

Die Schwingungsspektren der Alkanthiosulfonsäurealkylester

Von A. SIMON und D. KUNATH

Inhaltsübersicht

Die Schwingungsspektren (RE, IR), Dichten, Brechungsindizes und Molrefraktionen von vier Alkanthiosulfonsäurealkylestern ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SCH}_3$, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$) werden aufgenommen. Das RAMAN-Spektrum von $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ wird mit dem bereits bekannten verglichen. Die beobachteten Frequenzen werden so weit wie möglich einzelnen Schwingungen zugeordnet. Eine Strukturbetrachtung ergibt für die Alkanthiosulfonsäurealkylester die Struktur $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{R}$. Der Vergleich der Schwingungsspektren mit denen der Alkansulfonsäurealkylester bekräftigt dieses Ergebnis.

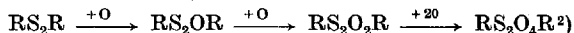
Summary

The RAMAN- and IR-spectra, densities, refractive indices, and molecular refractions of $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SCH}_3$, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SCH}_3$, and $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ are reported. The RAMANSpectrum of $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ is compared with the hitherto known one. The structure of alkane thiosulfonate esters is $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{R}$.

Als Fortsetzung unserer Arbeiten über die Schwingungsspektren der Alkanthiosulfonate¹⁾ soll mit der folgenden Mitteilung über die Schwingungsspektren der Alkanthiosulfonsäurealkylester und der sich daraus ableitenden Struktur dieser Verbindungsklasse berichtet werden.

I. Einleitung

Die Oxydationsprodukte organischer Disulfide sind seit langem Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, zumal es ohne weiteres möglich ist, die einzelnen Oxydationsstufen präparativ zu isolieren:

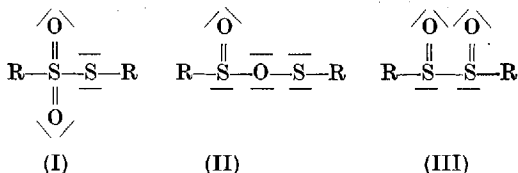


Während man für die Verbindungen RS_2OR und $\text{RS}_2\text{O}_4\text{R}$ die Molekülkonfiguration auf Grund vieler chemischer Reaktionen allgemein als gesichert ansehen kann (sie werden entsprechend ihres Molekülaufbaues als Thiosulfinsäureester bzw. Disulfone bezeichnet), bestanden über die Kon-

¹⁾ A. SIMON u. D. KUNATH, Z. anorg. allg. Chem. **308**, 321 (1961).

²⁾ Das fehlende Zwischenglied $\text{RS}_2\text{O}_3\text{R}$ wurde mittlerweile von H. BREDERECK, A. WAGNER, H. BECK u. R.-J. KLEIN [Chem. Ber. **93**, 2736 (1960)] als Sulfinsäureanhydride gefunden.

stitution der sog. „Disulfoxyde“ $\text{RS}_2\text{O}_2\text{R}$ noch Meinungsverschiedenheiten. OTTO³⁾ schlug als erster für die Konstitution der „Alkyldisulfoxyde“ einen unsymmetrischen Bau der Molekel vor, indem er das Vorhandensein einer Sulfuryl- und einer Mercaptyl-Gruppe annahm (I).



Diese Auffassung blieb jedoch nicht unwidersprochen, denn FROMM und DE SEIXAS PALMA⁴⁾ waren der Meinung, daß sich die chemischen Reaktionen der „Disulfoxyde“ am besten mit einer Anhydridstruktur aus Sulfon- und Sulfensäure erklären lassen (II).

Aus dem Oxydations- und Reduktionsverhalten der „Disulfoxyde“ läßt sich nach HINSBERG⁵⁾ nur eine symmetrische Struktur mit zwei Sulfoxydgruppen herleiten (III).

Im Jahre 1951 nahmen CYMERMAN und WILLIS⁶⁾ die IR-Spektren aromatischer „Disulfoxyde“ erstmalig auf und verglichen die Ergebnisse mit den Spektren aromatischer Disulfide und Disulfone. Das Auftreten zweier starker Absorptionsbanden bei 1151 und 1361 cm^{-1} , die sowohl im IR-Spektrum des Schwefeldioxydes als auch in dem der Sulfone vorhanden sind, veranlaßten diese Autoren, für die Konstitution der aromatischen „Disulfoxyde“ endgültig eine Struktur als Thiosulfonsäureester (I) festzulegen.

Auch aus Untersuchungen von GRISCHKO und GURJANOWA⁷⁾, die das RAMAN-Spektrum des Äthanthiosulfonsäureäthylesters aufgenommen haben und mit charakteristischen Frequenzen der Schwingungsspektren des Diäthylsulfoxyds und Diäthylsulfons verglichen, geht hervor, daß auch die aliphatischen „Disulfoxyde“ die Struktur I besitzen. Ihre Messungen der Dipolmomente von Sulfonsäureestern und Thiosulfonsäureestern zeigen, daß beiden Substanzklassen analoger Molekülaufbau zu eigen ist.

³⁾ R. OTTO, Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 121 (1882).

⁴⁾ E. FROMM u. J. DE SEIXAS PALMA, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3308 (1906).

⁵⁾ O. HINSBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 4294 (1908).

⁶⁾ J. CYMERMAN u. J. B. WILLIS, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1332.

⁷⁾ N. I. GRISCHKO u. E. N. GURJANOWA, Журнал физической Химии [J. physik. Chem.] **32**, 2725 (1958).

II. Die Schwingungsspektren^{a)}

Wir haben im Rahmen unserer Untersuchungen über die Struktur von Thioschwefelsäurederivaten versucht, die vorliegenden Ergebnisse zu erweitern. Dazu wurden von uns die Schwingungsspektren (RE, IR) der Methyl- und Äthylester der Methanthiosulfonsäure aufgenommen. Außerdem spektroskopierten wir die gleichen Ester der Äthanthiosulfonsäure. Dadurch war es möglich, das von uns beobachtete RAMAN-Spektrum des Äthanthiosulfonsäureäthylesters mit den Messungen von GRISCHKO und GURJANOWA⁷⁾ zu vergleichen. Tab. 1 zeigt die von uns beobachteten RAMAN-Frequenzen und IR-Absorptionsbanden der vier untersuchten Alkanthiosulfonsäureester.

Tabelle 1a

$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SCH}_3$		$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$	
RE	IR	RE	IR
203 s		247 sb	
253 m		287 m	
305 st		341 ss	
360 sst		365 m	
395 sst		399 m	
		416 ss	420 ss
484 st	487 mst	482 mst	486 mst
559 sst	559 st	556 st	558 st
		664 m	
700 st	703 ss	644 m	656 ss
750 st	754 mst	746 mst	751 mst
965 s	962 m	967 s	962 m
		1058 s	1062 ss
1128 st	1136 st	1128 st	1136 st
			1273 ss
1305 } mb	1309 } st		
1332 }	1335 }	1319 m	1322 st
			1386 ss
1410 } m	1414 } s	1411 m	1416 ss
1433 }	1435 }		
		1455 s	1458 s
		2874 m	2883 ss
2930 st	2935 s	2928 sst	2938 s
		2975 s	2980 s
		3006 s	3015 ss
3019 m	3017 } s		
	3036 }	3027 ss	3032 ss

III. Strukturdiskussion

Für die Normalschwingungen des S—O-Gerüsts sind nach den Auswahlregeln für eine wahrscheinliche Symmetrie der Punktgruppe C_s der Thiosulfonsäurestruktur I (Symmetrieebene so durch die beiden Schwefelatome gedacht, daß die Sauerstoffatome der Sulfurylgruppe spiegelsymmetrisch zu ihr liegen) sechs Frequenzen zu erwarten. In der Rasse A' sind vorhanden: eine symmetrische Valenzschwingung der SO-Bin-

^{a)} S. a. D. KUNATH, Dissertation, Dresden 1960.

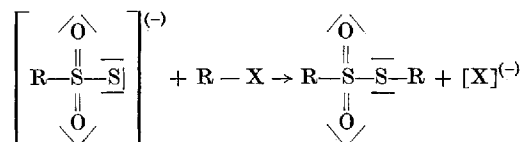
Tabelle 1b

$C_2H_5SO_2SCH_3$		$C_2H_5SO_2SC_2H_5$		$C_2H_5SO_2SC_2H_5$ GRISCHKO und GURJANOWA ⁷⁾
RE	IR	RE	IR	RE
256 ss		?		
276 ss		273 ss		
299 ss				
315 mst		291 m		286 (10)
359 ss		363 ss		
380 st		381 mst		380 (5)
397 s		400 ss	403 ss	400 (2)
418 m	420 ss	420 mst	421 ss	419 (7)
488 m	489 m	488 mst	490 m	486 (8)
554 mst	555 m	553 st	555 mst	552 (8)
614 s	612 m	611 s	610 m	608 (3)
673 s		666 s		666 (5)
702 st	703 ss	645 mst	643 ss	645 (5)
710 m	715 m	708 m	713 mst	706 (6)
	784 s		783 m	
977 s	971 s	972 s	978 s	974 (4)
1048 } s	1050 s	1046 } s	1048 s	1052 (7b)
1059 } s		1060 } s		
1126 mst	1132 st	1124 st	1133 st	1124 (10)
	1236 ss	1235 ss	1236 s	1220 (0)
1273 ss	1278 s	1278 s	1278 s	1268 (1)
1307 s	1310 } mst			
1334 s	1335 } mst	1321 s	1326 st	1318 (5)
	1386 ss	1380 ss	1386 ss	
1409 s	1412 ss	1412 s	1412 ss	1410 (3)
1459 s	1459 s	1455 m	1461 s	1456 (7)
2879 ss	2886 ss	2878 m	2882 ss	2879 (1)
2932 m	2942 s	2930 st	2944 s	2934 (10)
2992 s	2909 s	2982 st	2982 s	2979 (10)
				3043 (1)

Zeichenerklärungen: s = schwach, st = stark, m = mittel, ss = sehr schwach, sst = sehrstark, mst = mittelstark.

dungen der SO_2 -Gruppe, die Valenzschwingung der SS-Bindung, eine Deformation der SO_2 -Gruppe und eine Deformation des Winkels zwischen SS-Bindung und SO_2 -Gruppe in der σ_s -Ebene. Die restlichen zwei Schwingungen verteilen sich auf die Rasse A'' in die asymmetrische SO-Valenzschwingung der SO_2 -Gruppe und in eine Torsionschwingung der SO_2 -Gruppe. Vergleicht man die Schwingungen des S-O-Gerüsts der Thio-sulfonsäureester für die Struktur I mit denen der Thiosulfonate¹⁾, so wird

man feststellen, daß es die gleichen sind. Das ist auch zu erwarten, da bei der Veresterung des Thiosulfonations am Schwefelatom keine Änderung der Struktur des S—O-Gerüsts stattfindet.



Die Frequenzlage der Schwingungen des S—O-Gerüsts bei den Thiosulfonsäureestern wird bei einer Bestätigung der Struktur I der Lage der Frequenzen der gleichen Schwingungen des Thiosulfonations entsprechen. Allerdings muß man bei einem solchen Vergleich berücksichtigen, daß sich bei der Veresterung des Thiosulfonations die Bindungsstärke der SO- und SS-Bindungen ändert. Diese Tatsache hat natürlich auch eine Verschiebung bestimmter Schwingungsfrequenzen nach der Alkylierung zur Folge.

Wir hatten festgestellt, daß im Thiosulfonation¹⁾ sowohl für die beiden SO-Bindungen als auch für die SS-Bindung eine Multiplizität von $1\frac{2}{3}$ vorhanden ist, entsprechend den Valenzkraftkonstanten der SO-Bindungen zu $f_{\text{SO}} = 8,04 \text{ mdyn/\AA}$ und der SS-Bindung zu $f_{\text{SS}} = 4,77 \text{ mdyn/\AA}$. Bei einer Alkylierung am Schwefelatom erwarten wir einen Rückgang der Multiplizität der SS-Bindung auf eine normale homöopolare Einfachbindung, die i. a. eine Valenzkraftkonstante von $2,53 \text{ mdyn/\AA}^9$ besitzt. Für die Frequenzlage der SS-Valenzschwingung bedeutet das eine Erniedrigung auf den Wert der Schwingungsfrequenz einer SS-Einfachbindung, für die sich eine Frequenz von ungefähr 510 cm^{-1} voraussagen läßt. Die SS-Schwingungsfrequenz der Thiosulfonsäureester wird auf Grund von induktiven Effekten innerhalb des S—O-Gerüsts etwas niedriger liegen. Eine Beeinflussung durch Kopplung mit den Alkylgruppen haben wir bei einer näherungsweisen Berechnung der Frequenz aus der Valenzkraftkonstanten nach dem einfachen massenkorrigierten Zweimassenmodell des harmonischen Oszillators vernachlässigt, da dieser Einfluß bei der Methyl- und Äthylgruppe sicherlich noch gering ist. Als Ergebnis unserer Berechnung der SS-Schwingung erhalten wir eine Frequenz von 484 cm^{-1} , die mit den gemessenen Werten (die vier untersuchten Ester zeigen einen Durchschnitt der RAMAN-Frequenzen von 486 cm^{-1}) gut übereinstimmt. Für die gemessenen Frequenzen der SS-Schwingung finden wir sowohl für den RAMAN-Effekt als auch bei der IR-Absorption mittelstarke bis starke Intensitäten der Linien bzw. Banden. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der Symmetrielosigkeit dieser Schwingung innerhalb der Molekel. Während für die Veresterung des Thiosulfonations am Schwefelatom ein Rückgang der Multiplizität der SS-Bindung die zwangsläufige Folge ist, muß man für die Bindungsstärke der SO-Bindungen der SO_2 -Gruppe ein Anwachsen auf den Wert einer echten Sulfurylgruppe erwarten. Das bedeutet aber nichts anderes, als daß die Multiplizität der SO-Bindungen sich von $1\frac{2}{3}$ auf 2 vergrößern sollte. Den SO-Bindungen der Thiosulfonsäureester käme dann ein Wert für die Valenzkraftkonstante von $f_{\text{SO}} = 10,06 \text{ mdyn/\AA}^9$ zu. Eine Berechnung der zugehörigen Schwingungsfrequenz ergibt einen Wert von 1231 cm^{-1} , den wir als arithmetisches Mittel aus der symmetrischen und asymmetrischen SO-Valenzschwingungen-

⁹⁾ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 170 (1953); **275**, 225 (1954).

frequenz der SO_2 -Gruppe betrachten müssen. Die Frequenzen der symmetrischen SO-Schwingung werden von uns im Durchschnitt bei 1127 cm^{-1} im RAMAN-Effekt gemessen und haben eine starke Intensität; die IR-Absorptionsbande liegt bei 1134 cm^{-1} und besitzt ebenfalls starke Intensität. Die zugehörige asymmetrische Schwingungsfrequenz zeigt im RAMAN-Effekt wie auch bei der IR-Absorption teilweise eine Aufspaltung in zwei Frequenzen. Das Mittel aller gemessenen RAMAN-Frequenzen finden wir bei 1320 cm^{-1} ; die Intensität ihrer breiten Spektrallinie ist schwach. Für die entsprechende, starke IR-Absorptionsbande wurde von uns eine durchschnittliche Frequenz von 1323 cm^{-1} gemessen. Beim Vergleich der arithmetischen Mittelwerte der RAMAN-Frequenzen und der IR-Absorptionsbanden aus der symmetrischen und asymmetrischen SO-Valenzschwingung (1224 cm^{-1} RE, 1228 cm^{-1} IR) kann man eine hinreichende Übereinstimmung mit der auf Grund unserer Überlegungen berechneten Frequenz feststellen.

Die Veresterung des Thiosulfonations zum Thiosulfonsäureester bringt für die Frequenzen der beiden SO-Schwingungen neben einer Erhöhung (ν_s von 1073 cm^{-1} auf 1127 cm^{-1} und ν_{as} von 1191 cm^{-1} auf 1320 cm^{-1}) gleichzeitig auch eine Vergrößerung ihrer Differenz mit sich. Während der Unterschied im Thiosulfonation zwischen beiden Schwingungen etwa 120 cm^{-1} betrug, haben wir jetzt einen Wert von etwa 190 cm^{-1} vorliegen. Beide Erscheinungen sind aber nichts anderes als der Ausdruck eines Ansteigens des Doppelbindungscharakters der SO-Bindungen, was unseren Voraussagen voll und ganz entspricht.

Die restlichen drei Schwingungen des S—O-Gerüsts ($\delta\text{ SO}_2$, $\delta\text{ SSO}_2$, $\tau\text{ SO}_2$) werden in ihren Frequenzwerten natürlich auch mehr oder weniger große Verschiebungen gegenüber den entsprechenden Frequenzen des Thiosulfonat-Spektrums zeigen. Für die Frequenzen der Schwingungen $\delta\text{ SO}_2$ und $\tau\text{ SO}_2$ ist eine Erhöhung vorauszusehen, da auf Grund der Vergrößerung der Bindigkeit der SO-Bindungen ihre Bindungslänge verkleinert wird. Andererseits ist aber auch eine geringe Abnahme der Frequenz der Schwingung $\delta\text{ SSO}_2$ zu erwarten, weil nach der Veresterung die SS-Bindung an Länge zunimmt, die Verkürzung

der SO-Bindung aber nur vektoriell auf die gesamte SO_2 -Gruppe berücksichtigt wird.

Tabelle 2

Zuordnung Rasse A'	R · SO_2 · SR cm^{-1} (RE)	[R · SO_2 · S] ⁽⁻⁾ cm^{-1} (RE)
$\delta\text{ SSO}_2$	362	382
$\nu\text{ SS}$	486	593
$\delta\text{ SO}_2$	556	435
$\nu_s\text{ SO}_2$	1127	1070
Rasse A''		
$\tau\text{ SO}_2$	398	322
$\nu_{as}\text{ SO}_2$	1320	1185

Tab. 2 zeigt einen Vergleich der sechs Frequenzen der Schwingungen des S—O-Gerüsts der Alkanthiosulfonsäurealkylester mit den entsprechenden des Alkanthiosulfonations.

Für die Bindungen der beiden Alkylgruppen an das S—O-Gerüst ist eine Vermehrung der Schwingungen um sechs Frequenzen zu verzeichnen: $\nu\text{ CS}$, $\nu\text{ CS}(\text{O}_2)$, $\delta\text{ SSC}$, $\delta\text{ CSO}_2$ ist identisch mit $\delta\text{ CS}(\text{O}_2)\text{S}$, $\tau\text{ SSC}$ und $\tau\text{ SC}$. Es ist dabei nicht eindeutig zu entscheiden, ob noch die Einteilung der Schwingungen in die beiden Rassen A' und A'' sinnvoll ist, da mit einer möglichen Rotationsisomerie gerechnet werden kann (Stellung der Alkylthioestergruppe zur Sulfurylgruppe auf Lücke: Symmetrie C_s , oder auf Deckung: ohne Symmetrie). Eine bei den Methylestern beobachtete Aufspaltung der asymmetrischen SO-Valenzschwingung in zwei Frequenzen deutet auf eine solche Möglichkeit hin. Allerdings haben wir in keinem Fall eine entsprechende Aufspaltung der SS-Valenzschwingung bemerken können.

Eine sichere Zuordnung von Frequenzen für diese Schwingungen ist auf Grund unseres Materials nur für die SC-Valenzschwingungen möglich. Die Frequenzlage der SC-Valenzschwingung der Alkylthioestergruppe wird sicherlich die gleiche sein wie die entsprechende in den Merkaptanen¹⁰⁾. Wir haben dort für die CH_3S -Gruppe eine starke RAMAN-Frequenz von etwa 700 cm^{-1} vorliegen, der eine sehr schwache IR-Bande gleicher Frequenz entspricht. Die analogen Frequenzen lagen für die $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ -Gruppe bei etwa 640 cm^{-1} . Im Spektrum der Thiosulfonsäureester messen wir bei der Methylestergruppe jeweils eine starke RAMAN-Frequenz bei etwa 701 cm^{-1} , der eine sehr schwache IR-Bande von 703 cm^{-1} gleichzusetzen ist. Für die gleiche Schwingung erniedrigt sich die Frequenz bei den Äthylestern auf 645 cm^{-1} im RAMAN-Effekt und 648 cm^{-1} bei der IR-Absorption. Damit ist die Zuordnung dieser Frequenzen für die SC-Schwingungen der Alkylestergruppe sichergestellt. Die zweite im Molekül der Alkanthiosulfonsäurealkylester auftretende SC-Valenzschwingung ist die der Bindung zwischen Alkan-Gruppe und Sulfurylgruppe. Die Frequenzen derartiger SC-Valenzschwingungen¹¹⁾ liegen bei Sulfonsäurederivaten für Methanverbindungen im Bereich von 750 cm^{-1} und erniedrigen sich bei den Äthan-Verbindungen auf etwa 710 cm^{-1} . Sowohl die auftretende RAMAN-Frequenz als auch die IR-Absorptionsbande besitzen starke Intensität. Wir finden bei den untersuchten Methanthiosulfonsäureestern eine starke RAMAN-Frequenz von durchschnittlich 748 cm^{-1} , für die wir im IR-Spektrum eine mittelstarke Bande von 752 cm^{-1} messen können. Bei Ersatz der Methan-Gruppe durch die Äthan-Gruppe verschieben sich diese Frequenzen auf die Durchschnittswerte von 709 cm^{-1} (RE) und 714 cm^{-1} (IR), wobei das Intensitätsverhältnis der RAMAN- und IR-Frequenz untereinander das gleiche bleibt. Die Zuordnung der zweiten SC-Valenzfrequenz dürfte damit auch gesichert sein.

Die Deutung der Schwingungsfrequenzen der Molekülspektren der Alkanthiosulfonsäurealkylester zeigen unserer Meinung nach sehr anschaulich, daß die Konstitution dieser Verbindungen nur mit der Struktur I der „Disulfoxyde“ mit vorhandener Sulfurylgruppe zu vereinbaren ist. Außerdem lassen sich unsere Vorstellungen über die Bindungsarten in den Thiosulfonsäureestern durch den Vergleich der Schwingungsfrequenzen entsprechender Bindungen bei Sulfonsäureestern, deren Konstitu-

Tabelle 3

Zuordnung	$\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{R}$ cm^{-1}	Zuordnung	$\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{R}$ cm^{-1}
δSSO_2	360	δOSO_2	469
τSO_2	395	τSO_2	?
νSS	484	νSO	727 (mit νSC)
		ρSO_2	530
δSO_2	559	δSO_2	555
νSC	750	νSC	727 (mit νSO)
νSC	700	νOC	1000/1010
$\nu_{\text{S}} \text{SO}_2$	1128	$\nu_{\text{S}} \text{SO}_2$	1171
$\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$	1305/1332	$\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$	1358

¹⁰⁾ D. W. SCOTT u. J. P. McCULLOUGH, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3554 (1958).

¹¹⁾ A. SIMON u. H. KRIEGSMANN, Chem. Ber. **89**, 1718, 1883, 1990 (1956).

Tabelle 4

Substanz	Analyse S gef.	Siede- punkt	d_4^{20}	n_D^{20}	R_D^{16}	$R_D^{th.17}$	$d_4^{0.14}$	$d_4^{25.14}$	$d_{20}^{30.15}$	$n_D^{31.14}$	$n_D^{30.15}$
Methanthiosulfon- säuremethylester	49,7%	50,82% 73 °C bei $9 \cdot 10^{-2}$ mm Hg	1,318	1,5113	28,7	29,1	1,3567	1,3311	—	1,5112	—
Methanthiosulfon- säureäthylester	45,1%	45,73% 65 °C bei $8 \cdot 10^{-2}$ mm Hg	1,237	1,5041	33,6	33,8	1,2721	1,2469	1,2531	1,5018	1,5039
Äthanthiosulfon- säuremethylester	45,8%	45,73% 58 °C bei $2,5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg	1,240	1,5022	33,4	33,8	1,2840	1,2593	—	1,5054	—
Äthanthiosulfon- säureäthylester	42,4%	41,58% 74 °C bei $9 \cdot 10^{-2}$ mm Hg	1,175	1,4992	38,6	38,5	—	—	—	—	—

¹⁴⁾ I. B. DOUGLASS u. BASIL SAID FARAH, J. org. Chemistry **24**, 973 (1959).

¹⁵⁾ B. G. BOLDYREV u. A. T. SACHERTSCHUK, [Доклады Академии Наук СССР] [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] **94**, 877 (1954).

¹⁶⁾ Berechnet nach der LORENTZ-LORENZschen Formel.

¹⁷⁾ Berechnet aus der Summe der Atomrefraktionen aus J. D'Ans u. E. Lax, Taschenbuch f. Chemiker und Physiker, 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949, S. 1196.

tion sichergestellt ist¹²⁾ stützen. Tab. 3 zeigt dies für die Methylverbindungen beider Säuren.

Die Frequenzen wurden in ihrer Zuordnung beim Spektrum des Sulfonsäureesters in einigen Fällen spezifiziert (469 , 530 cm^{-1}). Die Valenzschwingungsfrequenzen der SO- und SC-Bindungen fallen in den Sulfonsäureestern entweder zusammen oder werden auf Grund von Resonanzabstoßung weit auseinander verschoben, so daß man sie nicht mehr als charakteristisch für die $R \cdot \text{SO}_2$ -Gruppen ansehen kann. Bei den Sulfonsäurechloriden hat die SC-Valenzschwingung eine Frequenzlage, die der von uns für die Thiosulfonsäureester gemessenen entspricht. Alle anderen Frequenzen kann man entsprechend ihrer Bindungsart äquivalent setzen.

IV. Die Substanzen⁸⁾

Die von uns untersuchten Alkanthiosulfonsäurealkylester ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SCH}_3$, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SCH}_3$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$) stellten wir sämtlich aus den entsprechenden Na-Alkanthiosulfonat-Monohydraten durch Umsetzung mit der äquivalenten Menge Methyljodid bzw. Äthylbromid in acetonischer Lösung her¹³⁾. Die dargestellten Ester sind wasserhelle, viskose Flüssigkeiten, die einen starken lauchartigen Geruch besitzen und unter Feuchtheitsausschluß bei Raumtemperatur nahezu unbegrenzt haltbar sind.

Tab. 4 zeigt physikalische Konstanten der vier untersuchten Ester im Vergleich mit Werten der Literatur.

¹²⁾ H. KRIEGSMANN, Dissertation, Dresden 1955.

¹³⁾ B. G. BOLDYREW, A. K. LITKOWETZ u. T. A. TROFIMOWA, Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **26**, 3360 (1956).

Dresden, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1960.