

Untersuchungen an Pyrosulfurylverbindungen. II¹⁾

Die Struktur des Pyroschwefelsäuredimethylesters und des Methanpyrosulfonsäuremethylesters

Von ARTHUR SIMON † und ALFRED PISCHTSCHAN

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Bildung, thermischer und hydrolytischer Zerfall des Pyroschwefelsäuredimethylesters und des bisher unbekanntenen Methanpyrosulfonsäuremethylesters werden diskutiert. Für beide Substanzen wird die symmetrische Molekülkonstitution entsprechend den bekannten Pyrosulfurylhalogeniden abgeleitet.

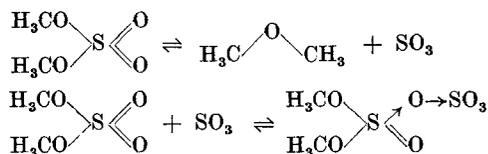
Summary

Formation, thermal and hydrolytical decomposition of the dimethylester of disulphuric acid and of the hitherto unknown methylester of methanedisulphonic acid are discussed. For both these esters a molecular constitution resembling the well-known one of the disulphuryl halides is shown to exist.

Theoretischer Teil

Pyroschwefelsäuredimethylester

MATSCHINSKAJA, BELOW und USOW²⁾ stellten in Dimethylsulfat eine Gleichgewichtsreaktion fest, die Anlaß zu weiterer Umsetzung geben sollte:

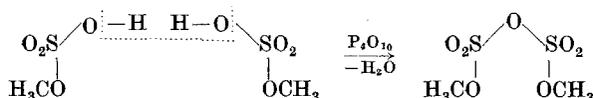


Der entstehende Stoff, Dimethylpyrosulfat, konnte bei 10 Torr unter teilweiser Zersetzung in die Ausgangskomponenten destilliert werden. Er raucht an der Luft infolge von SO₃-Abspaltung.

¹⁾ A. SIMON † u. A. PISCHTSCHAN, I. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **344**, 1 (1966).

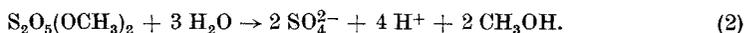
²⁾ I. W. MATSCHINSKAJA, W. N. BELOW u. I. A. USOW, Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17**, 2295 (1947).

Wir konnten Methylschwefelsäure mit Phosphorpentoxid in leicht exothermer Reaktion zu Pyroschwefelsäuredimethylester umsetzen:



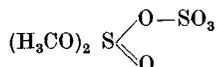
Dies gilt uns als eine Bestätigung der symmetrischen Form.

Schwieriger erwiesen sich die Hydrolyseversuche. Zunächst konnten wir zeigen, daß die vollständige Hydrolyse des Esters durch dreimaliges Abrauchen der Analysenlösung mit konzentrierter Salzsäure nach folgendem Schema verläuft:

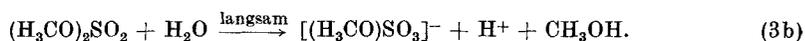
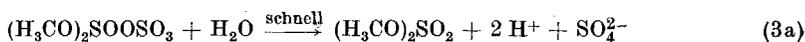


Dies darf als Beweis für die Reinheit der Substanz angesehen werden. In Eiswasser verläuft die Zersetzung sehr langsam. Wir fanden pro Mol $\text{S}_2\text{O}_5(\text{OCH}_3)_2$ 0,83 Mol SO_4^{2-} und 2,75 Mol H^+ , während die russischen Autoren 0,90 Mol SO_4^{2-} und 2,80 Mol H^+ finden.

Die Hydrolyse einer Molekel der Formel

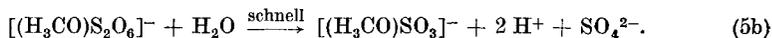
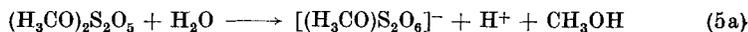
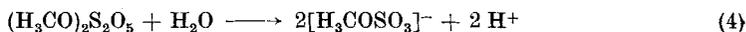


sollte folgendermaßen ablaufen:



Es sind also rasch ein Sulfat- und zwei H-Ionen zu erwarten und ein allmähliches Ansteigen auf drei H-Ionen.

Im Falle der symmetrischen Form kann die Hydrolyse verschiedenartig verlaufen, je nachdem der Angriff an der S—O—S- oder an der C—O—S-Bindung erfolgt. Damit ergeben sich folgende Reaktionsgleichungen:



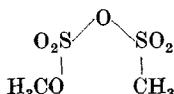
Da das Verhältnis H^+ zu SO_4^{2-} den Wert 3:1 nie unterschreitet, wie es nach (3a) und (3b) zu erwarten wäre, muß dieser Befund zugunsten der symmetrischen Form gedeutet werden.

Das experimentelle Material läßt sich aber auch nicht mit einem einheitlichen Verlauf der Reaktion, entsprechend den Gl. (4) oder (5), in Übereinstimmung bringen. Wir nehmen daher an, daß zwei Reaktionen gleichzeitig ablaufen, und zwar (5a, b) zu 83% und (4) zu 17%. Damit sprechen auch die Hydrolyseerscheinungen wie die spektroskopischen Befunde für die symmetrische Struktur des Esters.

besteht jedoch heute kein Zweifel mehr an der symmetrischen Konfiguration dieser Stoffe. Beim thermischen Zerfall müssen ebenfalls innermolekulare Umlagerungen stattfinden.

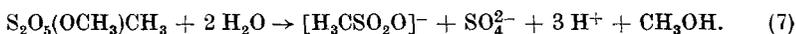
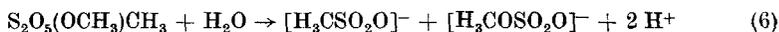
Methanpyrosulfonsäuremethylester

Läßt man Schwefeltrioxid auf Methansulfonsäuremethylester einwirken, entsteht in leicht exothermer Reaktion eine Verbindung, die sich im Vakuum unter geringer Zersetzung destillieren läßt. Sie gibt beim Stehen an der Luft langsam SO_3 ab. In ihrem Verhalten ähnelt sie weitgehend dem Pyroschwefelsäuredimethylester. Entsprechend der Darstellungsweise, den in der ersten Mitteilung beschriebenen Schwingungsspektren und den analytischen Daten erteilen wir der Substanz die Formel



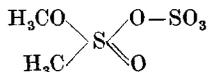
Die etwas größere Beständigkeit gegenüber Dimethylpyrosulfat ist zu erwarten, da nur noch eine zum Ausspalten vorbereitete SO_3 -Gruppe in der Molekel vorhanden ist.

Das Verhalten bei der Hydrolyse entspricht, nach den Erfahrungen am Dimethylpyrosulfat, der Erwartung. Es bestehen auch hier verschiedene Möglichkeiten der ersten Spaltung:



Die Methansulfonat-Ionen widerstehen auch dem Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure und sind nur durch oxydativen Aufschluß in Sulfat überzuführen. Raucht man die Substanz mit Salzsäure ab, so gilt die Gl. (7) für die Gesamtreaktion. Oxydativer Aufschluß muß zu zwei Sulfat-Ionen führen.

Bei Gültigkeit der Anschauung von MATSCHINSKAJA, BELOW und USOW über den Additionsmechanismus des SO_3 an Dimethylsulfat müßte die SO_3 -Anlagerung an Methansulfonsäuremethylester zum Molekülbau



führen. Dann müßte aber die hydrolytische Spaltung in weit überwiegendem Maße und relativ schnell Sulfat-Ionen ergeben, — in bezug auf die Endprodukte der Gl. (7) auf jeden Fall 100%. Gefunden wurden nur 23,2%.

Aus unseren im experimentellen Teil angegebenen Analysendaten leiten wir ab, daß der „symmetrisch“ gebaute Methanpyrosulfonsäuremethylester zu 77% unter Sprengung der SOS-Brücke (6) und zu 23% so zerfällt, daß die erste Spaltung an der $\text{S}-\text{O}-\text{CH}_3$ -Gruppierung erfolgt (7).

Experimenteller Teil¹⁴⁾

1. Darstellung der Substanzen

a) Methansulfonsäureanhydrid. Nach FIELD und SETTLAGE⁴⁾ aus Methansulfonsäure und P_4O_{10} . Durch Vakuumdestillation wurde vom Brei der Phosphorsäuren abgetrennt und redestilliert. Die Ausbeute konnte erhöht werden, indem die Reaktion in 1,2-Dichloräthan als Lösungsmittel durchgeführt wurde. Fp. 71 °C; Kp.₁ 98 °C; Ausbeute 70%.

b) Äthansulfonsäureanhydrid analog zur Methylverbindung. Fp. 20 °C; Kp.₁ 104 bis 105 °C; n_D^{25} 1,4482; Ausbeute 77%.

c) Pyroschwefelsäuredimethylester. Nach MATSCHINSKAJA, BELOW und Usow²⁾, Kp.₁ 80 °C; Ausbeute 80%, und analog der Darstellung von Alkansulfonsäureanhydriden nach FIELD und SETTLAGE⁴⁾: In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und P_4O_{10} -Röhrchen zum Feuchtigkeitsausschluß wurde bei minus 2–3 °C unter Rühren Methanol langsam zu Chlorsulfonsäure (Molverhältnis 1:1) zugetropft. Über das P_4O_{10} -Röhrchen wurde der freigesetzte Chlorwasserstoff laufend mit leichtem Unterdruck abgezogen. Nach Zugabe allen Methanols wurde 2 Stunden auf 30 °C erwärmt, um möglichst viel HCl zu entfernen. Danach wurde P_4O_{10} in leichtem Überschuß bei 20–25 °C langsam zugegeben. Eine geringe Temperaturerhöhung war dabei festzustellen. Über acht Stunden wurde intensiv gerührt, wobei das P_4O_{10} allmählich sirupös wurde. Nach Stehen über Nacht dekantierten wir die überstehende Flüssigkeit und rührten diese nochmals mehrere Stunden mit wenig Phosphorpentoxid. Nach erneutem Dekantieren wurde bei 1 Torr destilliert. Aus einer Ausgangsmenge von 140 ml konnten wir 125 ml Rohprodukt erhalten (Kp.₁ 68–80 °C.) Die Rektifizierung dieser Fraktion unter gleichen Bedingungen ergab etwa 100 ml vom Siedebereich 80–84 °C. Das RAMAN-Spektrum dieser farblosen Flüssigkeit war identisch mit dem des aus Dimethylsulfat und SO_3 erhaltenen Dimethylpyrosulfats. Die Ausbeute betrug etwa 10% in bezug auf die eingesetzte Chlorsulfonsäure.

Für spektroskopische und analytische Untersuchungen schlossen wir eine weitere Reinigung an: nach mehrstündigem Stehen unter äußerer Eiswasserkühlung kristallisierte die Hauptmenge der Substanz in Form großer kompakter Kristalle (Kantenlänge bis zu etwa 2 cm).

Die Kristalle wurden schnell in die Kugelapparatur (Abb. 1) (Kugel A) übergeführt. Bei Zimmertemperatur erfolgte allmähliches oberflächliches Abschmelzen. Die Schmelze floß mit der noch anhaftenden Mutterlauge in die Kugel B ab. Waren die Kristalle etwa zur Hälfte geschmolzen, bestand die Gewähr, daß sie keinerlei Mutterlauge mehr zurückhielten, — auch die jetzt anhaftende Flüssigkeit bestand nun aus geschmolzener reiner Substanz. Durch Drehen der Apparatur wurde die weiterhin anfallende Substanzschmelze über den Hals C in ein angestecktes Gefäß geleitet, welches z. B. eine RAMAN-Küvette oder ein Wäagegläschen war. Fp. 9–10 °C.

d) Methanpyrosulfonsäuremethylester: In einen 250-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und P_4O_{10} -Röhrchen wurden 75 g Methansulfonsäuremethylester eingebracht und

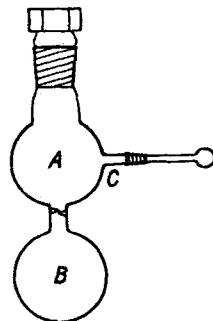


Abb. 1.
Apparatur zur Reinigung der Substanzen

¹⁴⁾ Ausführliche Darstellung in der Dissertation A. PISCHTSCHAN, Stuttgart 1963. Hier werden auch die Substanzen beschrieben, welche nur in der ersten Mitteilung diskutiert werden.

danach bei Zimmertemperatur langsam 55 g käufliches SO_3 eindestilliert (Molverhältnis 1:1). Nach einigen Stunden Rühren wurde das Reaktionsgemisch bei 1 Torr destilliert. Nach anfänglichem Schäumen (SO_3 setzte sich in den Kühlfallen ab) und einem Vorlauf von Methansulfonsäuremethylester gingen 40 ml einer fast farblosen Flüssigkeit zwischen 50 °C und 89 °C über (deutlicher Haltepunkt bei 86 °C). Diese Fraktion ergab nach Rektifikation 30 ml vom Siedebereich 83–86 °C (1 Torr). Ausbeute 32% der Theorie. Zu spektroskopischen und analytischen Untersuchungen wurde das beschriebene Reinigungsverfahren in der Kugelapparatur angewendet.

Farblose Flüssigkeit, die an der Luft leicht raucht. Fp. 12–13 °C; Kp.₁ 86 °C; n_{D}^{25} 1,4298; ρ^{20} 1,535 g/cm³.

Der Methansulfonsäuremethylester wurde aus Methansulfonsäurechlorid und methanolscher Natriummethylatlösung gewonnen¹⁵⁾.

2. Analysenverfahren

Nach Aufschmelzen der Substanzen in der Kugelapparatur und nach Sammeln in dem an den Hals C derselben angesetzten kleinen Schliffgefäß wurde letzteres gewogen. Mit einer Pipette wurde eine beliebige, für die Hydrolyse geeignete Menge (etwa 1–3 g) davon schnell und vollständig in etwa 100 ml mechanisch gerührtes Eiswasser (teilweise gefrorenes destilliertes Wasser) übergeführt. Durch Zurückwägen des Schliffgefäßes ließ sich das Gewicht der hydrolysierten Substanz ermitteln. Die Zersetzung bis zur völligen Auflösung der Substanzen dauerte bei 0 °C etwa drei Stunden. Danach wurde bei 20 °C auf 1000 ml aufgefüllt. Jeweils 50 oder 100 ml hiervon wurden mit 0,1-normaler Kalilauge gegen Methylorange titriert. Die Sulfatbestimmungen (gravimetrisch als Bariumsulfat) führten wir so durch, daß wir getrennt erfassen konnten:

a) den Sulfatgehalt, der sofort nach Beendigung der Hydrolyse in Eiswasser auftrat: die Hydrolysenlösung wurde nach Auffüllen auf 1000 ml bei Zimmertemperatur mit etwa 10% Überschuß an 0,1-normaler Bariumchloridlösung versetzt, stehengelassen und nach zwei Stunden kalt filtriert.

b) den Sulfatgehalt nach zehnstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad: das Bariumsulfat wurde in der Siedehitze gefällt und nach zwei Stunden heiß abfiltriert.

c) den Sulfatgehalt nach Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure: es wurde dreimal mit HCl abgeraucht, danach mit Wasser aufgenommen und wie üblich heiß gefällt.

d) den Gesamtschwefelgehalt nach Aufschluß mit Natriumperoxid nach WURZSCHMITT¹⁶⁾: die aus dem von der Kugelapparatur abgenommenen Schliffgefäß pipettierte Substanz wurde in kleine Polyäthylenfolientaschen eingewogen und in der Nickelbombe mit Na_2O_2 und einigen Tropfen Äthylenglykol aufgeschlossen. Nach Lösen in Wasser und Aufkochen wurde mit Salzsäure angesäuert und in der Siedehitze Bariumsulfat gefällt.

3. Analysenwerte

Die erhaltenen Ergebnisse sind nachfolgend tabellarisch zusammengestellt. Es bedeuten die Angaben in den Spalten:

EW:	Substanzeinwaage in g
X:	die Hydrolysenlösung wurde auf X ml aufgefüllt
Y:	von X wurden Y ml zur Einzelbestimmung verwendet
Z:	Bemerkung zur Durchführung der Einzelbestimmung

¹⁵⁾ A. SIMON u. H. KRIEGSMANN, Chem. Ber. **89**, 2378 (1956).

¹⁶⁾ B. WURZSCHMITT, Chem.-Ztg. **74**, 356 (1950).

V: Verbrauch an 0,1 n KOH (f = 1,000) in ml
BaSO₄: Auswaage an BaSO₄ in g
%: z. B. 93,4 (5) bedeutet, daß 93,4% der nach Gl. (5) berechneten theoretischen Menge gefunden wurden

	EW	X	Y	Z	V	BaSO ₄	%	
S ₂ O ₈ (OCH ₃) ₂	1,5557	1000	50	kalt oder	10,58		140,0 (4)	
			50	kurz aufge- kocht	10,60		93,4 (5)	
		1,3121	1000	50	kalt gefällt		0,0738	84,0 (5)
				50	kalt gefällt		0,0728	82,8 (5)
			50	mit HCl ab- geraucht		0,1759	100,0 (2)	
			50			0,1761	100,0 (2)	
	100		kalt oder	17,14		135 (4)		
	100		kurz aufge- kocht	17,23		90 (5)		
	S ₂ O ₈ (OCH ₃)CH ₃	3,0750	1000	100	kalt gefällt		0,0123	87,5 (2)
				100	kalt gefällt		0,1224	83,0 (5)
				100	10 Stunden		0,1387	82,3 (5)
				100	Wasserbad		0,1403	93,0 (5)
				100	mit HCl ab- geraucht		0,2968	94,8 (5)
				100			0,2967	100 (2)
10				kalt oder	3,43		105,8 (6)	
10				kurz aufge- kocht	3,44		70,9 (7)	
S ₂ O ₈ (CH ₃) ₂	0,0268	100	10	kalt gefällt		0,0090	23,8 (7)	
			10	kalt gefällt		0,0085	22,6 (7)	
			10	mit HCl ab- geraucht		0,0387	102,4 (7)	
			10			0,0374	99,2 (7)	
			10	Aufschluß mit Na ₂ O ₂		0,0671	102,0	
S ₂ O ₈ (C ₂ H ₅) ₂	0,8016	100	10	Aufschluß mit Na ₂ O ₂		0,0557	100,0	
			10	kalt oder	9,23		100,0	
S ₂ O ₈ (C ₂ H ₅) ₂	1,3770	1000	100	nach Kochen	9,23		100,0	
			100	kalt oder	13,64		100,2	
			100	nach Kochen	13,65		100,2	

Die hier vorgelegten Ergebnisse wurden als Teil der Dissertation des zweiten der Autoren am Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden erhalten. Herrn Professor Dr. J. GOUBEAU, Stuttgart, gebührt besonderer Dank für die tatkräftige Unterstützung bei der Wiederholung der Arbeit am Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

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

Stuttgart, Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Mai 1965.