

Spektroskopische Untersuchungen an Amido- und Dimethylamidosphwefelsäurechlorid

Von W. SCHNEIDER¹⁾, G. KESSLER und H.-A. LEHMANN¹⁾

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Von Amido- und Dimethylamidosphwefelsäurechlorid wurden die IR-Spektren, von letzterem auch das RAMAN-Spektrum gemessen und näherungsweise zugeordnet. $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ enthält im flüssigen Zustand eine Symmetrieebene. Anzeichen für eine mit $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ im Gleichgewicht vorhandene Imidoform sind nicht aufzufinden.

Summary

The IR spectra of amido and dimethylamido sulphuric acid chloride, and also the RAMAN spectrum of the latter, have been recorded and tentatively assigned. The $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ molecule in the liquid state has a symmetry plane. There is no evidence for an imido form being in equilibrium with $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{Cl}$.

Einleitung

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Mechanismus der Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Ammoniak¹⁾ interessierte die Frage, ob mit Amidoschwefelsäurechlorid spektroskopisch nachweisbare Mengen einer Imidoform im Gleichgewicht vorliegen. Dadurch wurde das unseres Wissens bisher nicht untersuchte Schwingungsspektrum des erst seit 1958 präparativ zugänglichen²⁾, stark hygroskopischen und zersetzlichen $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ Gegenstand der vorliegenden Untersuchung. Das weit unempfindlichere, aber ebenfalls noch nicht spektroskopisch bearbeitete Dimethylamidosphwefelsäurechlorid wurde zum Vergleich in die Untersuchung mit einbezogen.

Diskussion der Spektren

Amidoschwefelsäurechlorid, $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{Cl}$

Von Amidoschwefelsäurechlorid konnte infolge von Fluoreszenz kein RAMAN-Spektrum erhalten werden.

¹⁾ H.-A. LEHMANN u. W. SCHNEIDER, DDR-Patent Nr. 54342, 6. 4. 1965.

²⁾ R. APPEL u. G. BERGER, Chem. Ber. **91**, 1339 (1958).

Es ist daher nicht zu entscheiden, ob die Molekel symmetrielos ist oder wenigstens eine Symmetrieebene hat, wie es im Falle des $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ möglich ist.

Von den 9 Grundsicherungen des fünfatomigen Gerüstes (NH_2 -Gruppe als Punktmasse behandelt) sind 4 Valenzschwingungen ($\nu \text{ SCl}$, $\nu \text{ SN}$, $\nu_s \text{ SO}_2$, $\nu_{as} \text{ SO}_2$) und die SO_2 -Deformationsschwingung im IR-Spektrum über 400 cm^{-1} zu erwarten und wie in Tab. 1 angegeben zugeordnet. Abb. 1 zeigt die gemessenen IR-Spektren, Abb. 2 Strichdiagramme der zum Vergleich mit herangezogenen Spektren von Sulfamid³⁾ und Chlorsulfonsäure⁴⁾.

Bemerkenswert ist, daß von den zu erwartenden Gruppenschwingungen der NH_2 -Gruppe lediglich die NH_2 -Deformationsschwingung zu beobachten ist (1558 cm^{-1}).

Tabelle 1

IR- und RAMAN-Spektren von Amido- und Dimethylamidoschwefelsäurechlorid

$\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{Cl}$ (Schmelze) IR (cm^{-1})	$(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ (in CCl_4 bzw. CH_2NO_2) IR (cm^{-1})	$(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ Ra (cm^{-1})	Zuordnung
513 m ^{a)}	499 m	496 st, p ^{b)}	$\delta \text{ SO}_2$
606 st br	571 sst	572 m, p	$\nu \text{ SCl}$
	724 m	718 st, p	$\nu_s \text{ NC}_2$
934 m	967 m	966 s, dp?	$\nu \text{ SN}$
	1052 s	1050 ss, dp?	$\nu_{as} \text{ NC}_2$
1198 sst	1179 st	1176 st, p	$\nu_s \text{ SO}_2$
	1265 s	1270 s, dp?	$\delta \text{ HCN}$
1399 sst	1395 st	1388 m, dp	$\nu_{as} \text{ SO}_2$
	1465 s	1457 m, br, dp	} $\delta \text{ CH}_3$
	1472 s		
1558 st			$\delta \text{ NH}_2$

^{a)} Die Intensität der Banden wurde mit folgenden Abkürzungen geschätzt: ss sehr schwach; s schwach; m mittel; st stark; sst sehr stark.

^{b)} Für die Mitteilung über die am RAMAN-Spektrometer Cary 81 nach der Methode von EDSALL und WILSON⁵⁾ durchgeführten Polarisationsaufnahmen sei Herrn Dr. P. REICH, Arbeitsgruppe für physikalische Analysemethoden der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, herzlich gedankt.

Offenbleibt, ob $\omega \text{ NH}_2$ zufällig mit $\nu_s \text{ SO}_2$ entartet oder ob $\omega \text{ NH}_2$ infolge freier Drehbarkeit der NH_2 -Gruppe nicht beobachtet wird, was im Hinblick auf schwache oder gar nicht ausgebildete Wasserstoffbrücken nicht ausgeschlossen erscheint ($\nu_s \text{ NH}$ 3295 cm^{-1} , $\nu_{as} \text{ NH}$ 3404 cm^{-1}).

³⁾ I. W. HERRICK u. E. L. WAGNER, Spectrochim. Acta [London] **21**, 1569 (1965).

⁴⁾ R. SAVOIE u. P. A. GIGUERE, Canad. J. Chem. **42**, 277 (1964); S. M. CHACKALACKAL u. F. E. STAFFORD, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4815 (1966).

⁵⁾ I. T. EDSALL u. E. B. WILSON, Jr., J. chem. Physics **6**, 124 (1938).

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HN}=\text{SOH} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$$

Eine Imidoform (HN=SOH) des Amidoschwefelsäurechlorids läßt sich in spektroskopisch identifizierbaren Mengen nicht nachweisen.

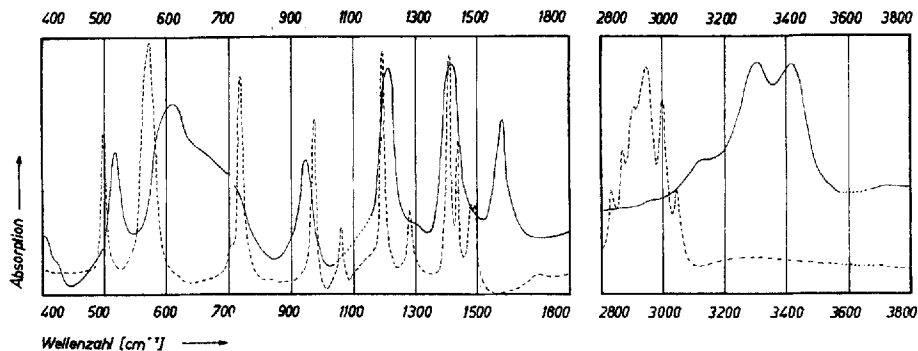


Abb. 1. IR-Spektren von Amidoschwefelsäurechlorid (—) und Dimethylamidochwefelsäurechlorid (---)

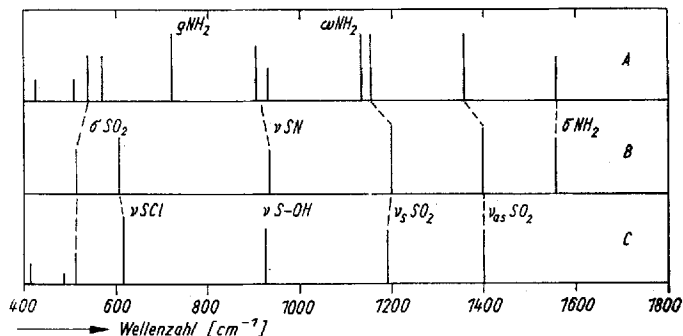


Abb. 2. Vergleich der IR-Spektren von (A) $(\text{H}_2\text{N})_2\text{SO}_2$, (B) $(\text{H}_2\text{N})\text{SO}_2\text{Cl}$ und (C) HOSO_2Cl

Dimethylamidochwefelsäurechlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$

Wie aus Elektronenbeugungsuntersuchungen⁶⁾ geschlossen wurde, besitzen dampfförmige $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ -Molekeln die in Abb. 3 wiedergegebene Struktur.

Bei der Deutung des Schwingungsspektrums des flüssigen $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ interessiert daher die Frage, ob die der Struktur in Abb. 3 entsprechende Punktgruppensymmetrie C_s für das flüssige $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ noch vorhanden ist oder ob ein symmetrieloses Molekül (C_1) vorliegt.

⁶⁾ L. W. WILKOW u. I. J. CHARGITAI, Doklady Akad. Nauk SSSR [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] **168**, 1065 (1966).

Unter der Voraussetzung, daß die CH_3 -Gruppen als Punktmassen behandelt werden dürfen, sind sowohl für C_s als auch für C_1 15 Schwingungen im IR- und RAMAN-Spektrum zu erwarten. Zwischen beiden Strukturen kann mit Hilfe von Polarisationsaufnahmen im RAMAN-Spektrum unterschieden werden, da für C_1 alle Schwingungen als polarisierte, für C_s sechs Schwingungen als depolarisierte (Gattung a'') und neun als polarisierte (Gattung a')

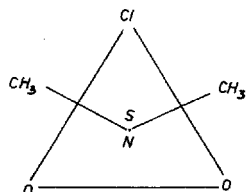


Abb. 3. Dampfförmiges $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$, nach WILKOW und CHARGITAI⁶⁾

Linien beobachtbar sein müßten. Von den 9 Schwingungen der Gattung a' sind 5 im IR-Spektrum über 400 cm^{-1} zu erwarten ($\nu\text{ SN}$, $\nu\text{ SCl}$, $\nu_s\text{ SO}_2$, $\nu_s\text{ NC}_2$ und $\delta\text{ SO}_2$), von der Gattung a'' dagegen nur $\nu_{as}\text{ SO}_2$ und $\nu_{as}\text{ NC}_2$. Außerdem sind noch die inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppen zu berücksichtigen.

In Tab. 1 sind die gemessenen Wellenzahlen und deren Zuordnung zusammengestellt.

Die bei kleineren Wellenzahlen im RAMAN-Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ beobachteten Banden können nicht zweifelsfrei zugeordnet werden (231 ss, 273 s, 312 m dp $\nu\text{ NC}_2$?, 374 sst p $\delta\text{ NC}_2$ oder $\delta\text{ NSCl}$?, 412 ss, 447 ss, 467 ss). Im Bereich der CH-Valenzschwingung wurden im IR-Spektrum mit sehr geringer, im RAMAN-Spektrum mit mittlerer Intensität Banden bei folgenden Wellenzahlen beobachtet: 2823, 2859, 2900, 2937, 2988, 3036 cm^{-1} .

Die im RAMAN-Spektrum eindeutig als depolarisierte Linie beobachtete antisymmetrische SO_2 -Valenzschwingung spricht dafür, daß auch die Molekeln des flüssigen $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ nicht symmetriolos sind, sondern der Punktgruppensymmetrie C_s gehorchen. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, liegt $\bar{\nu}\text{ SO}$ für Amido- und Dimethylamidodisulfurechlorid zwischen den

Tabelle 2

Vergleich der Valenzschwingungen verschiedener Sulfonylverbindungen
(Wellenzahlen in cm^{-1})

	$\nu\text{ SCl}$	$\nu\text{ SN}$	$\bar{\nu}\text{ SO}^a)$
$\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$	—	915 ^{a)}	1253
SO_2Cl_2 ^{?)}	570 ^{?)}	—	1300
$\text{HO}-\text{SO}_2-\text{Cl}^b)$	616	—	1275
$\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{Cl}$	606	934	1298
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{Cl}$	571	967 ^{?)}	1287

^{a)} Mittelwert aus symmetrischer und antisymmetrischer Valenzschwingung.

^{b)} HOSO_2Cl flüssig⁴⁾.

^{?)} G. R. HUNT u. M. K. WILSON, Spectrochim. Acta [London] **18**, 959 (1962); vgl. auch R. J. GILLESPIE u. E. A. ROBINSON, Canad. J. Chem. **39**, 2171 (1961).

Werten von Sulfamid und Sulfurylchlorid, erwartungsgemäß den Substituenteneinfluß auf die SO-Schwingungen widerspiegelnd.

Die Zuordnung der S—Cl-Valenzschwingung schließt an neuere Untersuchungen⁴⁾⁷⁾ an, indem ν SCl bei höheren Wellenzahlen als bisher angenommen zugeordnet wird. Schwierigkeiten entstehen bei der Zuordnung der weniger charakteristischen S—N- und C—N-Valenzschwingungen. ν_s NC₂ und ν_{as} NC₂ sind als solche durch Vergleich mit H₂NSO₂Cl aufzufinden. Der von SIEBERT⁸⁾ als nicht gesichert angegebene Erwartungsbereich für ν C—N (980 \pm 100 cm⁻¹) wird durch den Mittelwert $\bar{\nu}$ NC gerade noch getroffen, wobei zu bemerken ist, daß vielleicht durch Kopplung zwischen der Valenzschwingung der benachbarten S—N-Bindung und ν_s NC₂ letztere besonders niedrig, ν SN außergewöhnlich hoch liegt.

Gegen die in Tab. 1 getroffene Zuordnung der ν SN bei 966 cm⁻¹ bleibt einzuwenden, daß sie als polarisierte Linie im RAMAN-Spektrum zu beobachten sein müßte, bei der geringen Intensität der Linie aber nicht sicher entschieden werden kann, ob sie depolarisiert oder nur sehr schwach polarisiert ist.

Experimentelles

Das Amidowschwefelsäurechlorid wurde nach APPEL und BERGER³⁾ durch Reaktion von Chlorsulfurylisocyanat, OCNSO₂Cl, mit wasserfreier Ameisensäure hergestellt und aus trockenem Methylchlorid umkristallisiert. Das Chlorsulfurylisocyanat ist nach APPEL und EISENHAUER⁹⁾ aus Harnstoff und Chlorschwefelsäure erhältlich.

Die Herstellung des reinen Dimethylamidowschwefelsäurechlorids erfolgte nach der Vorschrift von BEHREND¹⁰⁾¹¹⁾ durch Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Dimethylammoniumchlorid und anschließende Destillation im Vakuum.

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente das Spektralphotometer UR 10 vom VEB Carl Zeiss, Jena. Die Messung des Amidowschwefelsäurechlorids erfolgte unter Feuchtigkeitsausschluß in kapillarer Schicht zwischen Silicium- bzw. Silberchloridscheiben. Das Spektrum der reinen Verbindung wurde durch spektroskopische Verfolgung der fortgesetzten Zersetzung dieser empfindlichen Substanz gesichert. Das Dimethylamidowschwefelsäurechlorid ist in Tetrachlorkohlenstoff- bzw. Nitromethanlösung gemessen worden.

Das RAMAN-Spektrum des Dimethylamidowschwefelsäurechlorids wurde durch Anregung mittels der durch Blaufilter ausgesonderten Hg e-Linie erhalten und auf orthochromatischem ORWO-RAMAN-Plattenmaterial aufgenommen.

⁸⁾ H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorgan. Chemie Berlin-Heidelberg-New York 1966, S. 135.

⁹⁾ R. APPEL u. G. EISENHAUER, DBP. 1 159 410 Kl. 12 k 3/14 (1963).

¹⁰⁾ R. BEHREND, Liebigs Ann. Chem. **222**, 116 (1884).

¹¹⁾ R. BEHREND, Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 1810 (1881).

Dresden, Institut für Anorganische und Anorganisch-technische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Mai 1967.