

Markus Behnke: 1-Oxadisulfan in der Gasphase - Entwicklung von Synthesen und Nachweismethoden. 2001

Die Vakuumpyrolyse von Di-tert-butylsulfoxid bei einer Temperatur von 500°C in einem beheizten Quarzrohr liefert die O- und S-protonierte Form der tert-Butylsulfensäure unter Abspaltung von 2-Methylpropen. Bei höheren Temperaturen (1100°C) wird ein zweites Äquivalent 2-Methylpropen eliminiert, was zur Bildung von HSOH führt. Die Produkte wurden IR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen. Mit Hilfe von Dichtefunktional-Rechnungen (B3LYP) werden die relativen Energien der interessierenden Moleküle berechnet und in Verbindung mit den entsprechenden Normalschwingungsanalysen die beobachteten IR-Banden zugeordnet. Die Wiederholung der Thermolyse mit einer selbst entwickelten Vakuumpyrolyseapparatur, in der eine heiße Glühwendel Verwendung findet, führt zu den gleichen Produkten. Im Gegensatz dazu zeigt der Precursor Divinylsulfoxid in den beiden Apparaturen unterschiedliches Verhalten. Während bei der Thermolyse an der heißen Glühwendel ausschließlich das Reduktionsprodukt Divinylsulfid entsteht, bildet sich bei der Pyrolyse im Quarzrohr bei 800°C eine 1:1 Mischung von Ethanthial-S-oxid und Vinylsulfensäure, wobei Acetylen abgespalten wird. Die Existenz dieser Sulfensäure bei hohen Temperaturen widerspricht den Ergebnissen bisheriger Veröffentlichungen. Sie kann aber durch die IR-spektroskopischen Untersuchungen dieser Arbeit zweifelsfrei nachgewiesen werden. Das Ethanthial-S-oxid sollte den theoretischen Berechnungen zu Folge stabiler sein, als die Vinylsulfensäure, so dass für die Reaktion eine kinetische Kontrolle angenommen werden muss. Bei einer Erhöhung der Temperatur wird aus der Vinylsulfensäure kein 1-Oxadisulfan gebildet. Eine andere Möglichkeit zur Darstellung von HSOH in der Gasphase eröffnet die Radiofrequenzentladung von H₂S und H₂O. In diesem Fall kann HSOH massenspektrometrisch detektiert werden. Dank einer speziell für den Radiofrequenzgenerator entwickelten Abschirmung gelingt zum ersten Mal die Aufnahme von Rotationsspektren des Trisulfans im Radiofrequenzplasma. Diese Apparatur wird auch erfolgreich bei der Darstellung und dem Nachweis der präparativ sehr schwer zugänglichen deuterierten Form eingesetzt.

Flash vacuum pyrolysis of di-tert-butylsulfoxide at a temperature of 500°C in a quartz tube leads to the O- and S-protonated form of tert-butylsulfenic acid and 2-methylpropene as a byproduct. At higher temperatures (1100°C) the elimination of a second mole 2-methylpropene can be observed, inducing the formation of HSOH. The determination of the products is carried out by IR spectroscopy and mass spectrometry. The assignment of the experimentally determined wavenumbers is supported by theoretical values obtained by density functional theory (B3LYP), which also allows the calculation of the relative energies of the species. The repetition of thermolysis in a selfmade pyrolysis unit containing a glowing filament provides similar results. In contrast divinylsulfoxide as precursor shows a different behaviour in both apparatuses. Whereas thermolysis at the glowing filament only yields the product of the reduction (divinylsulfide), pyrolysis at 800°C in the quartz tube leads to the loss of acetylene and gives rise to a 1:1 mixture of ethanthial-S-oxid and vinylsulfenic acid. The existence of this sulfenic acid at this high temperature is contrarily to recent publications. Nevertheless IR spectroscopic investigation of the current work proves its occurrence without any doubt. According to the result of the DFT-calculation ethanthial-S-oxid should be more stable than vinylsulfenic acid. Thus, a kinetic control of the reaction must be taken into account. Increasing the temperature no further decomposition of vinylsulfenic acid to 1-oxadisulfane takes place. Another possibility to generate HSOH in the gas phase results from the radio frequency discharge of a mixture of H₂S and H₂O. In this case HSOH can be detected by mass spectrometry. Due to a shielding, especially developed for a radio frequency generator, rotational spectra of trisulfane could be detected for the first time in a discharge plasma. This equipment is also successful in the generation and detection of the deuterated species, which are hardly available by common preparative methods.