

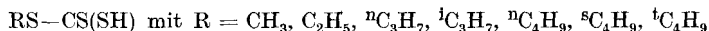
Über Chalkogenolate. 84 [1]

Untersuchungen über Halbester der Trithiokohlensäure 2. Darstellung und Eigenschaften von Alkylthioxanthogensäuren [1]

Von D. HÖRNER¹⁾ und G. GATTOW

Mainz, Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Durch Umsetzung der entsprechenden Thioxanthate mit verdünnter Salzsäure bei 0°C wurden die Alkylthioxanthogensäuren

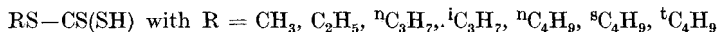


als rote Öle hergestellt und charakterisiert.

Die zugeordneten ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, Elektronenabsorptions- und Massenspektren werden mitgeteilt.

On Chalcogenolates. 84. Studies on Hemiesters of Trithiocarbonic Acid. 2. Preparation and Properties of Alkyl Thioxanthic Acids

Abstract. Red oily alkyl thioxanthic acids



have been prepared by reaction of the corresponding alkyl thioxanthate with dilute hydrochloric acid at 0°C.

The ¹H- n.m.r. and ¹³C- n.m.r. spectra, electron absorption spectra, and mass spectra have been assigned.

Während die Trithiokohlensäure $\text{SC}(\text{SH})_2$ ausführlich untersucht worden ist²⁾, ist über die Halbester dieser Säure, den Thioxanthogensäuren $\text{RS}-\text{CS}(\text{SH})$, relativ wenig bekannt²⁾. Im Zusammenhang mit unseren systematischen Untersuchungen über Chalkogenokohlensäuren haben wir uns mit dieser Verbindungs-klasse befaßt.

Über die Darstellung sowie über einige Eigenschaften von Thioxanthogensäuren $\text{RS}-\text{CS}(\text{SH})$ liegen Angaben in der Literatur vor²⁾: $\text{R} = \text{CH}_3$ [4], C_2H_5 [4–7], ${}^n\text{C}_4\text{H}_9$ [8], $4\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ [6] und $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NY}_2$ mit $\text{Y} = \text{H}, \text{CH}_3$ [9]. Im Gegensatz dazu wurde kürzlich behauptet, daß Thioxanthogensäuren in Substanz nicht isoliert werden könnten [10].

¹⁾ Teil der Dissertation [2].

²⁾ Vgl. den Übersichtsartikel [3].

I. Darstellung von Alkylthioxanthogensäuren

Die Alkylthioxanthogensäuren $RS-CS(SH)$ mit $R = CH_3$, C_2H_5 , nC_3H_7 , iC_3H_7 , nC_4H_9 , sC_4H_9 , tC_4H_9 wurden in Anlehnung an die Vorschrift zur Darstellung der Trithiokohlensäure [11] durch Umsetzung der entsprechenden Thioxanthate, deren Darstellungen wir früher beschrieben haben [1], mit Salzsäure bei $0^\circ C$ hergestellt.

Arbeitsvorschrift. 100 ml rauchende Salzsäure werden auf das Dreifache mit Wasser verdünnt und auf $0^\circ C$ abgekühlt. In kleinen Anteilen fügt man 0,1 Mol Thioxanthat unter kräftigem Rühren hinzu und überschichtet die wäßrige Phase mit kaltem Diäthyläther, um so die gebildete Thioxanthogensäure aus der salzsauren Lösung extraktiv zu entfernen. Im Scheidetrichter werden beide Phasen voneinander getrennt. Die wäßrige, meist gelb gefärbte Phase wird mit Eiswasser verdünnt und mit Diäthyläther mehrfach extrahiert. Die vereinten ätherischen Lösungen werden über $CaCl_2$ in der Kälte getrocknet und bei 0 bis $+15^\circ C$ zunächst mit Unterstützung einer Wasserstrahlpumpe und anschließend noch kurzzeitig mit Hilfe einer Ölpumpe vom Diäthyläther befreit. Die als dunkelrote Öle anfallenden Thioxanthogensäuren werden bei $-78^\circ C$ aufbewahrt. Ausbeute: etwa 60–70% der Theorie, bezogen auf die eingesetzte Menge an Thioxanthat.

Analysen. Die Gehalte an S wurden nach einem Na_2O_2 -Aufschluß in der WURZSCHMITT-Bombe [12], wobei die Substanzen in dünnwandigen Glasgefäßen eingeschmolzen waren³⁾, gravimetrisch als $BaSO_4$ bestimmt. Die Bestimmung der C- und H-Gehalte erfolgte nach den üblichen Methoden der organischen Chemie. Die ermittelten Analysenwerte sind Tab. 1 zu entnehmen.

Tabelle 1 Analysenwerte der hergestellten Alkylthioxanthogensäuren $RS-CS(SH)$

R	% S exp.	ber.	% C exp.	ber.	% H exp.	ber.
CH_3	76,3	77,4	19,23	19,33	3,29	3,25
C_2H_5	68,7	69,6	26,09	26,06	4,54	4,37
nC_3H_7	62,0	63,2	31,51	31,60	5,31	5,30
iC_3H_7	62,5	63,2	31,36	31,60	5,34	5,30
nC_4H_9	56,9	57,8	36,66	36,10	5,92	6,06
sC_4H_9	57,3	57,8	37,03	36,10	5,97	6,06
tC_4H_9	57,5	57,8	36,20	36,10	5,97	6,06

II. Eigenschaften der Alkylthioxanthogensäuren

Die dargestellten Alkylthioxanthogensäuren sind dunkelrote, ölige Flüssigkeiten von widerwärtigem Geruch, die bereits bei Zimmertemperatur irreversibel in die entsprechenden Alkanthiole und Kohlenstoffdisulfid zerfallen. Sie sind in vielen organischen Lösungsmitteln löslich. In CCl_4 gelöste Äthylthioxanthogensäure zersetzt sich bei $37^\circ C$ mit einer Halbwertszeit von etwa 8 h; vgl. [6]. In Laugen lösen sie sich unter Bildung von $[S_2C-SR]^-$ -Ionen. Die Schmelzbereiche der Alkylthioxanthogensäuren sowie die Brechungsindices sind in Verbindung mit den Werten für die Trithiokohlensäure [11] in Tab. 2 wiedergegeben.

³⁾ Nähere Einzelheiten s. bei [2].

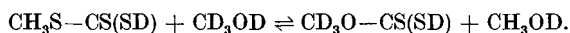
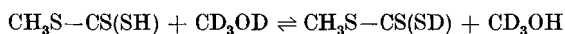
Tabelle 2 Schmelzbereiche und Brechungsindices von Alkylthioxanthogensäuren RS-CS(SH) im Vergleich zur Trithiokohlensäure

R	Schmelzbereich [°C]	Brechungsindex n_D^{25}
H [11]	$-26,9 \pm 0,2$	1,820
CH ₃	- 90 bis - 95	1,72
C ₂ H ₅	-105 bis -110	1,660
ⁿ C ₃ H ₇	-110 bis -115	1,615
ⁱ C ₃ H ₇	-105 bis -110	1,608
ⁿ C ₄ H ₉	-105 bis -110	1,580
^s C ₄ H ₉	-100 bis -105	1,579
^t C ₄ H ₉	- 90 bis - 95	1,576

Die Schmelzbereiche der Alkylthioxanthogensäuren RS-CS(SH) verschieben sich von R = H bis ⁿC₃H₇ zu tieferen Temperaturen hin und steigen bei R = ⁿC₄H₉ wieder an. Die Brechungsindices werden erwartungsgemäß mit größer werdendem Rest R kleiner.

Die Thioxanthogensäuren sind aggressive Substanzen, die auch mit relativ edlen Metallen, z. B. Pb, Cu, Hg, primär zu den entsprechenden Thioxanthaten reagieren.

In CCl₄ gelöste Methylthioxanthogensäure setzt sich mit Deuteromethanol-d₄ in folgenden Teilschritten, die zeitlich nacheinander bis zur Gleichgewichtseinstellung erfolgen, um, wie mittels ¹H-NMR-Spektren nachgewiesen werden konnte³⁾:



1. Massenspektren

In den Massenspektren (Elektronenstoß, 70 eV, 22°C, Temperatur der Ionenquelle: 190°C) der Alkylthioxanthogensäuren tritt als Basispeak CS₂⁺ (m/e = 76) mit der entsprechenden Isotopenverteilung auf; der Peak des entsprechenden Molekülions wird nur in den seltensten Fällen beobachtet. Die in den Spektren auftretenden Bruchstücke und deren relative Häufigkeiten sind in Verbindung mit den Daten für die Trithiokohlensäure in Tab. 3 wiedergegeben (nur Isotop ³²S aufgeführt!).

Aus den in Tab. 3 angegebenen Fragmentationen läßt sich für die Bildung der ersten Generation von Molekülionen aus den Thioxanthogensäuren nachstehendes Zerfallsschema aufstellen³⁾; die primär entstandenen Fragmente sind Tab. 4 zu entnehmen.

Tabelle 3 Massenspektren^{a)} von Alkylthioxanthogensäuren RS—CS(SH) und von Trithiokohlensäure

Fragment \ R=	H m/e	rel. Häuf. [%]	CH ₃ m/e	rel. Häuf. [%]	C ₂ H ₅ m/e	rel. Häuf. [%]
M ⁺	110	0,1	—	—	—	—
M ⁺ —SH	—	—	91	0,9	105	2,5
M ⁺ —CS	—	—	80	?b)	94	3,3
M ⁺ —Olefin (R > CH ₃)	—	—	—	—	110	0,8
M ⁺ —RSH	76	100,0	76	100,0	76	100,0
M ⁺ —RSSH	44	8,7	44	42,5	44	19,4
RSC ⁺	45	2,6	59	3,9	—	—
RSH ⁺	34	14,9	48	72,2	62	18,3
RSH ⁺ —H	33	5,0	47	88,9	61	4,1
RSH ⁺ —CH ₃	—	—	—	—	47	14,4
RSH ⁺ —C ₂ H ₅	—	—	—	—	—	—
RSH ⁺ —C ₃ H ₇	—	—	—	—	—	—
RSH ⁺ —CH ₃ , —H ₂ S	}	—	—	—	—	—
R ⁺ —CH ₃ , —2 H		—	—	—	—	—
RSSH ⁺ —Olefin	—	—	—	—	66	2,0
CH ₃ SH ⁺ —H	—	—	46	13,2	46	3,3
CH ₃ SH ⁺ —2 H	—	—	45	40,2	45	4,5
R ⁺	—	—	—	—	29	25,3
R ⁺ —H	—	—	—	—	—	—
R ⁺ —2 H	—	—	—	—	27	18,8
R ⁺ —4 H	—	—	—	—	—	—
R ⁺ —CH ₃	—	—	—	—	—	—
R ⁺ —CH ₃ , —4 H	—	—	—	—	—	—
R ⁺ —C ₂ H ₅	—	—	—	—	—	—
R ⁺ —C ₂ H ₅ , —2 H	—	—	—	—	—	—

a) Für die S-haltigen Bruchstücke sind nur die Massen für das Isotop ³²S aufgeführt. Nicht angegeben sind doppeltonisierte Fragmente (z. B. CS₂²⁺) sowie die üblichen Bruchstücke (z. B. S₂⁺, H₂S⁺ usw.)

b) Auftreten nicht sicher

c) Summe aus RSH und CS₂, da beide nahezu gleiche Molmasse besitzen

Tabelle 4 Erste Generation des Zerfalls von Alkylthioxanthogensäuren RS—CS(SH) (Fragmentionen in % rel. Häufigkeit)

Zerfall: Fragmentation:	M ⁺ —CS ₂ RSH ⁺	M ⁺ —SH RSCS ⁺	M ⁺ —CS RSSH ⁺	M ⁺ —Olefin HS—CS(SH) ⁺
R = CH ₃	72,2	0,9	b)	—c)
C ₂ H ₅	18,3	2,5	3,3	0,8
nC ₃ H ₇	100,0a)	0,3	0,4	0,3
iC ₃ H ₇	100,0a)	0,3	0,7	0,5
nC ₄ H ₉	15,9	0,7	1,6	0,8
² C ₄ H ₉	16,6	0,6	0,8	1,2
³ C ₄ H ₉	61,7	1,2	—	2,8

a) Summe aus RSH und CS₂, da beide gleiche Molmasse besitzen

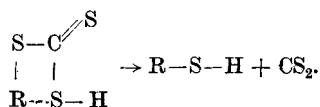
b) Auftreten nicht sicher

c) Auftreten nicht möglich (s. Text)

1. Der wesentliche Zerfall der Alkylthioxanthogensäuren erfolgt unter Bildung von Alkanthiol und Kohlenstoffdisulfid. Eine derartige Fragmentierungsreaktion läßt sich, ähnlich wie sie HOLM und JENSEN [13] für die S-(Alkoxythiocarbonyl)-

$^n\text{C}_3\text{H}_7$		$^i\text{C}_3\text{H}_7$		$^n\text{C}_4\text{H}_9$		$^s\text{C}_4\text{H}_9$		$^t\text{C}_4\text{H}_9$	
m/e	rel. Häuf. [%]	m/e	rel. Häuf. [%]	m/e	rel. Häuf. [%]	m/e	rel. Häuf. [%]	m/e	rel. Häuf. [%]
—	—	152	0,5	—	—	—	—	—	—
119	0,3	119	0,3	133	0,7	133	0,6	133	1,2
108	0,4	108	0,7	122	1,6	122	0,8	—	—
110	0,3	110	0,5	110	0,8	110	1,2	110	2,8
76	100,0c)	76	100,0c)	76	100,0	76	100,0	76	100,0
44	9,6	44	10,5	44	16,2	44	16,2	44	18,7
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
76	100,0c)	76	100,0c)	90	15,9	90	16,6	90	61,7
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
61	2,3	61	8,4	—	—	75	1,2	75	27,1
47	20,8	47	2,2	61	5,4	61	19,5	—	—
—	—	—	—	47	11,9	47	5,7	47	14,6
—	—	27	15,7	41	41,8	41	35,6	41	85,4
66	0,4	66	0,7	66	0,2	66	0,3	—	—
46	5,3	46	0,6	46	2,9	46	1,8	46	2,2
45	5,4	45	2,3	45	4,0	45	3,8	45	7,5
43	19,5	43	28,3	57	15,1	57	28,5	57	72,9
42	19,3	42	15,9	56	39,8	56	14,0	56	26,0
41	15,1	41	23,6	55	6,7	55	6,3	55	20,6
39	4,4	39	8,4	—	—	—	—	—	—
29	15,4	—	—	43	7,6	43	3,9	—	—
—	—	—	—	39	7,8	39	9,7	39	46,7
—	—	—	—	29	17,3	29	27,3	29	57,9
—	—	—	—	27	16,4	27	15,8	27	28,4

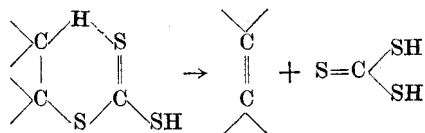
thiohydroxylamine vorschlagen, durch einen viergliedrigen Übergangszustand wiedergeben:



2. Aus den Thioxanthogensäuren entsteht unter Abspaltung von SH ein Molekül der Form RSCS.

3. Es erfolgt eine Abgabe von CS, was zur Bildung von RSSH führt.

4. Für $\text{R} > \text{CH}_3$ findet eine McLAFFERTY-Umlagerung [14] statt. Nach Ausbildung eines sechsgliedrigen Übergangszustandes erfolgt Spaltung in das entsprechende Olefin und Trithiokohlensäure:



Die so primär gebildeten Zerfallsprodukte CS_2 , RSH , RSSH , RSCS , $\text{SC}(\text{SH})_2$ und Olefin zerfallen dann weiter in bekannter Weise³⁾ (s. Tab. 3).

2. Kernresonanzspektren

In den ^1H -NMR-Spektren der in CCl_4 gelösten Alkylthioxanthogensäuren (5 Mol-%) treten Signale auf, deren Verschiebungen gegen TMS als Funktion der Stellung des C-Atoms in Tab. 5 wiedergegeben sind. Die integrierten Intensitäten und Multiplizitäten entsprechen der Theorie. Zum Vergleich ist der δ_{H} -Wert der Trithiokohlensäure, der noch nicht bekannt war und der eine extreme Verschiebung zu niedrigem Feld aufweist³⁾, in Tab. 5 mit aufgeführt.

Tabelle 5 ^1H -NMR-Spektren^{a)} von Alkylthioxanthogensäuren RS-CS(SH) im Vergleich zur Trithiokohlensäure (60 MHz; chemische Verschiebungen δ_{H} in ppm gemessen in CCl_4 als Lösungsmittel^{b)} gegen TMS bei 37°C)

R	$\delta_{\text{C}}-\gamma\text{C}-\beta\text{C}-\alpha\text{C}-\text{S-CS(SH)}$ $\delta_{\text{H}}(\text{S})$	$\delta_{\text{H}}(^{\alpha}\text{C})$	$\delta_{\text{H}}(^{\beta}\text{C})$	$\delta_{\text{H}}(^{\gamma}\text{C})$	$\delta_{\text{H}}(^{\delta}\text{C})$
H	7,00 si	—	—	—	—
CH_3	6,22 si	2,72 si	—	—	—
C_2H_5	6,20 si	3,23 qu	1,38 tr	—	—
$^n\text{C}_3\text{H}_7$	6,17 si	3,28 tr	1,75 se	0,98 tr	—
$^i\text{C}_3\text{H}_7$	6,12 si	3,97 pe ^{b)}	1,43 du	—	—
$^n\text{C}_4\text{H}_9$	6,20 si	3,32 tr	1,62 mu ^{c)}	1,62 mu ^{c)}	0,93 tr
$^s\text{C}_4\text{H}_9$	6,20 si	3,83 se	CH_2 : 1,68 pe CH_3 : 1,43 du	1,07 tr	—
$^t\text{C}_4\text{H}_9$	5,93 si	—	1,52 du ^{b)}	—	—

^{a)} Es bedeuten: si = Singulett, du = Dublett, tr = Triplett, qu = Quadruplett, pe = Pentett, se = Sextett, mu = Multiplett

^{b)} Nähere Einzelheiten s. Text

^{c)} β - und γ -ständige Methylengruppen nicht unterscheidbar

Bei der Alkylthioxanthogensäure RS-CS(SH) mit $\text{R} = ^i\text{C}_3\text{H}_7$ erscheint für $\delta_{\text{H}}(^{\alpha}\text{C})$ ein Pentett, während ein Heptett zu erwarten ist. Die Intensitäten der Heptettlinien verhalten sich wie 1:6:15:20:15:6:1, so daß die schwachen äußeren Signale nicht immer zu erkennen sind. — Für $\text{R} = ^t\text{C}_4\text{H}_9$ sollte für das Signal $\delta_{\text{H}}(^{\beta}\text{C})$ ein Singulett zu erwarten sein, während ein Dublett mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1 beobachtet wird. Eine derartige Aufspaltung läßt sich mit einer gehinderten Rotation der t-Butylgruppe um die $^{\alpha}\text{C}-\text{S}$ -Bindung erklären; vgl. dazu [15]. Die Koaleszenztemperatur durch Temperaturerhöhung zu ermitteln, schlug wegen der thermischen Instabilität der Säure fehl. Außerdem unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen von t-Butylthioxanthogensäure und dem Zersetzungsprodukt t-Butanthiol bezüglich der C—H-Protonen nur um etwa 0,2 ppm.

Die chemischen Verschiebungen δ_{H} der Protonen am $^{\alpha}\text{C}$ -Atom der Alkylthioxanthogensäuren lassen sich mit den TAFT-Konstanten σ^* [16], die ein Maß für die Größe und das Vorzeichen des induktiven Effektes der Substituenten in gesättigten Verbindungen sind, korrelieren³⁾. In der Reihe $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $^n\text{C}_3\text{H}_7$, $^n\text{C}_4\text{H}_9$ gilt für den Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung (in ppm) und den TAFT-Konstanten σ^* (Werte nach [16]) die nahezu lineare Beziehung $\delta_{\text{H}}(^{\alpha}\text{C}) = 3,21 - 0,981 \cdot \sigma^*$.

Die chemischen Verschiebungen der am $^{\circ}\text{C}$ -Atom ständigen Protonen ${}_x\delta_{\text{H}}(^{\circ}\text{C})$ einer unbekannten Alkylthioxanthogensäure lassen sich aus den Werten $\delta_{\text{H}}(^{\circ}\text{C})$ der bekannten Säure und den TaFT-Konstanten σ^* bzw. ${}_x\sigma^*$ der bekannten bzw. unbekannten am $^{\circ}\text{C}$ -Atom gebundenen Reste mit Hilfe der Gleichung

$${}_x\delta_{\text{H}}(^{\circ}\text{C}) = \delta_{\text{H}}(^{\circ}\text{C}) - 0,939 ({}_x\sigma^* - \sigma^*)$$

berechnen.

Auffallend ist die von der Theorie her nicht erwartete negative Steigung der Geraden, die sich jedoch erklären läßt³⁾: Bei den Alkylthioxanthogensäuren macht sich der direkte elektrostatische Effekt des Bindungsdipols C—S einerseits und die starke Polarisierbarkeit der Alkylreste so stark bemerkbar, daß sie den von den einzelnen Gruppen beigesteuerten +I-Effekt im engeren Sinne überkompensieren, woraus eine negative Steigung resultiert.

^{13}C -NMR-Spektren wurden lediglich von der Methylthioxanthogensäure angefertigt. Die in Deuterochloroform gelöste Säure $\text{CH}_3\text{S—CS}(\text{SH})$ zeigt bei 22°C zwei Singulets mit chemischen Verschiebungen (gegen TMS), die wie folgt zugeordnet werden können: $\delta (^{13}\text{CS}_2) = 218,2 \text{ ppm}$ und $\delta (^{13}\text{CH}_3\text{S}) = 22,7 \text{ ppm}$. Da die Dauer für die Aufnahme eines Spektrums (PFT-Methode, 20 900 Durchgänge) etwa 4 h betrug, beobachtet man noch jeweils Singulets der Zersetzungsprodukte CS_2 mit $\delta (^{13}\text{C}) = 192,5 \text{ ppm}$ ($192,8 \text{ ppm}$ nach [17]) und CH_3SH mit $\delta (^{13}\text{C}) = 21,5 \text{ ppm}$.

Zum Vergleich seien die chemischen Verschiebungen in den ^{13}C -NMR-Spektren von ähnlichen Verbindungen aufgeführt: CH_3SSCH_3 [18] mit $\delta (^{13}\text{C}) = 21,7 \text{ ppm}$, Dimethylester der Tetrathiooxalsäure [19] mit $\delta (^{13}\text{CH}_3\text{S}) = 21,6 \text{ ppm}$ und $\delta (^{13}\text{—CS}_2) = 227,4 \text{ ppm}$ (Quadruplett).

3. Elektronenabsorptionsspektren

Nach Angaben in der Literatur [6] zeigen ätherische Lösungen der Äthylthioxanthogensäure Absorptionen bei 448 und 295 nm, die $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden²⁾. Eine Zuordnung der Absorptionsspektren von in verschiedenen Lösungsmitteln gelösten Alkylthioxanthogenen ist kürzlich erfolgt [1].

Die Elektronenabsorptionsspektren der in iso-Octan gelösten Alkylthioxanthogensäuren zeigen im Bereich von 180—700 nm Absorptionen, deren Maxima, molare Extinktionskoeffizienten und Zuordnungen in Tab. 6 wiedergegeben sind.

Zur Zuordnung wurde der Gang der einzelnen Banden in verschiedenen polaren Lösungsmitteln am Beispiel der n-Butylthioxanthogensäure untersucht:

Lösungsmittel	λ_{max} [nm]				
iso-Octan	449	309	283	244	214
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	450	302	289	245	
		\diagdown	\diagup		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	451			246	

Tabelle 6 Absorptionsmaxima $\lambda_{\max}$ (in nm) und molare Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\max}$ (in $l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) von in iso-Octan gelösten Alkylthioxanthogensäuren RS-CS(SH)

R	Übergang ^{a)} ${}^1\text{ns} \rightarrow {}^3\pi^*$		${}^1\text{ns} \rightarrow {}^1\pi^*$		${}^1\pi \rightarrow {}^1\pi^*$		$\sigma \rightarrow {}^1\pi^*$	
	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
CH ₃	447	$3,0 \cdot 10^1$	306	$7,1 \cdot 10^3$	283	$7,5 \cdot 10^3$	247 214	$1,4 \cdot 10^3$ $7,2 \cdot 10^3$
C ₂ H ₅	450	$3,0 \cdot 10^1$	309	$8,3 \cdot 10^3$	283	$9,4 \cdot 10^3$	243 209	$2,0 \cdot 10^3$ $2,5 \cdot 10^4$
nC ₃ H ₇	450	$3,0 \cdot 10^1$	307	$9,5 \cdot 10^3$	282	$1,0 \cdot 10^4$	243 207	$1,3 \cdot 10^3$ $1,5 \cdot 10^4$
iC ₃ H ₇	450	$3,0 \cdot 10^1$	310	$6,9 \cdot 10^3$	284	$7,8 \cdot 10^3$	245 208	$1,3 \cdot 10^3$ $7,6 \cdot 10^3$
nC ₄ H ₉	449	$3,0 \cdot 10^1$	309	$8,6 \cdot 10^3$	283	$9,7 \cdot 10^3$	244 214 198	$1,3 \cdot 10^3$ $2,3 \cdot 10^3$ $8,5 \cdot 10^{3b)}$
sC ₄ H ₉	451	$3,0 \cdot 10^1$	311	$8,2 \cdot 10^3$	283	$8,8 \cdot 10^3$	245 216 198	$1,3 \cdot 10^3$ $2,3 \cdot 10^3$ $8,1 \cdot 10^{3b)}$
tC ₄ H ₉	462	$3,0 \cdot 10^1$	309	$7,6 \cdot 10^3$	289	$8,3 \cdot 10^3$	214 198	$4,2 \cdot 10^3$ $8,3 \cdot 10^{3b)}$

a) Es bedeuten: Index S = Orbital eines Schwefelatoms; 1 = Singulett, 3 = Triplett.

b) Wegen der Eigenabsorption des Lösungsmittels kann es sich hierbei um die Andeutung eines neuen Bandenzuges (z.B. ${}^1\text{ns} \rightarrow \sigma^*$ -Übergang) handeln.

Es läßt sich erkennen, daß mitzunehmender Polarität des Lösungsmittels die zwei Banden bei 309 und 283 nm beim Übergang von iso-Octan zu Äthanol zu einer einzigen Bande bei 297 nm zusammenfallen. Aus diesem Gang der Verschiebung wird die Bande bei 283 nm als ${}^1\pi \rightarrow {}^1\pi^*$ -Übergang gedeutet, während die Bande bei 309 nm einem ${}^1\text{ns} \rightarrow {}^1\pi^*$ -Anregungszustand zugeordnet wird. Die anderen Übergänge entsprechen lage- und intensitätsmäßig denen der Salze [1] und werden auch so gedeutet.

Bei den Absorptionen im Bereich um 450 nm handelt es sich um einen verbotenen Übergang: Aus den Extinktionskoeffizienten und Halbwertsbreiten der Banden läßt sich nach [20] die Oszillationsstärke f zu $3 \cdot 10^{-4} \leq f \leq 4 \cdot 10^{-4}$ abschätzen³⁾. Für erlaubte Übergänge liegt f in der Größenordnung von 1.

Über die Schwingungsspektren der Alkylthioxanthogensäuren und über Wasserstoffbrücken in den freien Säuren soll gesondert berichtet werden [21].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie gilt unser Dank für die Unterstützung unserer Arbeit.

Literatur

- [1] 83. bzw. 1. Mitteilung: D. HÖRNER u. G. GATTOW, Z. anorg. allg. Chem. **440**, 246 (1978).
- [2] D. HÖRNER, Dissertation, Mainz 1977.
- [3] G. GATTOW u. W. BEHRENDT in A. SENNING (Herausgeber), Topics in Sulfur Chemistry, Vol. 2, Thieme-Verlag, Stuttgart 1977.
- [4] P. A. TICE u. D. B. POWELL, Spectrochim. Acta **21**, 835 (1965).
- [5] B. HOLMBERG, J. prakt. Chem. [2] **73**, 239 (1906).
- [6] H. VON HALBAN, A. MACKERT u. W. OTT, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **29**, 445 (1923).

- [7] A. HANTZSCH u. W. BUCERIUS, Ber. Deut. Chem. Ges. **59**, 793 (1926).
- [8] E. MYLIUS, Ber. Deut. Chem. Ges. **6**, 312 (1873).
- [9] F. V. MORRISS, J. J. DOWNS, B. A. SCHUTZ u. A. F. FERRIS, J. Pharmac. Sci. **52**, 409 (1963).
- [10] A. H. EWALD u. E. SINN, Austr. J. Chem. **21**, 927 (1968).
- [11] G. GATTOW u. B. KREBS, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 143 (1963).
- [12] B. WURZSCHMITT, Mikrochemie **36/37**, 769 (1951).
- [13] A. HOLM u. G. M. JENSEN, Acta Chem. Scand. **26**, 205 (1972).
- [14] Vgl. den Übersichtsartikel: D. G. I. KINGSTON, J. T. BURSEY u. M. M. BURSEY, Chem. Rev. **74**, 215 (1974).
- [15] H. KESSLER, Angew. Chem. **82**, 237 (1970).
- [16] R. W. TAFT, Steric Effects in Organic Chemistry, J. Wiley, New York, u. Chapman and Hall, London 1956.
- [17] G. C. LEVY u. J. D. CARGIOLI, J. Magn. Res. **6**, 143 (1972).
- [18] C. NAGATA, J. SATTO u. S. TANAKA, Bunseki Kagaku **26**, 64 (1977).
- [19] T. KISSEL, R. MATUSCH u. K. HARTKE, Z. Chem. **16**, 318 (1976).
- [20] H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1970.
- [21] D. HÖRNER u. G. GATTOW, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1977.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. G. GATTOW und Dr. D. HÖRNER, Inst. f. Anorg. Chemie u. Analyt. Chemie d. Univ., Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz