. SHEPPARD, Trans. Farad. Soc. **46**, 429 (1956).

³⁾ CH. C. PRICE, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4749 (1953).

⁴⁾ R. B. BARNES *et al.*, Infrared Spectroscopy, p. 87, Reinhold Publishing Corp. 1944.

pretation Vorsicht am Platz, wenn die zu untersuchende Verbindung (vgl. Fig. 8, 11 und 12) andere Gruppen enthält, die in diesem Frequenzbereich schwingen. Eine weitere Bande tritt, wie bereits erwähnt, durch Aufspaltung der SO_2 -Frequenz im Gebiet von **1310–1350 cm⁻¹** ($7,5 \mu$) auf.

Charakteristischer ist eine Bande bei **1410 cm⁻¹** ($7,0 \mu$, Sulfomethylamidgruppe, vgl. Fig. 6 und 8) bzw. **1418 cm⁻¹** ($6,9 \mu$, Sulfoäthylamidgruppe, vgl. Fig. 7), die leider nicht sehr ausgeprägt und daher in komplizierteren Verbindungen schwer zu finden ist, welche aber sowohl in primären (vgl. Fig. 5) wie in tertiären Sulfamiden (vgl. Fig. 10 und 11) fehlt. Die zweite SO_2 -Bande findet man wiederum bei **1155–1172 cm⁻¹** ($8,6 \mu$).

d) *Tertiäre Sulfamidgruppen.* Naturgemäß kommen im Gebiet von 3000 cm^{-1} keine ausgeprägten Schwingungen vor (vgl. Fig. 9 und 10), sofern nicht gleichzeitig andere Atomgruppen der Molekel in diesem Bereich absorbieren (vgl. Fig. 11 und 12). Tertiäre Sulfamide besitzen aber trotzdem überraschenderweise einige Banden, welche bei primären und sekundären Sulfamiden fehlen. Im Falle der Sulfodi-methylamidverbindungen (vgl. Fig. 9, 11, 13 und 12) sind folgende Frequenzen zu nennen: **1255–1266 cm⁻¹** ($7,9 \mu$) und **948–960 cm⁻¹** ($10,5 \mu$). Namentlich letztere fehlt bei den primären und sekundären Amiden (vgl. Fig. 5, 6 und 9). Eine Bande bei **1045–1055 cm⁻¹** tritt auch beim Dimethylanilin auf und scheint somit charakteristisch für die Gruppierung $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ zu sein. Bei $1255–1266$ und $948–960 \text{ cm}^{-1}$ absorbiert Dimethylanilin hingegen nicht. Im Falle der Sulfodiäthylamidgruppe (vgl. Fig. 10) sind die erwähnten Frequenzen zum Teil stark verschoben und liegen bei 1202 bzw. 1020 bzw. 942 cm^{-1} . Aber auch diese Banden sind charakteristisch und fehlen bei den vergleichbaren Sulfomonoäthylamidverbindungen (vgl. Fig. 7) vollständig. Alle untersuchten tertiären Sulfamide besitzen auch einheitlich eine sehr starke Bande bei **702–712 cm⁻¹** ($14,1 \mu$), welche bei Alkylsulfonylverbindungen und primären und sekundären Sulfamiden fehlt oder höchstens sehr schwach angedeutet ist. Das Auftreten von starken Banden unterhalb 960 cm^{-1} (oberhalb 960 cm^{-1} absorbieren Alkylsulfonylverbindungen) und bei ca. 705 cm^{-1} deutet somit mit einiger Sicherheit auf tertiäre Sulfamidgruppen hin, wobei gleichzeitig die in diesem Fall nicht aufgespaltenen SO_2 -Frequenzen bei **1320–1388 cm⁻¹** ($7,4 \mu$) und **1155–1180 cm⁻¹** ($8,6 \mu$) auftreten.

SUMMARY

Without going in detail into the theoretical foundation, some characteristic infrared bands are discussed which could serve to differentiate between alkyl aryl sulfon groups and primary, secondary and tertiary aromatic sulfamide groups.

Farbstoff-Forschungsabteilung der
SANDOZ AG., Basel